

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

LUCIJA SLUNJSKI

**METODOLOGIJA UZORKOVANJA POVRŠINSKIH I
PODZEMNIH VODA**

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

**METODOLOGIJA UZORKOVANJA POVRŠINSKIH I
PODZEMNIH VODA**

KANDIDAT:

LUCIJA SLUNJSKI

MENTOR:

doc.dr.sc. ANITA PTIČEK SIROČIĆ

NEPOSREDNI VODITELJ:

dr. sc. DRAGANA DOGANČIĆ

VARAŽDIN, 2018.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

Metodologija uzorkovanja površinskih i podzemnih voda

(naslov završnog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc.dr.sc. Anite Ptiček Siročić**. Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 05.09.2018.

Lucija Slunjski

(Ime i prezime)

10080216863

(OIB)

Lucija Slunjski

(Vlastoručni potpis)

Sažetak

Uzorkovanje površinskih i podzemnih voda predstavlja postupak u kojem se prikupljaju referentni dijelovi tvari ili analita, s ciljem donošenja odluke o generalnom i ekološkom stanju tih vodnih tijela. Uzorkovanje se temelji na Okvirnoj direktivi o vodama iz 2000. godine (2000/60/EC) te je zakonski strogo regulirano, ovisno o vrsti vodnog tijela sa specifičnim vremenom i mjestom uzorkovanja te korištenim materijalima i vrsti nasljedne analize. Kako bi se odredio ekološki status svakog od tih vodnih tijela, rade se kvalifikacije i kvantifikacije svih značajka živog svijeta unutar njega, budući da pripadajuća flora i fauna održavaju značajni dio njegovog ekološkog balansa.

Kod takvih vrsta analize vodnih tijela, od ključne je važnosti da se uzorci uzmu sa statističkom sigurnošću, da se pravilno sprema i konzerviraju i obrade u roku do kojeg će taj uzorak još biti valjan. Ovisno o vrsti vodnog tijela i željenoj daljnjoj analizi, neki se uzorci obrađuju na licu mjesta, kao što je to slučaj kod mjerenja pH vrijednosti, temperature i elektrovodljivosti, dok se drugi uzorci skladište, konzerviraju ili hlade na -3 °C kako bi se sastav mikroorganizma u uzorku sačuvao i bio vjeran uzetom uzorku. Pravilnim uzorkovanjem, konzerviranjem, transportom i skladištenjem omogućuje se zadržavanje referentnosti svakog pojedinog uzorka što olakšava daljnju analizu i smanjuje potrebu za daljnjim prikupljanjem analita. U konačnici, osnovni cilj uzorkovanja i analize podzemnih i površinskih voda jest očuvanje prirodnih resursa na planetu Zemlji za buduće naraštaje te poboljšanje kvalitete života pomoću poboljšavanja kvalitete vode za buduće naraštaje.

Ključne riječi: uzorkovanje, vodna tijela, površinske vode, podzemne vode

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Vode	3
2.1. Oborinske vode	3
2.2. Tipovi površinskih voda.....	3
2.3. Tipovi podzemnih voda.....	4
2.4. Okvirna Direktiva o vodama.....	7
2.5. CIS vodiči vezani za podzemne i površinske vode i nadzor kvalitete	11
2.5.1. CIS Vodič Br. 2: Identifikacija vodnih tijela.....	12
2.5.2. CIS Vodič Br. 4: Identifikacija i određivanje jako izmijenjenih i vještačkih vodnih tijela	13
2.5.3. CIS Vodiči Br. 5: Prijelazne i priobalne vode.....	16
2.5.4. CIS Vodič Br. 13: Sveobuhvatni pristup klasifikaciji ekološkog statusa i ekološkog potencijala	19
2.6. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće	22
3. Uzorkovanje	27
3.1. Vrijeme uzorkovanja.....	28
3.2. Mjesto uzorkovanja.....	30
3.3. Način uzorkovanja	32
3.4. Oprema za uzorkovanje.....	33
3.5. Konzerviranje uzoraka i priprema za analizu.....	36
3.6. Analitičke metode analize	38
3.6.1. Kvalitativna analiza	38
3.6.2. Kvantitativna analiza	39
4. Zaključak	41
5. Literatura	43
6. Popis slika	46
7. Popis tablica	47

1. Uvod

Kvaliteta vode je od vitalne važnosti za čovječanstvo i izravno je povezana ne samo sa ljudskom dobrobiti, navodnjavanjem i prehranom, već i s opstankom raznih živih organizama koji doprinose ekološkom balansu planeta Zemlje. Tijekom povijesti, razna onečišćenja površinskih i podzemnih voda su uzrokovala uništenje populacija i gradova, pa je iznimno važno provoditi zakonske direktive sa ciljem očuvanja kvalitete vode i njenim pravilnim uzorkovanjem. Iako se čovječanstvo naglo razvija te je tehnološki i medicinski mnogo naprednije no što je bilo prije stotinjak godina, nažalost nad čovječanstvom još uvijek vrebata opasnost od raznih bolesti uzrokovanih vodom. U najviše takvih slučajeva upravo je onečišćena voda krivac za nastanak epidemije te se zbog toga traže stroži postupci njenog testiranja i uzorkovanja [1].

Uzorkovanje vode je postupak koji se provodi kako bi se dobile potrebne informacije o jednom ili više dijelova uzetih iz populacije uzorka te kako bi se na temelju tih informacija mogle donositi odluke o populaciji. Kako bi neki uzorak mogao služiti kao reprezentativni za cijelu populaciju, populacija mora biti homogena, a uzorak mora biti stabilan tijekom vremena između uzorkovanja i same analize. Isto tako, uzorak sam po sebi mora biti siguran po ljudsko zdravlje, odnosno ako je opasan, mora se znati s njime pravilno rukovati.

Iako je najrasprostranjenija i najbogatija tvar na planetu Zemlji, 97 % izvora vode na Zemlji generalno je neiskoristivo budući da je u obliku morske vode. Samo 3 % vode u prirodi dolazi u obliku svježije, od čega je 2 % zastupljeno u polarnom ledu i glečerima te je samo 1 % vode dostupno za korištenje, od čega se većina koristi samo za navodnjavanje [2].

Ljudi su stoljećima neprikladno odlagali otpadne proizvode u okoliš koji ih okružuje, tako što su bacali otpad u vode tekućice ili stajaćice, pohranjivali na zemlji u obliku otpadnih bala i zakopavali u zemlju ili spaljivali. Ljudski utjecaj na kvalitetu površinskih i podzemnih voda ne očituje se samo preko otpada koji je odbačen izravno u vodu već također i onečišćenjem koje dovodi do procjeđivanja oborinskih voda u otpad (površinskog otjecanja) uzrokujući biološko, termalno, kemijsko ili fizičko onečišćenje voda. Jedno od glavnih izvora onečišćenja je skladištenje otpadnih

materijala u iskopinama ili na odlagalištima – što je jedan od najčešćih načina zbrinjavanja otpada u Hrvatskoj. Republika Hrvatska na godinu proizvede do 13.2 milijuna tona otpada, od kojih je 1.2 milijuna tona komunalni otpad, a na njenom teritoriju djeluje samo 209 poduzeća koja sakupljaju i odvoze komunalni otpad na za to predviđena odlagališta [3]. Iako je sama količina komunalnog otpada u porastu, broj reciklažnih dvorišta opada te se stvaraju nova, ilegalna odlagališta koja su nepravilno pozicionirana i regulirana, predstavljajući opasnost određivanju kvalitete tla, a s time i površinskih odnosno podzemnih voda. Ukoliko otpadni materijal sadrži topljive tvari, one se mogu procijediti do podzemnih voda te tako uzrokovati ekološke i zdravstvene katastrofe.

Tijekom proteklog desetljeća, Hrvatski zavod za javno zdravstvo i Zavod za vodno gospodarstvo počeli su javno evaluirati ekološke učinke spomenutih odlagališta i ostalih onečišćivača kako bi poboljšali zaštitu voda i postigli „gotovo neporemećenu prirodnu vodnu ekologiju – floru i faunu“ kao što je predstavljeno Okvirnom Direktivom o Vodama (2000/60/EC) [4]. U područjima s razvijenom poljoprivredom najopasnije je onečišćenje voda nitratom - bioproductom raspadanja dušičnih mineralnih gnojiva koji se zatim veže na klastične sedimente, kao što su gline ili pijesak te tako može dovesti do trovanja ljudi, stoke i industrijskog bilja.

Osim onečišćenja otpadom, drugo najrasprostranjenije onečišćenje podzemnih i površinskih voda je biološko onečišćenje, najčešće fekalijama koje predstavlja najveći rizik ljudskom zdravlju zbog mogućnosti prijenosa bakterija koje mogu uzrokovati trbušni tifus (*Typhus abdominalis*), koleru (*Cholera asiatica, cholera El Tor*), poliomijelitis (*Poliomelitis anterior acuta*), Hepatitis A ili E.

Zbog činjenice da je biološko onečišćenje (fekalijama) drugo po rasprostranjenosti u onečišćenju vode, od velike je važnosti da osnovna analiza vode uključuje ispitivanje pokazatelja fekalnog onečišćenja (koliformne bakterije), pH, temperature, otopljenog kisika, suspendiranih čestica, mutnoće, ukupno otopljenih plinova, KPK, BPK, zasićenost mikroorganizmima.

2. Vode

Voda predstavlja jedan od osnovnih i najvažnijih uvjeta za život i normalni razvitak čovječanstva te se u prirodi dijeli na tri glavne vrste: oborinske, površinske i podzemne vode.

2.1. Oborinske vode

Oborinske vode u sebi sadrže niske koncentracije kalcija i magnezija te su one vrlo „meke“ i razrijeđene padaline koje dolaze u obliku snijega, kiše ili tuče. Budući da je ovo vrsta atmosfere vode, ona može biti onečišćena raznim anorganskim (pijesak, prašina), organskim, radioaktivnim i kemijskim tvarima te se kao takva rijetko koristi kao voda za piće bez detaljne filtracije i dezinfekcije.

2.2. Tipovi površinskih voda

Površinske vode predstavljaju vodotoke koji se nalaze na Zemljinoj površini te sadrže razne suspendirane tvari. Budući da se nalaze na površini, otjecanje kišnice iz kuća, vrtova, industrijskih postrojenja, cesta i parkirališta može kontaminirati njen sadržaj i utjecati ne samo na njenu čistoću već i na život prisutan u njoj. Gnojiva i pesticidi iz travnjaka i vrtova, kao i tekućine koje izlaze iz automobila te industrijskih postrojenja, mogu se isprati u površinsku vodu tijekom protjecanja oborinskih voda i tako dovesti životinjske fekalije, pesticide, insekticide i industrijski otpad u površinske vode. Iako u sebi sadrži mineralne tvari iz tla kao što su kalcijevi, magnezijevi i natrijevi kationi te hidrogenkarbonatni, kloridni i sulfatni anioni [5], ona nije kemijski čista i tvrda je od oborinskih voda, ali svejedno zbog niskog udjela mineralnih tvari obično se kvalificira kao „meka voda“ [6]. Glavne namjene površinske vode uključuju „vodu za piće“ i vodu za ostale javne namjene, navodnjavanje, proizvodnju električne energije u hidroelektranama te njeno korištenje u termoelektranama za hlađenje opreme za proizvodnju električne energije.

Općenito, površinske vode mogu se karakterizirati prema načinu njihovog nastanka i prostornoj lokaciji ili prema tipu njihovog toka i dijele se na:

- ❖ tekućice: gorski potoci, brdske rijeke, nizinske rijeke
- ❖ stajaćice: jezera, močvare, bare, mora

2.3. Tipovi podzemnih voda

Podzemne vode se za razliku od površinskih nalaze ispod Zemljine površine u porama i pukotinama tla te stijenama tvoreći tako 30 % ukupne količine slatke vode na Zemlji [7]. Zbog njihove lokacije, one se kreću isključivo radi djelovanja gravitacije i razlike potencijala te su tako u većini slučajeva tekućice iako ima i stajaćica. Kreću se relativno sporo kroz pore u stijenama i prate nagli nagib vodne plohe.

Budući da su podzemne vode često jeftinije, prikladnije i manje osjetljive na onečišćenje od površinske vode, najčešće se koriste za javnu vodoopskrbu [8]. Na primjer, podzemne vode pružaju najveći izvor pitke vode za pohranu i upotrebu u Republici Hrvatskoj. Iako su količinski najrasprostranjenije na teritoriju Republike Hrvatske, više nego u ostatku Europskih zemalja, ovdje se nažalost iskorištava samo 0.2 % svih podzemnih voda koje su nam dostupne [9].

Kako bi lakše došli do podzemnih voda koje služe za navodnjavanje i ljudsku upotrebu, ljudi u mnogim gradovima i naseljima buše bunare ili zdence. Čak i u onim velikim gradovima koji su pozicionirani kraj rijeka, voda za industrijsko i osobno korištenje najčešće se crpi iz podzemlja jer je, zbog dijelova sedimenata i tla koji ju dijele od površine, manje onečišćena. Time je ona isplativija od vode iz riječnih tokova jer zahtijeva puno manje obrade, filtriranja i dezinfekcije.

Ovisno o poroznosti sedimenata, voda može ispunjavati pore među zrnima (primarna ili međuzrnska poroznost) ili među stjenkama pukotina (sekundarna ili pukotinska poroznost). U stijenama s primarnom, međuzrnskom poroznosti voda ispunjava pore među ili unutar zrna, kao što je to slučaj kod klasičnih sedimentnih stijena. S druge strane, voda također može ispunjavati i prostor unutar pukotina u stijenama koje obilježava sekundarna ili pukotinska poroznost, kao što je to slučaj u vapnencima, dolomitima, magmatskim i metamorfnim stijinama.

Kako bi se podzemne vode klasificirale, stvorena je dvojna podjela: prema porijeklu i prema njihovom obliku u prirodi. Prema porijeklu, one se dijele na vode iz:

- ❖ oborinskih voda
- ❖ površinskih vodenih tokova
- ❖ kondenzacije vode iz vodene pare u tlu

Dok oborinske podzemne vode nastaju kao produkt nakupljanja atmosferske vode u porama i pukotinama Zemljine kore, podzemne vode nastale od strane površinskih vodenih tokova su rezultat permeabilnosti i poroznosti tla zbog čega količina vode iz površinskih tokova prodire ispod zemljine kore. Podzemne vode koje su nastale kao rezultat kondenzacije vode iz vodene pare u tlu, nastaju gravitacijskim procjeđivanjem s površine.

Prema njihovom obliku u prirodi, podzemne vode se dijele na:

- ❖ vode temeljnice
- ❖ pukotinske podzemne vode

Vode temeljnice predstavljaju one podzemne vode koje miruju u slojevima, dok su pukotinske podzemne vode one koje su u glavini nalaze u pukotinama stijena, kao što je to krška voda.

Podzemne vode nalaze se ispod zemljine površine te su tako manje onečišćene od površinskih voda. Ovisno o njihovoj starosti, mogu se podijeliti na „staru“ i „mladu“ vodu. Stara voda je obično voda temeljnica koja se počela sporo kretati i brže mijenjati te tako s vremenom, postaje sve tvrđa, ali zadržava stalnu temperaturu. Mlada voda je ona voda koja se samo kratko vrijeme nalazila u podzemlju te nije dovoljno prirodno pročišćena jer nije prošla kroz sve sedimente i nalazi se najbliže zemljinoj površini. U nju može prodrijeti najviše nečistoća i bakterija sa zemljine površine i površinskih voda pa stoga nije sigurna za ljudsku konzumaciju.

Iako su rasprostranjene po cijeloj državi, sama količina i raspored podzemnih voda u Republici Hrvatskoj uvelike je uvjetovana

- ❖ geološkom građom
- ❖ klimatskim i hidrološkim uvjetima i količinom oborina
- ❖ hidrogeološkim značajkama pojedinih područja (npr. zastupljenost i odnos poroznih, propusnih i nepropusnih stijena)

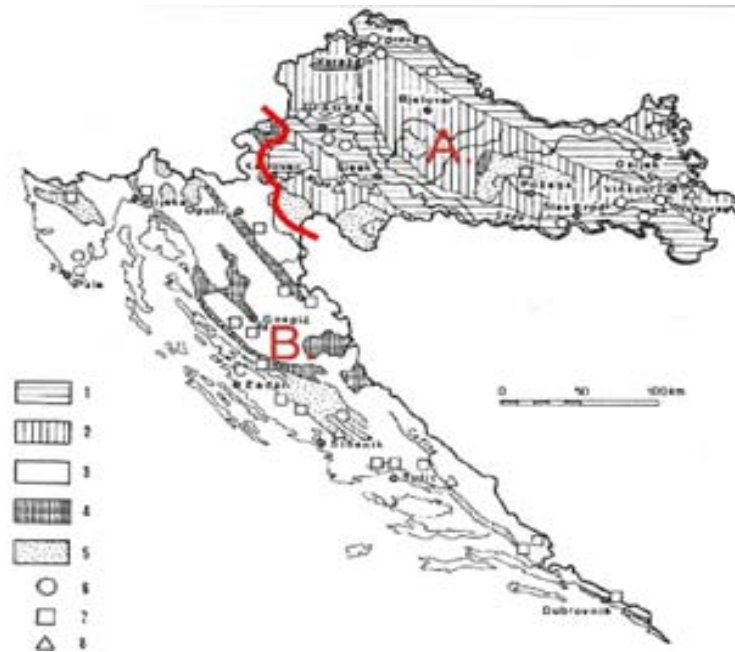
Tako se područje Republika Hrvatska može podijeliti u dva potpuno različita dijela koji uvjetuju količinu i raspored podzemnih voda [10]:

1. Vodno područje rijeke Dunav (VPD)

Ovo područje (označeno slovom A na slici 1) je izgrađeno pretežito od klastičnih sedimentnih stijena te stoga međuzrnska poroznost i raspored propusnih i nepropusnih naslaga imaju najveći utjecaj na samu hidrodinamiku podzemnih voda (slika 1.).

2. Jadransko vodno područje (JVP)

Suprotno sjevernoj Hrvatskoj, na Jadranskom vodnom području (označeno slovom B na slici 1) pretežito prevladavaju karbonatne stijene (vapnenci i dolomiti) koje čine hrvatski krš. U ovom slučaju gustoća, raspored i međusobna povezanost pukotina i pukotinsko disolucijska poroznost imaju najveći utjecaj na hidrodinamiku podzemnih voda (slika 1.).



Slika 1. Hidrogeološka karta Republike Hrvatske

1. aluvijalne naslage (šljunci i pijesci), visoko produktivni vodonosnici
2. zaglinjene naslage, srednje do nisko produktivni vodonosnici
3. okršeni, vrlo propusni vapnenci i dolomiti
4. slabije propusni vapnenci i dolomiti
5. kompaktne stijene, gline i lapori- nepropusni tereni

2.4. Okvirna Direktiva o vodama

Okvirna Direktiva o Vodama Europske Unije ([11], 2000/60/E) je direktiva EU-e donesena 23. listopada 2000. godine, koja je obvezala zemlje članice Europske Unije da od 2015. godine na dalje postignu kvalitetan i kvantitativni status svih vodnih tijela (uključujući i morske vode do jedne nautičke milje od obale), prema rasporedu definiranom u Tablici 1 te s time, postave standard za daljnje savjesnije upravljanje vodnim resursima.

Tablica 1. Vremenski raspored provedbe Direktive za vodu [11]

<i>Godina</i>	<i>Provedba</i>
2000.	Usvajanje Direktive
2003.	Implementacija u nacionalno zakonodavstvo Identificiranje vodnih područja i nadležnih tijela Identifikacija nacrtu registra mjesta za interkalibraciju
2004.	Karakterizacija vodnih tijela uključujući jako izmijenjena vodna tijela Pregled pritisaka i utjecaja te identifikacija mjesta kod kojih postoji rizik da neće ostvariti okolišni cilj: „dobro stanje“ Uspostava registra zaštićenih područja Poduzimanje ekonomske analize korištenja voda Konačni registar mjesta za interkalibraciju
2006.	Sveobuhvatni programi monitoringa postaju operativni
2007.	Poništavanje nekih Direktiva
2008.	Objava nacrtu planova upravljanja slivnim područjem s prvim nacrtom klasifikacije vodnih tijela
2009.	Izrada planova upravljanja slivnim područjem koji uključuju konačnu klasifikaciju ekološkog stanja vodnih tijela Program mjera za svako vodno područje
2010.	Politike određivanja cijena koje doprinose ekološkim ciljevima
2013.	Poništenje nekih Direktiva
2015.	Ostvarenje dobrog stanja voda

Prema Direktivi, voda se ne vodi kao bilo kakav komercijalni proizvod, već kao „naslijeđe koje treba čuvati, zaštititi i shodno tome postupiti” [11] jer je, u moderno doba potražnja za vodom sve veća, a njena kakvoća sve lošija zbog raznih ljudskih, industrijskih i ostalih čimbenika i zagađivača. Kako ne bi ostala samo kao usputni dokument, Direktiva je u čl. 174 Sporazuma, donijela odluku da se moraju poduzeti preventivne mjere popraćene racionalnom uporabom prirodnih resursa i da se bilo

kakve „štete po okoliš moraju prvenstveno otklanjati na njihovom izvoru te da onečišćivač mora platiti” [11].

Glavna svrha Direktive je „uspostava okvira za zaštitu kopnenih površinskih voda, prijelaznih voda, priobalnih voda i podzemnih voda” s ciljem [11]:

- a) sprječavanja uništenja i učvršćivanje vodnih ekosustava
- b) razumnog korištenja vodnih resursa kako bi se oni dugoročno održali
- c) bolje zaštite i unapređenja vodne flore i faune
- d) smanjenja vodnog onečišćenja i njegovo daljnje sprečavanje
- e) umanjivanje negativnih posljedica poplava i suša, bilo to za ljudski, biljni ili životinjski svijet

Prihvatajući vrijednost i važnost podzemnih voda, ideja Okvirne Direktive o vodama je da se smanji onečišćenje i osigura zaštita podzemnih i površinskih voda te tako osigura „dostatna količina površinskih i podzemnih voda dobre kakvoće potrebnih za održivu, uravnoteženu i pravičnu uporabu voda”, čl. 1 [11]. Kako bi se pravilno definirala definicija onečišćenja vode te tako olakšalo uzorkovanje i analiza vodnih uzoraka, Članak 2. Direktive definira onečišćenje kao „izravno ili neizravno unošenje, izazvano ljudskom djelatnošću, tvari ili topline u zrak, vodu ili tlo, što može biti štetno za ljudsko zdravlje ili kvalitetu vodnih ekosustava ili kopnenih ekosustava izravno ovisnih o vodnim ekosustavima, koje dovodi do štete po materijalnu imovinu, remeti značajke okoliša ili utječe na druge legitimne oblike korištenja okoliša”[11].

Kako bi se postigao „dobar” status svih vodnih tijela u EU od 2015-te godine na dalje i postavili novi međunarodni standardi čistoće, Direktiva je definirala opsežan pregled i podjelu vodnih ekosustava te njihovu klasifikaciju, sugerirala odredbu prvostupanijska administrativna i regulatorna tijela unutar država zaslužna za provođenje točaka i odredila sastavnice za pravilno upravljanje vodama.

Iako je ona samo „okvirna” te kao takva, nije zakonski obvezala države sudionike k njenom praćenju, Direktiva o vodama cilja uspostaviti prave uvjete unutar država i ustrojstava kako bi se potaknula uspješna i učinkovita zaštita voda na lokalnim razinama. S time je svaka država dobila pravo određivanja kriterija „dobrog stanja” vode i pratećih mjera za njegovo postizanje.

Da bi se provođenje Direktive moglo bolje pratiti od strane nadležnih tijela, svaka zemlja članica mora osigurati da se za svako vodno područje na njenom teritoriju izradi [11]:

- ❖ analiza značajki vodnog područja
- ❖ pregled utjecaja ljudskih djelatnosti na okoliš te podzemne i površinske vode
- ❖ ekonomska analiza korištenja voda

Kako bi se ujednačilo praćenje i ocjenjivanje statusa vodnih područja u svim državama koje provode Direktivu, sve zemlje članice trebale su uspostaviti programe praćenja stanja svih površinskih voda, koji obuhvaćaju [11]:

1. Ekološko i kemijsko stanje te ekološki potencijal

1. biološka kvaliteta: riba, beskralježnjaci, vodena flora
2. hidromorfološka kvaliteta: struktura obale, kontinuitet ili podloga na koritu vodne površine
3. fizičko-kemijska kvaliteta: temperatura, kisik i hranjivi uvjeti
4. kemijska kvaliteta: maksimalne koncentracije za specifične zagađivače u vodi. Ako se takva koncentracija prekorači, vodno tijelo neće biti klasificirano kao u „dobrom“ ekološkom stanju

2. Volumen, razinu i protok vode

S druge strane, kada se radi o podzemnim vodama, Direktiva nalaže praćenje samo kemijskog i količinskog stanja dok za zaštićena područja, svaka zemlja članica mora dopuniti programe za podzemne i površinske vode sa „specifikacijama sadržanima u propisima Zajednice po kojima su pojedina zaštitna područja ustanovljena“, čl. 8 [11]. Kako bi se uzorkovanje voda što bolje i efikasnije provelo prema Direktivi, uspostavljene su tri različite vrste monitoringa: nadzorni, operativni i istraživački monitoring, suglasno zahtjevima Članka 8. svrha nadzornog monitoringa je pribavljanje informacija za:

- ❖ efikasno planiranje budućih programa monitoringa
- ❖ ocjenjivanje dugoročnih promjena prirodnih uvjeta

- ❖ ocjenjivanje dugoročnih promjena koje su uzrokovane intenzivnim ljudskim aktivnostima

S druge strane, cilj operativnog monitoringa je:

- ❖ utvrđivanje statusa onih vodnih tijela kod kojih je prethodno bio ustanovljen rizik da nakon provedenog plana neće moći postići zadovoljavajuće ciljeve životne sredine
- ❖ ocjenjivanje efikasnosti provedbe mjera za promjenu statusa takvih vodnih područja

Za razliku od nadzornog monitoringa koji se treba provoditi na svim vodnim tijelima, operativni monitoring se provodi samo u slučaju voda kod kojih postoji rizik za narušavanje kvalitete života i na onim vodnim tijelima u koja se ispuštaju razne toksične supstance.

Kako bi se utvrdili razlozi neispravnih rezultata monitoringa ili uspostavljale nove vrijednosti koje nisu mogle biti postignute klasičnim uzorkovanjem vodnih područja, provodi se istraživački monitoring. Svrha tog monitoringa je:

- ❖ shvaćanje razloga prekoračenja maksimalnih graničnih vrijednosti toksičnih i štetnih supstancija zadanih Direktivom
- ❖ uspostavljanje razloga zašto vodno tijelo ne postiže ciljeve životne sredine na mjestima gdje operativni monitoring još nije proveden, a nadzorni monitoring pokazuje da to vodno tijelo ima malo izgleda za dostizanje ciljeva Direktive
- ❖ utvrđivanje veličine i utjecaja slučajnog zagađivanja

Uz Direktivu, na snagu je stupio i pravilnik Komisije za vode unutar svake države članice. Uloga te Komisije, je prema Članku 18, da objavljuje izvješće o stanju vodnih područja na njezinom teritoriju, najkasnije 12 godina od stupanja Direktive na snagu i nakon toga svakih 6 godina, koje će zatim podnijeti Europskom parlamentu i Vijeću. Kako bi omogućio što bolju evaluaciju provedbe Direktive, izvješće treba sadržavati sljedeće:

- a) pregled napredovanja u provedbi Direktive
- b) kvantifikaciju stanja vodnih površina

- c) nacrt planova upravljanja riječnim slivovima, prema Članku 15, te prijedloge za poboljšanje njihovih stanja
- d) sažetak odgovora na svaku primjedbu stanja vodnih površina ili ranijih izvješća o provedbi upućenu Komisiji od strane zemalja članica, Vijeća ili Europskog parlamenta. Prema Članku 12, ako zemlja članica utvrdi problem koji „utječe na njeno upravljanje vodama, a koji ne može sama riješiti” ona je obavezana o tome izvijestiti Komisiju i druge zemlje članice koje zatim daju preporuke za rješavanje, čl. 12 [11]
- e) prijedloge, kontrolne mjere i strategije, prema Članku 16 koji određuje strategije protiv onečišćenja vodnih površina raznim zagađivačima koja predstavljaju „opasnost za vodni okoliš, uključujući i opasnost za vode koje se koriste za zahvaćanje vode za piće”, čl. 16 [11].

Nadalje, uzevši u obzir da onečišćenje industrijskim vodama, uporaba pesticida ili insekticida i uporaba umjetnih gnojiva u poljoprivredi prijeti očuvanju zdravog okoliša u Republici Hrvatskoj, ova je Direktiva bila vrlo važna jer je postavila jasne mjere i zakonski odredila način i rok za njihovu provedbu. To je rezultiralo stvaranjem „Plana upravljanjem vodnim područjima 2016.-2021.” od strane Hrvatskih Voda u travnju 2015-te godine u kojem se ne samo propisuju ekološke mjere zaštite već se i predlažu „planski dokumenti upravljanja vodama, plan upravljanja stanjem vodnih područja i plan upravljanja rizicima od poplava” [12]. Takav način regulacije stanja vodnih površina ne samo da pomaže Republici Hrvatskoj već i doprinosi ekološkom očuvanju naše planete.

2.5. CIS vodiči vezani za podzemne i površinske vode i nadzor kvalitete

Kako bi se omogućila dosljedna provedba Direktive, državni dužnosnici odgovorni za vodno gospodarska pitanja država članica Europske Unije i Europskog udruženja slobodne trgovine (EFTA) te država kandidatkinja za članstvo izradili su „pravno neobvezujuće i praktične vodiče” (izv. *Common Implementation Strategy - Guidance Documents*, CIS) koji detaljnije razrađuju različite tehničke aspekte Direktive. Iako su smjernice u vodičima namijenjene za pružanje cjelovitog metodološkog pristupa očuvanju i uzorkovanju vodnih područja, zbog drugačijih klimatskih, reljefnih,

gospodarskih i socio-političkih prilika u svakoj državi, na individualnim državama članicama je da se vodiči prilagode njihovim specifičnim okolnostima.

2.5.1. CIS Vodič Br. 2: Identifikacija vodnih tijela

Svrha ovog vodiča je da se stvore zajedničke definicije vodnih tijela, „te da se iznesu konkretni praktični prijedlozi za identifikaciju vodnih tijela” u skladu s Direktivom [13]. Budući da Direktiva obuhvaća sve vode, uključujući kopnene (površinske i podzemne), tranzicijske i priobalne vode; ukupnost svih voda na planetu Zemlji podijeljena je u geografske i administrativne jedinice na riječni sliv, vodno područje i „vodno tijelo”. Kako uspjeh Direktive ovisi o unapređenju stanja vodnih ekosustava i sprečavanju daljnje degradacije, „vodno tijelo” je definirano kao „jedinствена pod jedinica riječnog sliva (vodnog područja) na koju se odnose ekološki ciljevi Direktive” [13]. Glavna svrha identifikacije „vodnih tijela” je da se „omogući točno opisivanje stanja i njegovo uspoređivanje sa ekološkim ciljevima” [13].

Iako su površinske i podzemne vode dio kopnenih voda, prema glavnoj podjeli Direktive, zbog zasebnih značajki površinskih i podzemnih voda koje zatim zahtijevaju zasebne tretmane kako bi se postiglo unapređenje tih ekosustava, Vodič je podijeljen na dva glavna dijela:

- ❖ posebni vodič za tijela površinskih voda
- ❖ posebni vodič za tijela podzemnih voda

Posebni vodič za tijela površinskih voda definira „tijelo površinske vode” kao jasno određen i znatan element površinske vode kao što je jezero, akumulacija, potok, rijeka ili kanal, tranzicijska voda ili pojas priobalne vode. Vodič definira jasno određen element površinske vode kao tijelo površinske vode „koja se ne smije međusobno preklapati niti biti sastavljena od elemenata površinske vode koji se ne dotiču” [13]. Kao prvi korak, kako bi se odredile granice između jasno definiranih „vodnih tijela”, trebaju se koristiti kategorije voda i tipovi vodnih tijela. U sljedećem koraku potrebno je uvažiti geografske i hidromorfološke elemente, te ako jedan dio vodnog tijela pripada različitom tipu od ostatka vodnog tijela, vodno tijelo može biti podijeljeno na više od jednog tijela površinske vode. Ako niti jedan kriterij ne potpomaže smislenijem razgraničenju „vodnih tijela”, potrebno je koristiti lokalne okolnosti i uvijete u kojima

se vodno tijelo nalazi te kriterije njenog ekološkog statusa. S time, je predloženi hijerarhijski postupak za identifikaciju tijela površinske vode [13]:

1. označavanje kategorije površinske vode
2. identifikacija granica tipova površinskih voda u svakom vodnom području
3. identifikacija granica koristeći jasno određene fizičke karakteristike koje su: „a) značajne u kontekstu osobina vodnog ekosustava te b) u skladu s primjerima jasno određenih znatnih elemenata površinske vode u definiciji Direktive” [13]
4. definicija granica na osnovu ostalih mjerodavnih kriterija u skladu s Člankom 5, procjena rizika, uzorkovanje i planiranje programa monitoringa
5. podjela u skladu s razlikama u statusu ili zaštićenim područjima
6. identifikacija kao ne-jako ili jako izmijenjena vodna tijela

S druge strane, Posebni vodič o tijelima podzemnih voda definira ekološke ciljeve kao sprečavanje daljnjeg pogoršanja te zaštitu i unapređenje dobrog statusa podzemnih voda gdje se termin „podzemne vode” koriste kao definicija koja „označava sve vode ispod površine tla u zoni zasićenja i u direktnom dodiru s tlom i pod tlom” [13]. Time je također predložen hijerarhijski postupak za identifikaciju tijela podzemnih voda:

1. identifikacija akvifera, gdje je akvifer „površinski sloj ili slojevi stijena ili drugih geoloških naslaga dovoljne poroznosti i propusnosti da omogućuje znatan proticaj podzemnih voda, ili zahvata znatnih količina podzemnih voda” [13]
2. provizorno identificirati tijelo podzemne vode na geološkim granicama protoka
3. precizno opisivanje statusa podzemne vode
4. daljnja podjela koristeći geološke granice, visinu nivoa podzemne vode i linije protoka
5. potvrđivanje tijela kao tijela podzemne vode

2.5.2. CIS Vodič Br. 4: Identifikacija i određivanje jako izmijenjenih i vještačkih vodnih tijela

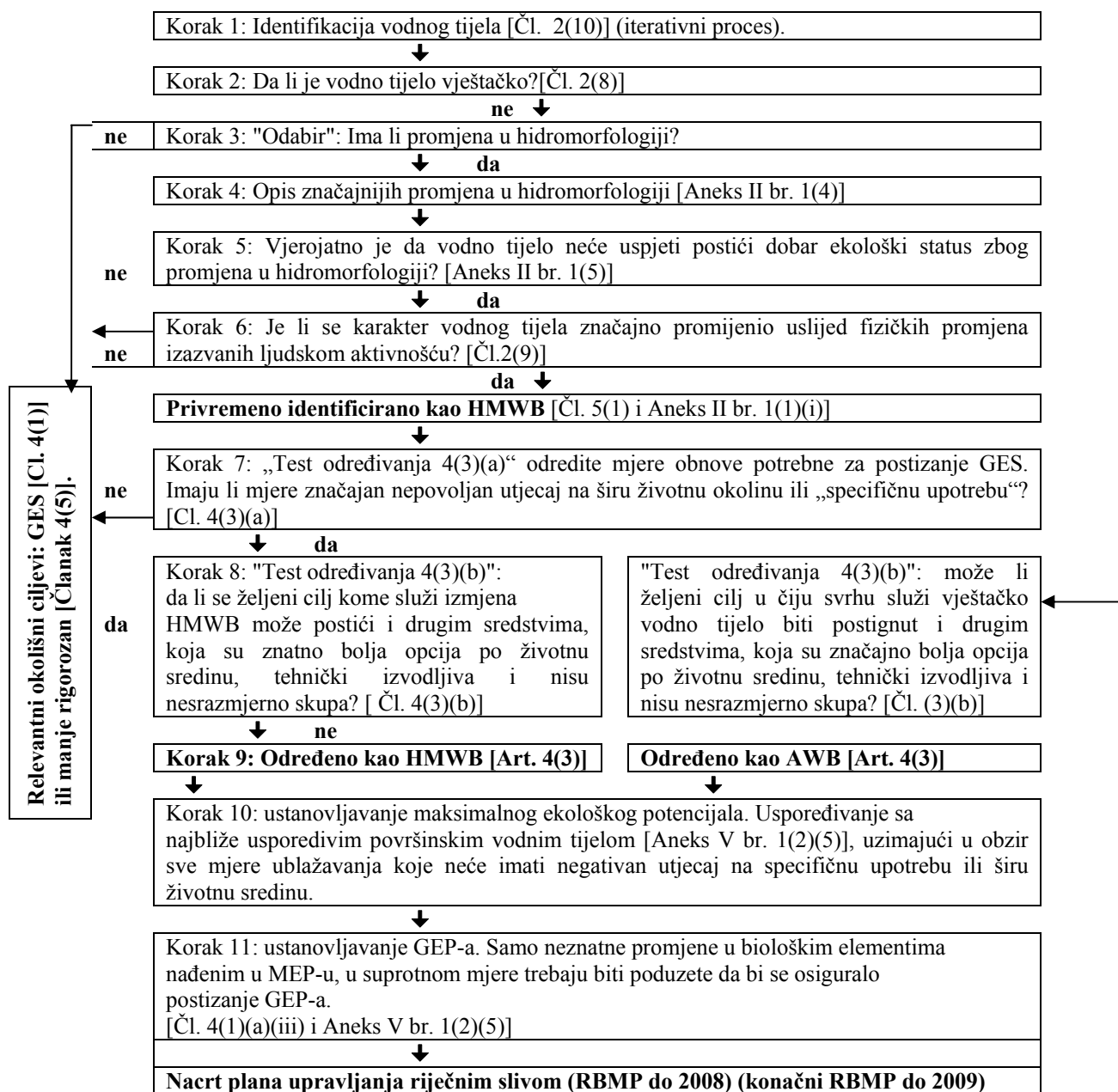
Cilj ovog Vodiča je pomoć pri identifikaciji jako izmijenjenih vodnih tijela (HMWB) i vještačkih vodnih tijela (AWB) u svrhu poboljšanja njihovog upravljanja i pristupa. U ovome su Vodiču jako izmijenjena vodna tijela definirana kao vodna tijela koja su „izmijenjena u svom karakteru zbog fizičkih izmjena koje su rezultat ljudskih aktivnosti i stoga ne mogu ispuniti dobar ekološki status (*izv. Good Ecological Status, GES*). S

druge strane, vještačka vodna tijela su ona vodna tijela koja su „oformljena ljudskom aktivnošću” [14].

Prema Članku 2(9), kako bi vodno tijelo bilo klasificirano kao HMWB, ono mora biti:

- ❖ fizički izmijenjeno ljudskom aktivnošću
- ❖ značajno promijenjeno u karakteru: gdje su značajne hidromorfološke promjene koje su (a) izražajno/široko rasprostranjene ili intenzivne ili (b) veoma očite u smislu velikog odstupanja od hidromorfoloških karakteristika koje bi postojale tu da nije izmjena

Budući da niti jedno niti drugo vodno tijelo iz ovih kategorija ne može postići „dobar ekološki status” (GES), okolišni cilj za HMWB i AWB je „dobar ekološki potencijal (GEP)“. Kad se radi o rigoroznosti zahtjeva za postizanje ovih uvjeta, GEP je manje rigorozan cilj od GES budući da „dozvoljava ekološki utjecaj koji je rezultat fizičkih izmjena koje (i) su potrebne da podrže specifičnu upotrebu ili (ii) se moraju održavati da bi se izbjegli neželjeni efekti na širi okoliš” [14].



Slika 2. Shematski prikaz koraka u identifikaciji i procesu određivanja HMWB i AWB

Prvi korak u identifikaciji i određivanju HMWB-a i AWB-a je izdvajanje vodnih tijela koja trebaju biti identificirana i opisana u skladu s CIS Vodičem 2 za identifikaciju vodnih tijela. Zatim se radi prepoznavanje vodnih tijela kao „oformljenih ljudskom aktivnošću” ili na prirodan način i definiranje postojećih ili nepostojećih promjena u

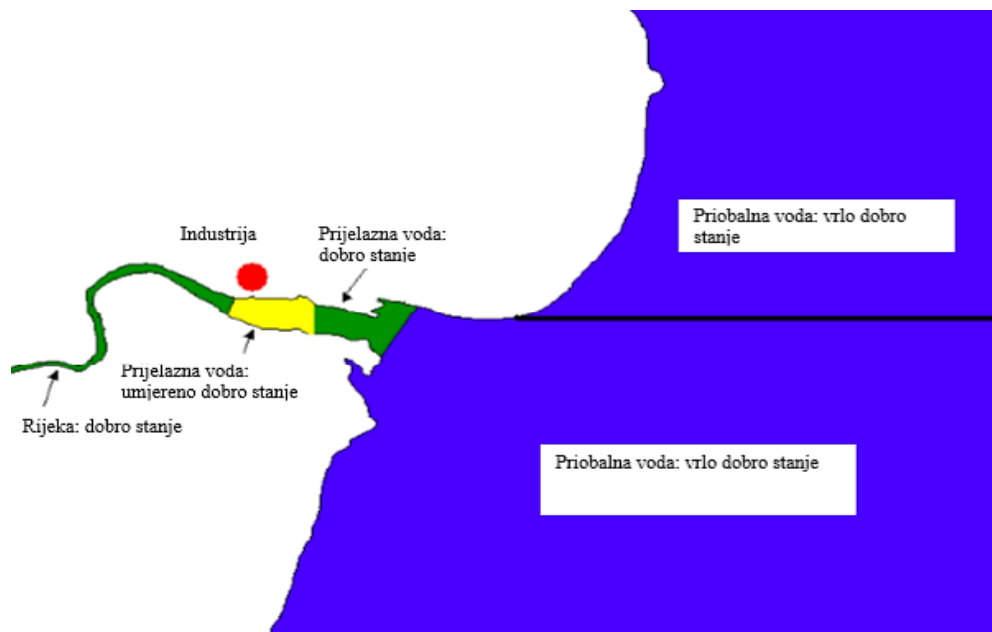
morfologiji [14]. Nakon tog, za ona vodna tijela koja nisu bila odabrana u prijašnjem koraku, treba se obaviti daljnje istraživanje značajnih promjena u hidromorfologiji i rezultirajućim utjecajima. Pred kraj postupka zemlje članice trebaju testirati vodna tijela prema „testu određivanja”, u kojem se identificiraju potrebne hidromorfološke promjene koje su potrebne da bi se ostvario „dobar ekološki status”. Sljedeći i zadnji test je razmatranje „drugih sredstava/načina” za postizanje željenog cilja, npr. „zamjena površinske sa podzemnom vodom za potrebe opskrbljivanja pitkom vodom” [14]. Kako bi se ta druga sredstva ili načini mogli provesti, prije njihovog provođenja potrebno je ocijeniti da li su ta sredstva ili načini mogli provesti. Prije njihovog provođenja potrebno je ocijeniti da li su ta „druga sredstva/načini“: a) tehnički izvedivi, b) bolja opcija za životnu sredinu c) disproporcionalna skupina.

2.5.3. CIS Vodiči Br. 5: Prijelazne i priobalne vode

Zbog raznolikosti priobalnih i prijelaznih voda širom Europe, ovaj dokument se na općeniti način cilja objasniti:

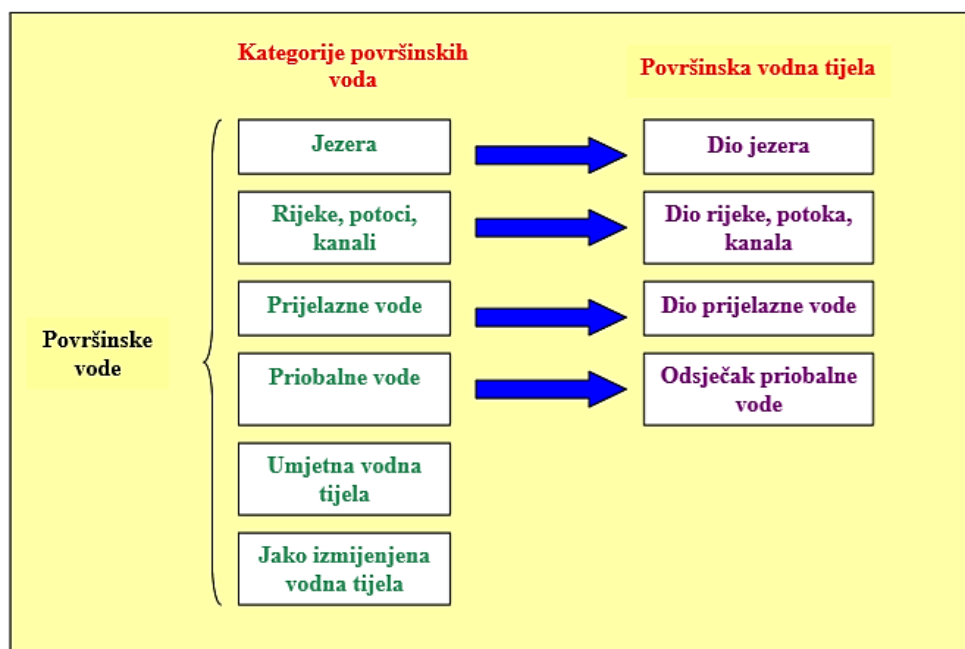
- ❖ postupke razvijanja tipologije, izrađivanje prikaza referentnih uvjeta ili klasifikacijskih programa za priobalne i prijelazne vode
- ❖ izvještavanje o stanju priobalnih i prijelaznih voda za Europsku Uniju prema naputku iz Direktive
- ❖ korištenje rezultata klasifikacije priobalnih i prijelaznih voda za izradu politike pristupanja
- ❖ primjenu povezanih dijelova Direktive kao što su Interkalibracija ili Pilot studije riječnih slivova

Svrha ovog Vodiča je da daje upute specifične za priobalne i prijelazne vode glede definiranja i upravljanja vodnih tijela. Prvi korak u opisivanju i kategoriziranju površinskih vodnih tijela jest njihovo smještanje u jednu od kategorija - rijeke, jezera, prijelazne vode ili priobalne vode - ili „umjetna tijela površinske vode (AWB) ili jako izmijenjena tijela površinske vode (HMWB)” [15], (slika 3.).



Slika 3. Kategorije površinskih voda

Budući da se jedinstvena klasifikacija i efektivni okolišni ciljevi razlikuju za različita vodna tijela u drugačijim stadijima zagađenja, neophodno je podijeliti vodna tijela na specifične tipove, (slika 4.).



Slika 4. Podjela kategorija površinskih voda

Tako su, prema Vodiču, prijelazne vode one vode u blizini ušća rijeka koje su „po svojoj naravi boćate uslijed blizine priobalnih voda, ali su pod znatnim utjecajem slatkovodnih dotoka” [15]. Kako bi se olakšalo definiranje granice prijelaznih voda u smjeru pučine, Vodič predlaže sljedeće metode:

1. korištenje granica definiranih u skladu s europskim te nacionalnim zakonodavstvom
2. gradijent saliniteta (razlika saliniteta između njihove vode i vode u susjednim priobalnim vodama)
3. fiziografska svojstva (dinamika toka, flora i fauna)
4. izrada modela za predviđanje veličine prijelaznih voda

S druge strane, priobalne vode su ona vodna tijela koja se većinom nalaze unutar granica slanih voda te su pod malim utjecajem slatkovodnog dotoka. Kako bi se karakterizacija prijelaznih i priobalnih voda pojednostavila, Vodič predlaže Dodacima II 1.2.3 Prijelazne i Priobalne vode, sljedeće čimbenike unutar svake ekoregije za postizanje odgovarajuće razine diferencijacije, Tablice 2 i 3.

Tablica 2. Čimbenici propisani za karakterizaciju prijelaznih voda [15]

Alternativna karakterizacija	Fizikalni i kemijski čimbenici koji određuju karakteristike prijelazne vode, a time strukturu i sastav biološke populacije
Obvezni čimbenici	Zemljopisna širina Zemljopisna dužina Plimna amplituda Salinitet
Izborni čimbenici	Dubina Brzina strujanja Izloženost valovima Vrijeme boravka Srednja temperatura vode Karakteristike miješanja Zamućenost Srednji sustav supstrata Oblik Raspon temperatura vode

Tablica 3. Čimbenici za karakterizaciju priobalnih voda [15]

Alternativna karakterizacija	Fizikalni i kemijski čimbenici koji određuju karakteristike prijelazne vode, a time strukturu i sastav biološke populacije
Obvezni čimbenici	Zemljopisna širina Zemljopisna dužina Plimna amplituda Salinitet
Izborni čimbenici	Brzina strujanja Izloženost valovima Srednja temperatura vode Karakteristike miješanja Zamućenost Vrijeme zadržavanja (kod zatvorenih zaljeva) Srednji sastav supstrata Raspon temperatura vode

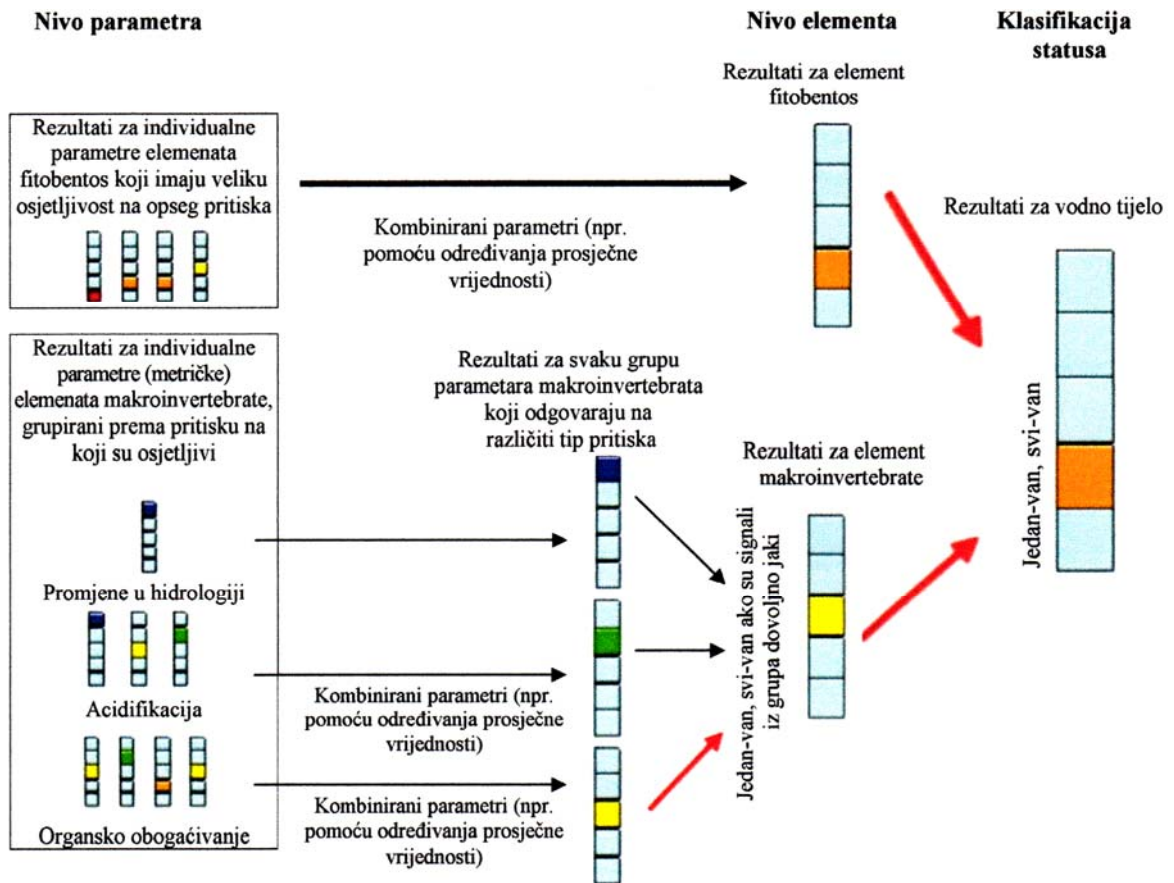
2.5.4. CIS Vodič Br. 13: Sveobuhvatni pristup klasifikaciji ekološkog statusa i ekološkog potencijala

Kako bi se kvantificirala kvaliteta površinskih i podzemnih voda, Vodič definira stanja specifičnih bioloških, hidromorfoloških, kemijskih i fizičko-kemijskih elemenata kvalitete koji se zatim koriste za uspostavljanje kvalifikacijskih shema kojima se prikazuje ekološki status ili potencijal vodnih tijela (slika 5.).

Aneks V 1.1.1 RIJEKE	Aneks V 1.1.2 JEZERA	Aneks V 1.1.3 TRANZICIJSKE VODE	Aneks V 1.1.4 PRIOBALNE VODE
BIOLOŠKI ELEMENTI			
<ul style="list-style-type: none"> • Sastav i obilje akvatične flore • Sastav i obilje faune • Sastav, obilje i starosna struktura riblje faune 	<ul style="list-style-type: none"> • Sastav, obilje i biomasa fitoplanktona • Sastav i obilje ostale akvatične flore • Sastav i obilje faune bentičkih beskralješnjaka • Sastav, obilje i starosna struktura riblje faune 	<ul style="list-style-type: none"> • Sastav, obilje i biomasa fitoplanktona • Sastav i obilje ostale akvatične flore • Sastav i obilje faune bentičkih beskralješnjaka • Sastav i obilje riblje faune 	<ul style="list-style-type: none"> • Sastav, obilje i biomasa fitoplanktona • Sastav i obilje ostale akvatične flore • Sastav i obilje faune bentičkih beskralješnjaka
HIDROMORFOLOŠKI ELEMENTI KOJI PODRŽAVAJU BIOLOŠKE ELEMENTE			
<ul style="list-style-type: none"> • Hidrološki režim → kvantiteta i dinamika toka vode → povezanost s podzemnim vodenim tijelima • Kontinuitet rijeka • Morfološki uvjeti → varijacije dubine i širine rijeke → struktura i supstrat riječnog korita → struktura i supstrat priobalne zone 	<ul style="list-style-type: none"> • Hidrološki režim → kvantiteta i dinamika toka vode → vrijeme zadržavanja → povezanost s podzemnim vodama • Morfološki uvjeti → varijacije dubine jezera → kvantiteta, struktura i supstrat korita jezera → struktura obale jezera 	<ul style="list-style-type: none"> • Plimni režim → tok slatke vode → izloženost valovima • Morfološki uvjeti → varijacije dubine → kvantiteta, struktura i supstrat korita → struktura međuplimne zone 	<ul style="list-style-type: none"> • Plimni režim → smjer i dominantne struje → izloženost valovima • Morfološki uvjeti → varijacije dubine → struktura i supstrat dna priobalnog područja → struktura međuplimne zone
KEMIJSKI I FIZIČKO-KEMIJSKI ELEMENTI KOJI PODRŽAVAJU BIOLOŠKE ELEMENTE			
<ul style="list-style-type: none"> • Opće → Termalni uvjeti → Uvjeti oksigenacije → Salinitet → Status acidifikacije → Uvjeti nutrijenata • Specifični zagađivači → Zagađenost prioritnim supstancama za koje je utvrđeno da se ispuštaju u vodno tijelo → Zagađenost ostalim supstancama za koje je utvrđeno da se ispuštaju u vodno tijelo 	<ul style="list-style-type: none"> • Opće → Prozirnost → Termalni uvjeti → Uvjeti oksigenacije → Salinitet → Status acidifikacije → Uvjeti nutrijenata • Specifični zagađivači → Zagađenost prioritnim supstancama za koje je utvrđeno da se ispuštaju u vodno tijelo → Zagađenost ostalim supstancama za koje je utvrđeno da se ispuštaju u vodno tijelo 	<ul style="list-style-type: none"> • Opće → Prozirnost → Termalni uvjeti → Uvjeti oksigenacije → Salinitet → Status acidifikacije → Uvjeti nutrijenata • Specifični zagađivači → Zagađenost prioritnim supstancama za koje je utvrđeno da se ispuštaju u vodno tijelo → Zagađenost ostalim supstancama za koje je utvrđeno da se ispuštaju u vodno tijelo 	<ul style="list-style-type: none"> • Opće → Prozirnost → Termalni uvjeti → Uvjeti oksigenacije → Salinitet → Status acidifikacije → Uvjeti nutrijenata • Specifični zagađivači → Zagađenost prioritnim supstancama za koje je utvrđeno da se ispuštaju u vodno tijelo → Zagađenost ostalim supstancama za koje je utvrđeno da se ispuštaju u vodno tijelo

Slika 5. Elementi kvalitete koji se koriste za procjenu ekološkog statusa ili potencijala vodnog tijela [16]

Iako Direktiva zahtjeva da se procjena ekološkog statusa zasniva na procjeni stanja elemenata kvalitete na slici 5 pomoću praćenih parametara, a u nekim okolnostima države članice i Komisija mogu donijeti odluku da uzorkuju i provedu monitoring za nekoliko parametara indikativnih za pojedini element, (slika 6.).



Slika 6. Kombiniranje indikativnih parametara da se procijeni kvaliteta vodnog tijela [16]

Da bi se kontrolirala pogrešna klasifikacija, Vodič određuje da klasifikacija ekološkog statusa vodnih tijela mora biti „predstavljena nižom od vrijednosti za biološke i fizičko-kemijske monitoring rezultate za relevantne elemente kvalitete,, [16]. Prezentacija tih rezultata treba sadržavati izračun rizika od pogrešne klasifikacije i obojani kod koji predstavlja određenu klasifikaciju ekološkog statusa, kao što je prikazano u Tablici 4.

Tablica 4. Kodiranje određenih klasifikacija ekološkog statusa [16]

Kategorije ekološkog stanja	Boja
Vrlo dobro	Plava
Dobro	Zelen
Umjereno	Žuta
Loše	Narančasta
Vrlo loše	Crvena

2.6. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće

Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće službeni je dokument izdan 2017. godine od strane Ministarstva zdravstva i socijalne skrbi Republike Hrvatske kojim se, u Članku 1 propisuje :

- ❖ mikrobiološke i kemijske parametre zdravstvene ispravnosti, indikatorske parametre i parametre radioaktivnih tvari u vodi za ljudsku potrošnju
- ❖ parametre, vrijednosti parametara, vrste i opseg analiza uzoraka te učestalost uzimanja uzoraka vode za ljudsku potrošnju za provedbu monitoringa vode za ljudsku potrošnju te za provedbu monitoringa radioaktivnih tvari
- ❖ učestalost uzimanja uzoraka vode za ljudsku potrošnju u sklopu sustava samokontrole subjekata u poslovanju s hranom i kod ostalih objekata od javnozdravstvenog interesa
- ❖ metode i mjesta uzorkovanja
- ❖ metode laboratorijskog ispitivanja vode za ljudsku potrošnju
- ❖ vrste i opseg analiza te broj potrebnih uzoraka vode za ljudsku potrošnju u svrhu ispitivanja njezine zdravstvene ispravnosti u građevinama prije izdavanja uporabne dozvole
- ❖ monitoring vode za ljudsku potrošnju i način provedbe procjene rizika u provedbi programa monitoringa vode za ljudsku potrošnju
- ❖ sadržaj i način odobravanja planova sigurnosti vode za ljudsku potrošnju
- ❖ način vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnosti javne vodoopskrbe.

Kako bi se stvorilo ujednačeno poimanje vode za piće, Članak 4 Pravilnik definira vodu za piće kao „svu vodu koja je u svojem izvornom stanju ili nakon obrade namijenjena za piće, kuhanje, pripremu hrane ili druge kućanske namjene, neovisno o njenom podrijetlu te neovisno o tome da li se isporučuje razvodnim mrežama, cisternama ili bocama ili spremnicima kao i sva voda koju subjekti u poslovanju s hranom upotrebljavaju za proizvodnju , preradu, konzerviranje ili prodaju proizvoda ili tvari namijenjenih za konzumaciju ljudi“ [17]. Nadalje, Člankom 5 Pravilnika propisuju se zahtjevi i standardi koje mora ispunjavati voda za piće, maksimalno dozvoljene vrijednosti parametara zdravstvene ispravnosti, metode laboratorijskih ispitivanja te mjere za praćenje zdravstvene ispravnosti kako bi se ljudi zaštitili od štetnih utjecaja

zagađenih i nepročišćenih voda. S tim je člankom svrha monitoringa vode za ljudsku potrošnju svedena na „dobivanje osnovnih podataka osenzorskim, fizikalnim, kemijskim i mikrobiološkim parametrima sukladnosti vode za ljudsku potrošnju te podataka o učinkovitosti prerade vode za ljudsku potrošnju (osobito dezinfekcije), gdje se ona provodi“ [17].

Ono što razdvaja Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće iz 2017. godine su novo uvedeni članci 7 i 8 koji definiraju nove uvjete dobivanja uporabne dozvole koji su usko povezani s zdravstvenom ispravnošću vode za ljudsku potrošnju u tim građevinama.

Tako se zdravstveno ispravnom vodom za piće smatra ona voda koja je Člankom 19 i Prilogom 1, definirana da [17]:

- a) „ne sadrži mikroorganizme, parazite i njihove razvojne oblike u broju koji predstavlja opasnost za zdravlje ljudi“
- b) „ne sadrži tvari u koncentraciji koje same ili zajedno s drugim tvarima predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi „
- c) ne prelazi vrijednosti mikrobioloških, kemijskih, radioaktivnih i ostalih pokazatelja prema Tablicama 5, 6, 7 i 8.

Tablica 5. Maksimalne vrijednosti mikrobioloških pokazatelja u vodi za piće

MIKROBIOLOŠKI POKAZATELJI			
Pokazatelji	Jedinice voda za piće	MDK	Jedinice voda u ambalaži
Escherichia coli	broj/100 ml	0	broj/250 ml
Enterokoki	broj/100 ml	0	broj/250 ml
Clostridium perfringens (uključujući spore) (Napomena 1.)	broj/100 ml	0	broj/100 ml
Broj kolonija 22 □C	broj/1 ml	0	broj/1 ml
Broj kolonija 36 □C	broj/1 ml	0	broj/1 ml
Enterovirusi (Napomena 2.)	broj/5000 ml	0	broj/5000 ml
Pseudomonas aeruginosa	broj/100 ml	0	broj/250 ml
<p><i>Napomena 1.</i> - određuje se samo ako je voda za ljudsku potrošnju po porijeklu površinska voda i/ili voda krških izvora <i>Napomena 2.</i> – određuje se jedan puta godišnje tijekom monitoringa, a po potrebi i naputku nadležne epidemiološke službe i češće</p>			

Tablica 6. Kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju

KEMIJSKI POKAZATELJI			
Pokazatelji	Jedinice	MDK	Napomena
Akrilamid	µg/l	0,10	4
Aluminij	Al mg/l	0,2	
Amonijak	NH ₄ ⁺ mg/l	0,50	
Antimon	Sb µg/l	5,0	
Arsen	As µg/l	10,0	
Bakar	Cu µg/l	2000	5
Barij	Ba µg/l	700	
Benzen	µg/l	1,0	
Benzo(a)pyrene	µg/l	0,01	
Berilij	Be µg/l		6
Boja	Mg/PtCo skale	20,0	
Bor	B µg/l	1000,0	
<p><i>Napomena 4.</i> – MDK vrijednost odnosi se na rezidualnu koncentraciju monomera u vodi, izračunato prema specifikacijama za maksimalno oslobađanje iz odgovarajućeg polimera u kontaktu s vodom. Ovi parametri određuju se samo kod vode za ljudsku potrošnju koja je distribuiran cijevima koje su načinjene od polimera.</p> <p><i>Napomena 5.</i> – MDK vrijednost se odnosi na uzorak vode uzorkovan prema odgovarajućoj metodi uzorkovanja na slavini, tako da predstavlja prosjek tjednog unosa.</p> <p><i>Napomena 6.</i> – za tumačenje dobivenih rezultata koriste se preporuke Svjetske zdravstvene organizacije.</p>			

Tablica 7. Parametri radioaktivnih tvari

RADIOAKTIVNOST			
Pokazatelji	Granična vrijednost pokazatelja	Mjerna jedinica	Napomena
Tricij	100	Bq/l	7
Ukupna primljena doza	0,10	mSv/godina	

Napomena 7. – povišene razine tricija mogu ukazivati na prisutnost drugih umjetnih radionuklida. Ako koncentracija tricija premašuje svoju vrijednost parametara, potrebna je analiza prisutnosti drugih umjetnih radionuklida.

Tablica 8. Najveća dopuštena količina ostataka nakon obrade zrakom obogaćenog ozonom

NAJVEĆA DOPUŠTENA KOLIČINA OSTATAKA NAKON OBRADE ZRAKOM OBOGAĆENOG OZONOM		
	Ostatak nakon obrade	Najveća dopuštena količina, µg/l
1.	otopljeni ozon	50
2.	bromat	3
3.	bromoform	1

Uz redovito testiranje zdravstvene ispravnosti vode za piće, Članak 15 Pravilnika uređuje i svrhu programa monitoringa vode za ljudsku potrošnju s kojima se [17]:

- ❖ provjerava učinkovitost uspostavljenih mjera radi kontroliranja rizika za zdravlje ljudi, u cijelom vodoopskrbnom sustavu od sliva preko zahvaćanja, pročišćavanja i skladištenja do distribucije, kao i zdravstvena ispravnost vode za ljudsku potrošnju na mjestima za provjeru sukladnosti iz Članka 6. stavka 2. Zakona o vodi za ljudsku potrošnju
- ❖ osigurava informacije o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju, kako bi se dokazalo ispunjavanje zahtjeva iz Članka 5. Zakona o vodi za ljudsku potrošnju
- ❖ utvrđuje najprikladniji način smanjivanja rizika za zdravlje ljudi

U svrhu ispitivanja zdravstvene ispravnosti vode za piće u okviru monitoringa s reprezentativnim brojem uzoraka, analiza uzoraka voda za piće mora, prema Člancima 18 i 21 Pravilnika, uključivati [17]:

- ❖ vodu na izvorištu prije procesa obrade i ako se direktno koristi kao voda za piće
- ❖ vodu nakon procesa obrade, odnosno dezinfekcije
- ❖ vodu u spremniku vode za piće
- ❖ vodu u razvodnoj mreži
- ❖ vodu na mjestu potrošnje
- ❖ vodu u ambalaži

Kako bi se uspostavila pravna mreža odgovornosti, Hrvatski zavod za javno zdravstvo je obavezan „uspostaviti bazu podataka o kvaliteti vode i izvršiti procjenu opasnosti od onečišćenja izvorišta sukladno ovom Pravilniku u suradnji s pravnom osobom koja koristi i upravlja tim vodoopskrbnim sustavom i Hrvatskim vodama“ [17]. Radi boljeg nadgledanja i regulacije promjena u kvaliteti vode za piće, Hrvatski zavod za javno zdravstvo mora o svakoj povećoj promijeni ili odstupanju od zahtjeva ovog Pravilnika obavijestiti:

- ❖ pravnu osobu koja koristi i upravlja tim vodoopskrbnim sustavom
- ❖ sanitarnu i vodopravnu inspekciju
- ❖ nadležna tijela državne uprave

Ako se pak odredi da voda nije zdravstveno ispravna, pravna osoba iz članka 7. ovog Pravilnika mora:

- ❖ ograničiti ili prekinuti isporuku vode
- ❖ obavijestiti potrošače i dati odgovarajuće preporuke
- ❖ istražiti uzrok
- ❖ provesti hitne mjere za uklanjanje uzroka zdravstvene neispravnosti
- ❖ obavijestiti stručno povjerenstvo i nadležnu sanitarnu inspekciju odmah po saznanju, a najkasnije u roku od 24 sata

Kako bi se izbjegla kontaminacija vode za piće ili njena nedovoljna zdravstvena ispravnost, Pravilnik zahtjeva da pravna ili fizička osoba prije korištenja novog izvora u svrhu javne vodoopskrbe mora „obaviti ispitivanje te vode najmanje četiri puta godišnje u hidrološkoj godini“ ili pak „jednokratno ispitivanje“ prije ponovnog korištenja ako taj izvor nije bio korišten duže od šest mjeseci čl. 12 [17].

3. Uzorkovanje

Uzorkovanje voda je postupak uzimanja reprezentativnih uzoraka za određenu cjelinu koji prethodi fizikalno-kemijskom i mikrobiološkom ispitivanju voda u svrhu kontrole njihove zdravstvene ispravnosti ili ekološke kvalitete. Kako bi se odabrao uzorak koji će biti reprezentativan za cijelu populaciju, uzorak mora imati ista biološka, kemijska i fizikalna svojstva kao i cjelina. Ako se naglasak stavlja na način izbora uzoraka, oni mogu biti:

1. Probabilistički: izabrani prema kriteriju matematičke vjerojatnosti „koju za izbor u uzorak ima svaka pojedina jedinica populacije osnovnog skupa“ [18].

Uvjeti probabilističkih uzoraka su:

- a) vjerojatnost da bude izabran kao uzorak mora biti definirana za svaki član populacije
- b) izbor elemenata mora biti što objektivnije moguće

Prema mogućnostima odabira te odnosu uzoraka prema populaciji, probabilistički uzorci mogu biti jednostavni slučajni (gdje svi članovi imaju jednake šanse biti izabrani), slučajni sustavni (gdje se koristi n-ti interval za odabir svakog elementa, a prva jedinica je izabrana slučajno), slučajni stratificirani (gdje se elementi iz populacije grupiraju u homogene skupine) i klusterski uzorak (gdje se koristi jednostavni nasumični odabir).

2. Neprobabilistički: sve ostale vrste uzoraka koji su odabrani u skladu s određenim kriterijima istraživača. Prema načinu odabiranja uzoraka, oni mogu biti kvotni (alternativa stratificiranom uzorku), prigodni (gdje se ispituju dostupni pojedinci), dobrovoljni, *snowball* (gdje svaki ispitanik identificira sljedećeg) i namjerni uzorak (gdje se stručnjak namjerno uzme uzorak).

Iako se prema načinu uzorkovanja čine kao veoma slične podvrste, prednost probabilističkog uzorkovanja je ta, da je bilo kakva pristranost ispitivača isključena te da se omogućuje sistematsko praćenje i kvantifikacija standardne pogreške uzoraka. S druge strane, neprobabilistički uzorci, budući da se većinom zasnivaju na nasumičnom uzorkovanju iako donose statistički znatne rezultate, sa sobom povlače sistematske greške nepoznatog uzroka te nužnu pristranost istraživača i metodologa koji su odabrali sve uzorke.

Kada se radi o testiranju pitke vode ili ispitivanju kvalitete površinskih i podzemnih voda u sklopu Direktive vrlo je važno da se provede ispravno, vremenski određeno i statistički obrađeno probabilističko uzorkovanje vodnih tijela.

Uzorak (tvar ili supstanca) koji analiziramo sastoji se od analita i matrice. Analit je ciljani dio uzorka koji se želi analizirati i obraditi, a matrica je sinonimna za sve ostale sastave tog uzorka, koji nisu ciljano analizirani. Kako bi se analiza što točnije i vjernije obradila, postoji potreba za korištenjem reprezentativnih uzoraka.

Ideja reprezentativnog uzorka jest da se on sastoji od svih bitnih obilježja cjeline koja se želi analizirati, homogen je, stabilan i siguran kako bi se na njemu čim točnije mogla provesti analiza koja bi bila indikativna o ostalim sastavnicama vodnog tijela koje se analizira.

Kako bi se našla oprema za uzorkovanje te se ono ispravno izvelo istraživač mora definirati svrhu uzorkovanja te ciljane kemijske ili fizikalne informacije koje će pridobiti tim postupkom. Da bi osigurao da je dobiveni uzorak ipak reprezentativan, mora zadovoljavati sljedeće parametre:

- ❖ reprezentirati populaciju koja se uzorkuje prema fizikalnim i kemijskim svojstvima
- ❖ mora postojati mogućnost osiguravanja odgovarajućeg broja istih uzoraka za različite korake kvantitativne ili kvalitativne analize
- ❖ biti dobiven u određenom te definiranom vremenskom intervalu i imati određenu učestalost

Nadalje, plan samog uzorkovanja temelji se na statističkom planiranju uzorkovanja koji mora biti jasno definiran prije početka njegovog prikupljanja. Budući da same greške tijekom nepravilnog uzorkovanja mogu dovesti do veoma visokih grubih pogrešaka, koje su obično puno veće no sistematske pogreške dobivene zbog neispravnih mjernih instrumenata.

3.1. Vrijeme uzorkovanja

Vrijeme uzorkovanja površinskih i podzemnih voda u Republici Hrvatskoj određeno je Odlukom o donošenju „Metodologije uzorkovanja, laboratorijskih analiza i određivanja omjera ekološke kakvoće bioloških elemenata kakvoće“ iz 2016. godine. Budući da se

vodna tijela dijele na specifične podtipove koji odgovaraju raspodjeli flore, faune i geografskom položaju svakog pojedinog tijela, vrijeme uzorkovanja uvelike ovisi o tipu vodnog tijela koje se nadgleda [18].

S time, vrijeme uzorkovanja svakog pojedinog vodnog tijela definirano je u Tablici 9.

Tablica 9. Vrijeme uzorkovanja površinskih i podzemnih voda ovisno o njihovoj vrsti

Vodno tijelo	Biološki element kakvoće	Vrijeme uzorkovanja
rijeka	Fitoplankton	jednom mjesečno, od travnja do rujna
	Fitobentos	u proljetnom razdoblju u vrijeme niskog vodostaja i stabilnih hidroloških prilika, najmanje dva (optimalno tri) tjedna nakon visokog vodostaja
	Makrofiti	jednokratno tijekom ljeta i rane jeseni od lipnja do rujna izbjegavati vrijeme visokih voda, prigodan srednji i nizak vodostaj
	Makrozoobentos	velike rijeke: srpanj – rujna Mura, Drava: prosinac – veljača tekućice koje presušuju: ožujak – svibanj ostale tekućice: ožujak – travanj ne smije se uzorkovati u vrijeme visokih voda i do tri tjedna nakon visokih voda i ostalih prirodnih procesa i poremećaja
	Riba	Vodno područje rijeke Dunav: kasno ljeto, rana jesen Jadransko vodno područje: proljeće
jezero	Fitoplankton	tijekom dana, jednom mjesečno od travnja do rujna
prijelazne vode	Fitobentos	proljeće litoralnoj zoni
	Makrofiti	ljeto i rana jesen, od rujna (srpanj i kolovoz su optimalni za uzorkovanje)
	Makrozoobentos Fitoplankton (biomasa-koncentracija Klorofila A)	tijekom travnja ili svibnja tijekom dana, usporedno s mjerenjem i uzorkovanjem vode za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje
	Makrofiti – Morske Cvjetnice	srpanj, kada su <i>Cymodocea nodosa</i> na vrhuncu razvoja
	Makrozoobentos	između svibnja i listopada
	Riba	optimalno kasno proljeće

priobalne vode	Fitoplankton (biomasa-koncentracija Klorofila A)	tijekom dana, usporedno s mjerenjem i uzorkovanjem vode za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje
	Makrolaze	tijekom proljeća
	Morske Cvjetnice	kasno ljeto, rana jesen
	Makrozoobentos	između svibnja i listopada

3.2. Mjesto uzorkovanja

Ovisno o elementu kojeg se uzorkuje moguća mjesta uzorkovanja su:

- ❖ vodovodni sustav
- ❖ cisterne, zdenci, piezometri
- ❖ stajaćice/tekućice

Budući da je vodovodni sustav kompleksan sistem cijevi i raznih ostalih komponenata, uzorkovanje unutar vodovodnih sustava obavlja educirano osoblje koje dobro poznaje vodovodni sustav. Ovisno o vrsti vodovodnog sustava izbor mjesta uzorkovanja može se promijeniti prema varijacijama u potrošnji vode te prema ultimativnim zahtjevima postavljenim u Metodologiji uzorkovanja, laboratorijskih analiza i određivanja omjera ekološke kakvoće bioloških elemenata kakvoće. Kada se sumnja na otrovnost vode unutar vodovodnog sustava, zadaća Komisije, pravne službe i Ministarstva za javno zdravstvo je odrediti individualne sustave kontrole za svaki vodovod. Kako bi se zadovoljili svi zahtjevi Metodologije, Pravnika i Direktive, kod uzorkovanja vodovodne vode potrebno je uzeti 10-20 uzoraka na određenim dijelovima sustava. To uzorkovanje se obavlja nakon što se vodu pusti da teče 10-20 minuta te se zatim izravno pušta u posudu za uzorkovanje. Budući da su cijevi unutar vodovodnog sustava metalne, postoji opasnost da se metal može otopiti iz cijevi nakon stajanja vode u cijevima. Kako bi se napravila mikrobiološka analiza, „slavina se prethodno zagrije plamenom kako bi se spriječila kontaminacija uzorka“ [19].

S druge strane, kada se radi o uzorkovanju cisterne, zdenaca ili piezometara u kojima se nalazi podzemna voda, takvo uzorkovanje odrađuje se sa sondom ili izravno posudom. Piezometri koji se koriste za uzorkovanje podzemnih voda; za svaku podzemnu žilu

buši se piezometar, a ispitivanje se provodi sisaljkom u različitim režimima podzemnih voda u različito doba godine [19].



Slika 7. Uzimanje uzoraka vode iz zdenca [20]

Budući da, kad se prelazi na veće površinske vode nije dovoljan jedan uzorak s određenog mjesta nego je potrebno više uzoraka u odnosu na potencijalni izvor onečišćenja, vode stajaćice najčešće se uzorkuju na različitim dubinama sa sondama iz čamaca ili drugih plovila. Kada se radi o tekućicama budući da je njihov protok stalno promjenjiv, njihovo uzorkovanje je dosta problematično. Kod tekućica se uzimaju uzorci vode na različitim dubinama pomoću sonde, sisaljke ili automatskog uzorkivača.



Slika 8. Uzimanje uzoraka vode s rijeke Omble [21]

3.3. Način uzorkovanja

Svaki tip podzemnih i površinskih voda u Republici Hrvatskoj, zadanih Direktivom i Pravilnikom ima određena svojstva koja ga dijele od ostalih vodnih tijela. Prema tome, postupak uzimanja uzoraka ovisi o:

- ❖ količini materijala iz kojeg se uzima uzorak
- ❖ fizikalnom stanju koji se analizira (kruto, tekuće, plinovito)
- ❖ kemiji materijala koji se analizira

Prema tome, sama metoda uzorkovanja usko je vezana s mjerenjem sistematskih varijabli i njihovom budućom analizom.

Kada se radi o uzorkovanju voda, uzorci se mogu uzimati slučajno ili selektivno na mjestu najjačeg protoka dok se istovremeno, obavlja i mjerenje količine vode.

Slučajno uzimanje uzoraka kao način uzorkovanja dijeli se na:

- Jednostavno: gdje svaki uzorak ima podjednaku priliku da bude odabran, obično u homogenoj populaciji. U ovakvim slučajevima analiza rezultata je jednostavan jer ne postoje ograničavajući parametri, a jedini nedostatak je broj uzetih uzoraka
- Sistematsko: gdje se prvi uzorak odabire slučajno, a ostali u određenim n-tim intervalima, kao što bi bio promjer uzimanja uzoraka iz tanka u određenim vremenskim ili volumnim intervalima. Ovaj postupak slučajnog uzimanja uzoraka najpopularniji je u vodnim tijelima gdje se žele odrediti lokacije s visokom koncentracijom onečišćenja i njegov trend u određenom vremenskom razdoblju. Ako je izvor onečišćenja poznat, oko njega se odrede ispitna područja te se koristi predložak uzorkovanja sa koncentričnim kružnicama. U drugim slučajevima raspored i vrijeme uzorkovanja može u potpunosti ovisiti o ispitivaču ili ciljanoj informaciji koju se uzorkovanjem želi izvući.
- Slojevito: gdje je ukupna količina vodnog tijela podijeljena te se iz svakog sloja uzimaju slučajni uzorci kao što bi to bio primjer uzorkovanja ekološki kompliciranijih vodnih tijela čiji slojevi pripadaju pod različite podtipove. Ovakav tip uzorkovanja ima najveću preciznost te se zbog načina podjele vodnih tijela koristi za uzorkovanje heterogenih populacija i vodnih površina.

S druge strane, selektivno uzimanje uzoraka podrazumijeva „izdvajanje uzoraka određenih karakteristika“ [19]. Ovakva vrsta uzorkovanja bi se radila na primjeru zagađenih vodnih tijela ili kontaminiranih izvora pitke vode koji bi se zatim mogli specifično analizirati za koncentracije otrovnih, štetnih i toksičnih tvari prisutnih u tim vodnim tijelima.

Iako je selektivno uzimanje uzoraka kontrolirano kod svakog koraka, pogreške tijekom uzorkovanja se ipak događaju te mogu biti sistematske, grube ili slučajne. Sistematske pogreške su one koje nastaju zbog neispravnih mjernih instrumenata, izbora pogrešne metode mjerenja ili njenog pogrešnog izvođenja te se prema uzroku, mogu podijeliti na:

- a) pogreške instrumenta: kod kojih je problem u baždarenosti instrumenta pa će se zato konzistentno pokazivati previsoke ili preniske vrijednosti rezultata uzorkovanja
- b) pogreške izvođača uzorkovanja: problem nastaje kad istraživač ne zna rukovati instrumentima
- c) pogreške okoline: generalne promjene u prirodi ili okolini uvelike će utjecati na izmjerene veličine, npr. razina vode tijekom poplava biti će konzistentno veća nego u normalnim uvjetima zbog porasta vodostaja

3.4. Oprema za uzorkovanje

Kad se radi o uzorkovanju površinskih voda, može se koristiti:

1. Posuda za uzimanje uzoraka (max.1L)

Kada se koristi posuda za uzimanje uzoraka vode (slika 9.), uzorak se obično uzima u određenim vremenskim razmacima. Nakon toga, uzorak se priprema za transport, po potrebi konzervira te sprema u hladnjak.



Slika 9. Posuda za uzimanje uzoraka vode [22]

Ova se posuda obično koristi kod uzimanja uzoraka na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda prilikom rada uređaja.

2. Uzorkivač na ispiranje

Ovaj se pribor za uzorkovanje sastoji od cijevi koja ima zaklopce na svojim krajevima kako bi obujmio i zatočio vodu unutar prostora za uzorak (slika 10.).



Slika 10. Uzorkivač na ispiranje [23]

Ovaj se uređaj koristi za uzorkovanje površinskih voda te se spušta vertikalno u vodu do mjesta uzimanja uzoraka

3. Boca za uzorkovanje (Mayerova boca)

Boca za uzorkovanje je najčešći dubinski uzorkivač i predstavlja staklenu bocu opremljenu utegom koja oko grla ima konopac za spuštavanje. Ova se boca obično koristi za prikupljanje uzoraka s donjih slojeva vodnih tijela i velikih dubina te se tako spusti do željene dubine, trzajem se oslobodi čep i boca se napuni.

4. Automatski uzorkivači

Automatski su uzorkivači su oni koji mogu raditi bez nadzora čovjeka te imaju mogućnost odabiranja režima uzorkovanja (slika 11.) [24].



Slika 11. Automatski uzorkivač

Taj se uređaj sastoji od peristaltičke crpke koja usisnom košarom usisava uzorke vode i skladišti ih u bocu.

S druge strane kad se radi o uzorkovanju podzemnih voda koristi se piezometar. Piezometar je „hidrogeološka bušotina izvedena na takav način da nivo vode u njoj ne odgovara nivou podzemna vode u njenoj okolini i služi za mjerenje udaljenosti od fiksne točke njegove konstrukcije do nivoa vode“. Prije uzorkovanja se iscrpi

minimalno 3 volumena piezometra kako bi se osigurao protok vode i njena reprezentativnost. Ovisno o tipu piezometra, za uzorkovanje se koriste:

- ❖ crpka - ovisno o promjeru piezometra, uzorkovanje vode crpkom je najlakši, efikasniji i najbolji način budući da prikuplja veće količine vode.
- ❖ *bailer* - je mehanički uređaj napravljen za uzimanje uzoraka podzemne vode iz bušotina.
- ❖ plastična ili staklena boca spuštена do dna piezometra može se koristiti kao način uzorkovanja ali samo nakon što je isprana jednim volumenom uzorka.

Uzorci dobiveni piezometarskim uzorkovanjem mogu se pohraniti u frižider ili smrznuti dok se većina analize obavlja na licu mjesta kao što je pH, elektroprovodljivost, temperatura, itd.

3.5. Konzerviranje uzoraka i priprema za analizu

Jednom kada se uzorci prikupe, oni se čim brže moraju dostaviti u laboratorij i obraditi u samo nekoliko sati. Ako se uzorci ne obrade u brzom roku, može doći do promjene većine pokazatelja (pH, temperature, otopljenog kisika, suspendiranih tvari, mutnoće, ukupno otopljenih plinova, KRK, BPK, mikroorganizam...). Ovisno o potrebama analize, pojedini uzorci mogu se zasebno uzorkovati te po potrebi konzervirati.

Kako bi se odredile promjene tijekom transporta i skladištenja da bi se pronašlo najoptimalnije vrijeme obrade uzoraka, najčešće se određuju miris, temperatura, pH, električna provodnost, CO₂, O₂ i H₂S na samom mjestu uzorkovanja i zatim ponovno u laboratoriju. Bilo kakve velike promjene u parametrima sugeriraju promjene uzoraka i njihovu nevjerodostojnost originalnom sistemu.

Ako se svojstva uzoraka žele očuvati u stanju u kojem su se nalazili u trenutku uzimanja, mogu se konzervirati (kako bi se zaustavile ili usporile promjene koje se odvijaju uslijed biokemijskih procesa) hlađenjem na 3 do 4 °C. Kada se radi o otpadnim vodama, konzerviranje je teže provesti jer se u uzorku nalaze netopljive tvari na čiji sastav može utjecati sredstvo za konzerviranje. U takvim se slučajevima konzerviranje odgađa te se analiza uzoraka radi u čim kraćem vremenskom roku od prikupljanja uzoraka, slijede upute u Tablici 10.

Tablica 10. Preporuke za konzerviranje i čuvanje otpadnih voda [25]

Određivanje	Posuda	Volumen uzorka / cm ³	Konzerviranje i čuvanje
kiselost	P. S (B)	100	24 sata, uz hlađenje
alkalnost	P. S (B)	200	24 sata, uz hlađenje
BPK	P. S	1000	6 sati, uz hlađenje
ukupni organski ugljik	S	100	Analizirati odmah, uz hlađenje ili zakiseljavati s HCl na pH = 2
CO ₂	P. S	100	analizirati odmah
KPK	P. S	100	analizirati što prije, dodati H ₂ SO ₄ do pH = 2
Cl zaostali	P. S	500	analizirati odmah
cijanidi	P. S	500	24 sata, dodati NaOH do pH =12, hladiti
fluoridi	P	300	-
masti i ulja	S	1000	Dodati HCl do pH = 2
jod	P. S	500	analizirati odmah
metali	P. S	-	filtrirati odmah i zakiseliti s HNO ₃ koncentracije 5 dm ³
amonijak	P. S	500	analizirati što prije, dodati 0,8 cm ³ H ₂ SO ₄ konc. / dm ³ , hladiti
nitriti		-	-
nitriti	P. S	100	analizirati što prije, dodati 40 mg HgCl ₂ / dm ³ i hladiti ili zamrznuti na -20°C
miris	P. S	500	analizirati što prije, hladiti
kisik otopljen	S	300	analizirati odmah
fenoli	S	500	24 sata, dodati H ₃ PO ₄ do pH = 4 i 1 g / dm ³ CuSO ₄ * 5H ₂ O, hladiti
fosfati	S (A)	100	odmah filtrirati, smrznuti na -10°C i dodati 40 mg / dm ³ HgCl ₂
sulfati	P. S	-	hladiti
sulfidi	P. S	100	dodati 4 kapi cink-acetata 1 mol / 100 cm ³
sulfiti	P. S	-	analizirati odmah
okus	S	500	analizirati što prije, hladiti
temperatura	-	-	analizirati odmah
zamućenje	P. S	-	analizirati odmah ili čuvati u mraku do 24 sata

P – polietilen, S – staklo, S (A) – staklo isprano s HNO₃ (1:1), S (B) – borosilikatno staklo. Ako staklo nije posebno preporučeno, bolje je upotrijebiti polietilenske posude.

Za transport i skladištenje uzoraka vode koriste se posude sa širokim otvorom koje se lako puno i prazne te nude mogućnost miješanja vode.

3.6. Analitičke metode analize

Analitička kemija je disciplina čiji je cilj određivanje, dokazivanje i odjeljivanje pojedinih sastojaka u uzorku neke tvari. Njeni korijeni proizlaze iz riječi „analit“ koja znači tvar ili sastojak koji se određuje. S druge strane, tvar ili sastojak u kojem se nalazi analit naziva se matica ili matrica. Ovisno o postupku obrade i prikupljanja podataka, ona se dijeli na kvalitativnu i kvantitativnu analizu.

3.6.1. Kvalitativna analiza

Kvalitativna analiza je način određivanja kemijskog sastava tvari. Kako bi se taj sastav otkrio, rade se analize koje prate odnose reagensa i ispitivane tvari kako bi se u konačnici donesla odluka o ispravnosti testirane tvari i njezine sukladnosti sa zakonom.

Ovisno o konačnom cilju analize, kvalitativne analize se mogu podijeliti na [26]:

- ❖ makro analiza (gramska metoda analize): masa uzorka je 0.5 – 1.0 g ili 20 mL otopine. Kako bi se talog odvojio od otopine, koriste se posude veće zapremnine te se tekućina filtrira pomoću filter papira.
- ❖ semimikro analiza (centrigramska metoda analize): masa uzorka je 0.01 ± 0.1 g ili 1 mL otopine. Kod ove vrste analize umjesto filter papira, talog se odvaja od tekućine uz pomoć centrifugiranja gdje se zatim u kivetu na dnu stvori talog iznad kojeg se nalazi supernatantna tekućina u kojoj se taj talog bio suspendiran. Zatim se radi analiza taloga ili supernatantne tekućine, ovisno o tome što se traži.
- ❖ mikro analiza (miligramska metoda analize): masa uzorka je 0.001 – 0.01 g ili 0.1 mL otopine. Kod ove vrste analize koja je zbog veličine uzoraka puno osjetljivija od prethodne dvije, kemijske se reakcije izvode na satnim stakalcima i jažicama.
- ❖ ultramikro analiza (mikrogramska metoda analize): masa uzorka je do 0.001 g ili 0.01 mL otopine. Na ovakvoj se mikro razini najčešće prati bakteriološki sastav voda putem mikroskopa.

Kada se radi o rijekama i jezerima, kvalitativna analiza najčešće podrazumijeva „određivanje sastava fitoplanktona (determinaciju vrsta) i ocjenu relativne brojnosti, što se postiže obradom mrežnog (živog) uzorka fitoplanktona“ [25]. S toga, kvalitativna

analiza spada pod ultramikro i mikrogramsku metodu analize u kojoj se koristi klasični ili invertni mikroskop. Budući da se ovakva vrsta analize temelji na mobilnosti i vitalitetu fitoplanktona, ona se mora napraviti na živom materijalu do 24h nakon uzorkovanja. Kako bi se odredila njihova prisutnost, znanstvenici koji rade determinaciju vrsta u uzorku rijeka ili jezera, dodjeljuju relativnu brojnost iz Tablice 11 [25].

Tablica 11. Skala za ocjenu relativne brojnosti fitoplanktona [25]

Relativna brojnost	Opis
1	Povremena vrsta
2	Rijetka vrsta
3	Umjereno prisutna vrsta
4	Brojna vrsta
5	Masovno prisutna vrsta

3.6.2. Kvantitativna analiza

Kvantitativna analiza je način određivanja količine ili međusobnog omjera sastavnica u tvari čija se mjerenja dobivaju na jedan od dva načina:

- ❖ mjerenjem mase, ili volumena uzorka
- ❖ mjerenjem nekog svojstva, kojeg ima proporcionalno prema količini analita u tom uzorku

Tako se kvantitativne metode analize mogu podijeliti na:

1. apsolutne: kemijske ili klasične
2. usporedbene: fizikalne ili instrumentalne

Dok se u komparativnim metodama koncentracija analita u uzorku tvari određuje usporedbom s poznatim standardom, u analitičkim se metodama određuju kvantitativna i kvalitativna svojstva tog uzorka koristeći razne načine mjerenja [25]. Prema tome, analitičke metode podrazumijevaju:

- ❖ gravimetrijske metode: zasnivaju se na određivanju mase analita ili nekog spoja koji je u poznatom kemijskom odnosu s analitom [25]
- ❖ volumetrijske metode: zasnivaju se na mjerenju volumena reagensa potrebnog za reakciju sa analitom koje će se u potpunosti zbiti

- ❖ elektroanalitičke metode: zasnivaju se na mjerenju električnih i elektrokemijskih svojstava analita ili nekog spoja kao što su potencijal, jakost struje, količina elektriciteta i otpor
- ❖ spektroskopske metode: zasnivaju se na mjerenju interakcije između elektromagnetskog zračenja i molekula, atoma analita ili se mjeri samo ispuštanje zračenja od strane analita.

Prema Pravilniku, kvantitativna analiza rijeke i jezera uključuje određivanje brojnosti fitoplanktona [25]. Takva se analiza vodi pomnim zabilježavanjem svih uočenih vrsta fitoplanktona, njihov broj na površini komorici za brojanje te njihova koncentracija. Nadalje, sama kvantitativna analiza uključuje i „mjerenje veličine svake pojedine vrste“ te nasljedni izračun njihovog biovolumena i preračunavanje u biomasu [25].

Kako bi se odredili fiziološki elementi stanja biljke, a s time i ekološko stanje vodnih tijela i prijelaznih voda u kojima se nalazi, potrebno je izvesti Cymox metodu. Prema toj metodi evaluira se stanje listova, korijenja i rizoma (modificiranih podzemnih stabljika nekih biljaka) [25]. Kako bi dala generalnu indikaciju o ekološkoj kvaliteti vodnih tijela ili bioloških elemenata, Cymox metoda objedinjuje sve elemente u jedan pokazatelj kakvoće – Cymox indeks.

$$OEK_x = \frac{C1_x - C1_{najlošija}}{C1_{najbolja} - C1_{najlošija}} \quad (1)$$

Rezultat Cymox indeksa, OEK, predstavlja vrijednost omjera ekološke kakvoće određene na temelju makrofita [23]. Tako je $C1_x$ vrijednost komponentnih bodova za postaju x, a $C1_{najbolja}$ i $C2_{najlošija}$ su vrijednosti komponentnih bodova za virtualno najbolju postaju.

S druge strane, kad se radi o morskim i slanim vodama, najbolji pokazatelj i modul za ocjenu ekološkog stanja su morske cvjetnice. Za takvu ocjenu ekološkog stanja potrebno je prvo odrediti modul za opću degradaciju izračunavanja indeksa POMI (*Posidonia oceanica* multivarijantni indeks). Za izračun POMI indeksa, potrebno je mjeriti devet različitih elemenata (tablica 12) [25].

Tablica 12. Elementi ocjene koji se koriste u POMI metodi [25]

Elementi indeksa	Opis
Gustoća izdanka	Broj izdanaka u kvadratima površine 0,1 6m ² (40x40 cm)
Pokrovnost livade	Postotna pokrovnost podloge izdancima
Lisna površina	Srednja površina listova (cm ²)
Nekroza	Srednja vrijednost nekroze listova (%)
Rezervna tvar (saharoza)	Sadržaj saharoze u rizomima (% suhe mase)
Omjer izotopa dušika ($\delta^{15}\text{N}$)	Omjer izotopa dušika u rizomima
Omjer izotopa sumpora ($\delta^{34}\text{S}$)	Omjer izotopa sumpora u rizomima
Olovo u rizomu	Količina olova u rizomima ($\mu\text{g/g}$ suhe mase)
Dušik u epifitimi	Količina dušika u epifitima sakupljenima s listova (% suhe mase)

Konačne vrijednosti omjera ekološke kakvoće (OEK), dobivaju se na isti način kao i sa Cymox metodom koje zatim služe kao indikatori vrijednosti ekološkog stanja svakog kutka određenog vodnog tijela.

4. Zaključak

Uzorkovanje površinskih i podzemnih voda uključuje prikupljanje reprezentativnih uzoraka pojedinačnih elemenata ili analita unutar matrica tvari u kojima se taj analit nalazi. Započevši sa 2000. godinom, Europska Unija donijela je Opću Direktivu o vodi gdje je zajedno sa svim zemljama članicama i saveznicima, donijela odluku o strožoj kontroli površinskih i podzemnih voda u svrhu očuvanja ekološke kvalitete planeta Zemlje za buduće naraštaje i bolju kvalitetu života od 2015- te godine na dalje. Zbog svoje opće primjenjivosti i strogih kriterija, iako je uvedena u 2000. godini, Opća Direktiva o vodi još je i dan danas na snazi. S time, Direktiva cilja na „dobar“ status svih vodnih tijela, površinskih ili podzemnih u EU preko evaluacija i testiranja biološke, hidromorfološke, fizikalno-kemijske i kemijske kvalitete vode. Ovisno o vodnom tijelu koje je potrebno uzorkovati, vrlo je važno da uzorkovatelj poznaje generalne značajke flore, faune i sastava vode u tim područjima kako bi najefikasnije i najtočnije mogao donijeti plan o uzorkovanju te određivati daljnje postupke analize. Budući da uzorkovanje može biti provedeno na jednostavan, slojeviti ili sistematski način te daljnja analiza može uključivati kvalitativne ili kvantitativne metode, od iznimne je važnosti definiranje ciljeva uzorkovanja kako bi

se oni točno i precizno ostvarili. Kako bi uzorkovanje bilo što efikasnije provedeno, Hrvatske vode su u ožujku 2016. godine donesle odluku o „Metodologiji uzorkovanja, laboratorijskim analizama i određivanju omjera ekološke kakvoće bioloških elemenata kakvoće“ s čime su stvorili dodatne smjernice za analizu uzoraka nudeći nove parametre u pravilniku čija je svrha standardizirati uzorkovanje i analizu površinskih i podzemnih voda u Republici Hrvatskoj. Budući da je najvažniji dio uzorkovanja taj da se uzorci uzmu sa statističkom sigurnošću, pravilno konzerviraju i obrade u roku, najvažnija oprema za uzorkovanje uključuje posudu za uzimanje uzoraka, uzorkivač na ispiranje, bocu za uzorkovanje i automatske uzorkivače za uzorkovanje površinskih te bailer, crpku i plastičnu ili staklenu bocu za uzorkovanje podzemnih voda. Kako bi uzorak vjerno predstavljao cjelinu vodnog tijela, jednaku važnost kao i sama oprema imaju mjesto i vrijeme uzorkovanja. Ovisno o vrsti biljnog i životinjskog svijeta prisutnog u vodnom tijelu, vrijeme uzorkovanja može biti sezonsko, jednom godišnje ili više puta mjesečno. S druge strane, ovisno o elementu kojeg se uzorkuje, mjesta uzorkovanja mogu biti vodovodni sustav, cisterne, zdenci, piezometri te stajačice i tekućice. U konačnici, osnovni cilj uzorkovanja i monitoringa površinskih i podzemnih voda jest očuvanje lokalne flore i faune u vodnim tijelima te poboljšanje kvalitete vode u svrhu poboljšanja kvaliteta života.

5. Literatura

- [1] Nollet LML., *Handbook of Water Analysis*, New York: Marcel Dekker; 2000. pp. 87-99.
- [2] World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, Vol. 1, 4rd edition, WHO Library Cataloguing, Geneva: pp. 3-6.
- [3] Kučar Dragičević S., Butučić J., Kufrin J., Zbrinjavanje otpada u Republici Hrvatskoj – postojeće stanje, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, Vol.57 No.3, 2006.
- [4] Zelena Akcija. Zaštita i nadzor pitke vode u Hrvatskoj. [informativni letak] "Utjecaj Hrvatskoj pridruživanja EU na zdravlje i okoliš".2009. Dostupno na: http://s3-eu-west-1.amazonaws.com/zelena-akcija.production/zelena_akcija/document_translations/800/doc_files/original/ZA-letak-vode-fin.pdf?1327915375 Datum pristupa: 28.08.2018.
- [5] Rainwater FH., Thatcher LL., *Methods for collection and analysis of water samples* Water Supplz Paper; 1960.
- [6] Fetter CW., *Applied Hydrogeology*, Waveland Press; 4rd edition, 2018
- [7] Ludwig D., Hilborn R., Walters C., *Uncertainty, Resource Exploitation, and Conservation: Lessons from History, Science*, Vol. 260, 1993. pp. 17- 36.
- [8] Mayer D. Zalihe pitkih voda u Republici Hrvatskoj, *Rudarsko-geološko-naftni zbornik* Vol.8. Str. 27-35. Zagreb. 1996. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/13553> Datum pristupa: 28.08.2018.
- [9] Pejdo A., Šiljković Ž., *Mogućnosti navodnjavanja podzemnim vodama u Hrvatskoj*, *Geoadria*, Vol. 12 No. 2, 2007. str. 111-129.
- [10] Bačani A., *Hidrogeologija*. Zagreb: Rudarsko-geološko naftni fakultet, 2006.
- [11] European Commission: Directive 2000/60/EC Dostupno na: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0004.02/DOC_1&format=PDF Datum pristupa: 28.08.2018.

[12] Hrvatske Vode, Plan upravljanja vodnim područjima 2016. - 2021. Nacrt, 2015.
Dostupno na:

http://www.voda.hr/sites/default/files/pregled_znacajnih_vodnogospodarskih_pitanja.pdf
Datum pristupa: 28.08.2018.

[13] CIS Vodič br. 2. Dostupno na: http://www.voda.hr/sites/default/files/2_-_identifikacija_vodenih_cjelina_-_reg.pdf Datum pristupa: 28.08.2018.

[14] CIS Vodič br. 4. Dostupno na: http://www.voda.hr/sites/default/files/4_-_identifikacija_i_odredivanih_vodenih_cjelina_-_reg.pdf Datum pristupa: 28.08.2018.

[15] CIS Vodič br. 5. Dostupno na: http://www.voda.hr/sites/default/files/5_-_prijelazne_i_priobalne_vode_-_tipologija_referentni_uvjeti_i_klasifikacijski_sustavi_-_hrv.pdf Datum pristupa: 28.08.2018.

[16] Zajednička strategija implementacije za okvirnu direktivu o vodama (2000/60/EC). Sveobuhvatni pristup klasifikaciji ekološkog statusa i ekološkog potencijala. 2003. Dostupno na: http://www.voda.hr/sites/default/files/13_-_sveobuhvatan_pristup_klasifikaciji_ekoloskog_statusa_i_ekoloskog_potencijala_-_reg.pdf Datum pristupa: 28.08.2018.

[17] Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, (2017.). Narodne Novine [15.12.2017.]

[18] Pavić D. Uzorci i uzorkovanje. Kvantitativne metode istraživanja, 2016. izdavač grad

[19] Sučić H. Voda, uzorkovanje, transport i obrada. Inovativna škola za zelenu budućnost. 2015. Dostupno na: <http://www.inovativnaskola.eu/uploads/ekolaboratorij-drugi.pdf> Datum pristupa: 28.08.2018.

[20] Slika uzimanja uzoraka vode iz zdenca. Dostupna na: http://www.jpzszs.org.rs/ekofond/stranice/n_analiza_vode.html Datum pristupa: 28.08.2018.

[21] Slika uzimanja uzoraka vode s rijeke Omble. Dostupna na: <http://www.zzjzdnz.hr/hr/usluge/vode-i-more/ispitivanje-vode-za-pice> Datum pristupa: 28.08.2018.

[22] Slika posude za uzimanje uzoraka vode. Dostupna na: <http://www.chimtex.com/products-by-sub-category/sub/plastmasovi-izdeliya?page=12>

Datum pristupa: 28.08.2018.

[23] Slika uzorkivača na ispiranje. Dostupna na: https://issuu.com/milorad22/docs/prirucnik_za_bioloski_monitoring Datum pristupa:

28.08.2018.

[24] Slika automatskog uzorkivača. Dostupna na: <https://omiko.hr/proizvodi/uzorkivaci/>

Datum pristupa: 28.08.2018.

[25] Metodologije uzorkovanja, laboratorijskih analiza i određivanja omjera ekološke kakvoće bioloških elemenata kakvoće, (2014.). Narodne Novine.

[26] Radić Nj. Kukoč Modun L., *Uvod u analitičku kemiju*. Zagreb: Školska knjiga; 2013.

6. Popis slika

Slika 1. Hidrogeološka karta Republike Hrvatske

Slika 2. Koraci u identifikaciji i procesu određivanja HMWB i AWB

Slika 3. Kategorije površinskih voda

Slika 4. Podjela kategorija površinskih voda na vodna tijela

Slika 5. Elementi kvalitete koji se koriste za procjenu ekološkog statusa ili potencijala vodnog tijela

Slika 6. Kombiniranje indikativnih parametara da se procjeni kvaliteta vodnog tijela

Slika 7. Uzimanje uzoraka vode iz zdenca

Slika 8. Uzimanje uzoraka vode s rijeke Omble

Slika 9. Posuda za uzimanje uzoraka

Slika 10. Uzorkivač na ispiranje

Slika 11. Automatski uzorkivač

7. Popis tablica

Tablica 1. Vremenski raspored provedbe Direktive za vodu (iz Okvirne Direktive o Vodama)

Tablica 2. Čimbenici propisani za karakterizaciju prijelaznih voda

Tablica 3. Čimbenici propisani za karakterizaciju priobalnih voda

Tablica 4. Kodiranje određenih klasifikacija ekološkog statusa

Tablica 5. Maksimalne vrijednosti mikrobioloških pokazatelja u vodi za piće

Tablica 6. Kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju

Tablica 7. Parametri radioaktivnih tvari

Tablica 8. Najveća dopuštena količina ostataka nakon obrade zrakom obogaćenog ozonom

Tablica 9. Vrijeme uzorkovanja površinskih i podzemnih voda ovisno o njihovoj vrsti

Tablica 10. Preporuke za konzerviranje i čuvanje uzoraka otpadnih voda

Tablica 11. Skala za ocjenu relativne brojnosti fitoplanktona

Tablica 12. Elementi ocjene koji se koriste u POMI metodi