

Određivanje ukupnog dušika u površinskim vodama

Habijanec, Tena

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:354223>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

TENA HABIJANEC

ODREĐIVANJE UKUPNOG DUŠIKA U POVRŠINSKIM VODAMA

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2020.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za _____ u _____ sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, _____

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:

Igor Petrović

Članovi povjerenstva

- 1) Izr. prof. dr. sc. Nikola Sotarić
- 2) Izr. prof. dr. sc. Ivan Korać
- 3) Izr. prof. dr. sc. Anita Pihček Siračić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

ODREĐIVANJE UKUPNOG DUŠIKA U POVRŠINSKIM VODAMA

KANDIDAT:

TENA HABIJANEC

Tena Habijanec

MENTOR:

izv.prof.dr.sc. NIKOLA SAKAČ

VARAŽDIN, 2020.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnica: TENA HABIJANEC
Matični broj: 246 - 2018./2019.
Smjer: UPRAVLJANJE OKOLIŠEM

NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

ODREĐIVANJE UKUPNOG DUŠIKA U POVRŠINSKIM VODAMA

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Opći dio
3. Eksperimentalni dio
4. Rezultati i rasprava
5. Zaključak
6. Literatura
Popis slika
Popis tablica

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 16.03.2020.

Rok predaje: 07.09.2020.

Mentor:

Izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač



Predsjednik Odbora za nastavu:

Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

ODREĐIVANJE UKUPNOG DUŠIKA U POVRŠINSKIM VODAMA

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Nikole Sakač.

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, 31.08.2020.

TENA HABJIANEC
(Ime i prezime)

Tena Habjaneec
(Vlastoručni potpis)

IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

ODREĐIVANJE UKUPNOG DUŠIKA U POVRŠINSKIM VODAMA

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 31.08.2020.

NIKOLA ŠAKAČ

(Mentor)

(Vlastoručni potpis)

Zahvala

Zahvaljujem mentoru izv. prof.dr.sc. Nikoli Sakač na pomoći koju mi je pružio tijekom izrade ovoga rada. Hvala na izdvojenom vremenu, potpori, strpljenju te ukazanom povjerenju.

Također, zahvaljujem Zavodu za javno zdravstvo Varaždinske županije za pomoć kod izrade eksperimentalnog dijela te na ustupljenim podacima, posebice dipl.ing. Ireni Tomiek i dipl.ing. Ivani Boltičar.

Veliko hvala i mojoj obitelji na pruženoj podršci i strpljenju tijekom studiranja.

SAŽETAK:

Ukupni dušik u vodi je zbroj svih dušikovih spojeva u vodi, odnosno zbroj organskog i anorganskog dušika prisutnog u vodi. Uključuje organske spojeve dok u anorganski dušik spadaju nitrati, nitriti i amonijak. U ovom diplomskom radu određivana je koncentracija ukupnog dušika u površinskim vodama na 9 lokacija na području Varaždinske županije i 9 lokacija na području Krapinsko-zagorske županije, jednom mjesečno, za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine. Za analizu površinskih voda za ukupni dušik korišten je kivetni test (Hach Lange metoda – LCK 138). Dobiveni rezultati koncentracija ukupnog dušika u površinskim vodama obrađeni su u skladu s Uredbom o standardu kakvoće vode. Na području obje županije ni jedna lokacija uzorkovanja nije kategorije ekološkog stanja „vrlo dobar“ jer na svim lokacijama koncentracija ukupnog dušika prelazi 1,1 mgN/l barem jedan mjesec. Na području Varaždinske županije samo su dvije lokacije kategorije ekološkog stanja „dobar“, odnosno koncentracija ukupnog dušika ne prolazi 2 mgN/l (lokacija 1 i lokacija 5). Ostalih 7 lokacija prelazi graničnu vrijednost od 2 mgN/l. Na području Krapinsko-zagorske županije u kategoriju ekološkog stanja „dobar“ spada lokacija 3. Ostalih 8 lokacija prelazi graničnu vrijednost od 2 mgN/l. Najveća koncentracija ukupnog dušika na području Krapinsko-zagorske županije iznosila je 7,67 mgN/l na lokaciji 2 u listopadu 2019. godine. Najveća koncentracija ukupnog dušika na području Varaždinske županije iznosila je 6,74 mgN/l na lokaciji 6 u listopadu 2019. godine. Rezultati analize pokazali su da je voda na samo 3 lokacije kategorije ekološkog stanja „dobar“, dok je na ostalih 15 lokacija dopuštena granična vrijednost bila prekoračena.

KLJUČNE RIJEČI: površinske vode, ukupni dušik, kivetni test

SUMMARY:

Total amount of nitrogen in water is the sum of all nitrogen compounds in water; it is the sum of organic and inorganic nitrogen present in water. It includes organic compounds while inorganic nitrogen includes nitrates, nitrites and ammonia. In this paper, the concentration of total nitrogen in surface water was determined at 9 locations in Varaždin County and 9 locations in Krapina-Zagorje County once per month for the period from April 2019 to March 2020. A cuvette test (Hach Lange method - LCK 138) was used to analyse surface water for total nitrogen content. The obtained results of total nitrogen concentrations in the surface water were elaborated in accordance with the Regulation on Water Quality Standard. In both counties, none of the sampling locations had an ecological status "very good" since in all locations the concentration of total nitrogen exceeded 1.1 mgN/l for at least one month. In the area of Varaždin County, only two locations had an ecological status "good" since the concentration of total nitrogen did not exceed 2 mgN/l (location 1 and location 5). In other 7 locations the limit value of 2 mgN/l was exceeded. In the area of the Krapina-Zagorje County, location 3 was categorized as having an ecological status "good". In other 8 locations the limit value of 2 mgN/l was exceeded. The highest concentration of total nitrogen in Krapina-Zagorje County was 7.67 mgN/l at location 2 in October 2019. The highest concentration of total nitrogen in the area of Varaždin County was 6.74 mgN/l at location 6 in October 2019. Overall, the results of the analysis showed that the surface water in only 3 locations could be categorised as "good", while in the other 15 locations the permitted limit values were exceeded.

KEYWORDS: surface waters, total nitrogen, cuvette test

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Općenito o vodi.....	2
2.2. Površinske vode.....	3
2.3. Dušik i spojevi dušika u vodama.....	4
2.4. Metode određivanja ukupnog dušika.....	13
2.5. Hidrografska obilježja županija u kojima se provodi istraživanje.....	15
2.6. Zakonska regulativa.....	34
3. EKSPERIMENTALNI DIO	37
3.1. Materijali i metode.....	37
3.2. Instrumenti i kemikalije.....	37
3.3. Određivanje ukupnog dušika.....	37
4. REZULTATI I RASPRAVA	40
4.1. Vrijednosti ukupnog dušika na području Varaždinske županije.....	40
4.2. Vrijednosti ukupnog dušika na području Krapinsko-zagorske županije.....	46
5. ZAKLJUČAK	54
6. LITERATURA	55
POPIS SLIKA	59
POPIS TABLICA	61

1. UVOD

Voda je jedan od najvažnijih faktora za očuvanje života. Osnova je svih životnih oblika, ekosustava te ljudskog društva i njihovih aktivnosti. Izvori svježe vode na Zemlji su ograničeni i samo je mali dio pristupačan te iskoristiv za ljudsku uporabu kao i za ekosustave. [1]

Povećanjem broja stanovnika raste i potreba za korištenje i potrošnju pitke vode. Sve veća upotreba vode rezultirala je i promjenom kemijskog sastava što nadalje uzrokuje onečišćenje različitih vrsta vodotoka. Jedan od razloga onečišćenja površinskih voda je ispuštanje različitih otpadnih voda, komunalnih ili otpadnih voda industrije, u okoliš čime se negativno utječe i na mnogobrojne organizme kojima su ti vodotoci prirodno stanište. [2]

Razni spojevi dušika se koriste kao jedan od sastojaka u umjetnim gnojivima te je poljoprivreda najčešći antropogeni način unosa dušikovih spojeva u okoliš. Biljke za vrijeme rasta apsorbiraju dušikove spojeve iz gnojiva kroz sustav korijenja u biljku te se nakon razgradnje biljke ti spojevi otpuštaju u tlo. Nadalje, ispiranjem oborinama oni dospijevaju u površinske i podzemne vodotoke. [3]

Dušik se u vodi pojavljuje u obliku amonijaka, nitrata, nitrita i organskog dušika. Dušikovi spojevi predstavljaju sve veći problem u površinskom vodama. Jedan od razloga je taj što prevelika koncentracija dušikovih spojeva može dovesti do eutrofikacije koja ima negativni utjecaj na organizme kojima su površinske vode prirodno stanište. [2]

Cilj istraživanja je izmjeriti koncentracije ukupnog dušika u površinskim vodama na području Varaždinske županije i Krapinsko-zagorske županije.

2. OPĆI DIO

2.1. Općenito o vodi

Voda (H_2O) je molekula građena od dva atoma vodika i jednog atoma kisika koji su povezani kovalentnom vezom. Smatra se najvažnijim kemijskim spojem na Zemlji bez kojeg ne bi bilo života. Važan je sastojak živih organizama te zauzima više od dvije trećine Zemljine površine. Voda je bezbojna tekućina bez mirisa i okusa. Može biti u tekućem, plinovitom i krutom stanju. Ledište joj je na $0\text{ }^\circ\text{C}$, a vrelište na $100\text{ }^\circ\text{C}$. [4]

Sva voda na Zemlji tvori hidrosferu. Ona obuhvaća vodu koja se nalazi u atmosferi i litosferi, vodu koja se nalazi u oceanima, morima, rijekama, jezerima i močvarama te vodu u obliku snijega i leda. [5]

Voda nikad ne miruje, već se ona neprestano kreće s jednog mjesta na drugo te iz jednog oblika u drugi. Procjenjuje se da voda pokriva 71 % Zemljine površine, a oceani (slana voda) zauzimaju oko 96,5 % sve vode na Zemlji. [6]

Samo u rijekama količina vode iznosi $2\ 120\ \text{km}^3$ što je 0,0002 % ukupne vode na Zemlji. Prosječno godišnje isparavanje iznosi oko $511\ 000\ \text{km}^3$, a u atmosferi se prosječno nalazi oko $12\ 900\ \text{km}^3$ vode u obliku vodene pare, što je oko 40 puta manje. Što se tiče pitke vode na Zemlji, procjenjuje se da je od ukupne količine vode samo 25 mil. km^3 , odnosno 2,5 % vode slatko. Slatka voda na Zemlji se nalazi većinom u obliku leda, točnije oko 68 % pitke vode. [5]

Vode prema nastanku možemo podijeliti na [2]:

- oborinsku vodu – nastala je kao posljedica padalina (npr. kiša, snijeg), smatra se značajnom u hidrološkom ciklusu, nije potpuno „čista“ budući da u sebi sadrži krute čestice, plinove, mikroorganizme te ostale potencijalno štetne tvari, a koje se mogu lako prenositi (npr. vjetrom),
- površinsku vodu – zauzima najveći postotak vodenih površina na Zemlji,
- podzemnu vodu – nastaje pod utjecajem oborinskih i površinskih voda, nalazi se ispod Zemljine površine na različitim dubinama, ovisi o sastavu, dubini i debljini propusnih te nepropusnih slojeva, isparavanju, istjecanju na površinu i o količini vode [7].

2.2. Površinske vode

Površinske vode su svako nadzemno vodno tijelo i uključuju rijeke, jezera, potoke, močvarna područja te akumulacije. Površinskom vodom se smatraju i mora i oceani, iako su slani. Površinska voda sudjeluje u hidrološkom ciklusu. Voda u navedena vodna tijela dopijeva oborinama te otjecanjem, dok se gubitak vode događa zbog isparavanje i prodiranja vode kroz površinu u dublje slojeve zemlje. [8]

Razlikujemo tri vrste površinskih voda, a to su višegodišnja (postojana), kratkotrajna (prolazna) te umjetna. Postojane, odnosno trajne površinske vode su one vode koje se zadržavaju tijekom cijele godine te se nadopunjuju podzemnim vodama kada ima malo oborina. Kratkotrajne površinske vode postoje samo dio godine, a uključuju male potoke, lagune te rupe za vodu („water holes“). Umjetne površinske vode se nalaze u umjetnim građevinama, kao što su brane te izgrađena močvarna područja. [8]

Čovjek se za mnoge namjene oslanja na površinske vode budući da su dostupnije od podzemnih voda. Površinske vode su važan izvor pitke vode, a koriste se i za navodnjavanje poljoprivrednih površina. Močvarna područja sa površinskim vodama također su važna staništa za mnoge vodene biljke i divlje životinje. [8]

Površinske vode na Zemlji mogu se pratiti površinskim mjerenjem te satelitskim slikama. Brzina protoka toka mjeri se izračunavanjem pražnjenja, odnosno izračunavanjem količine vode koja se kreće nizvodno u jedinici vremena, u više točaka duž toka. Praćenje brzine toka je važno jer se pomoću njega mogu utvrditi utjecaji ljudske aktivnosti te klimatskih promjena na dostupnost površinskih voda. [8]

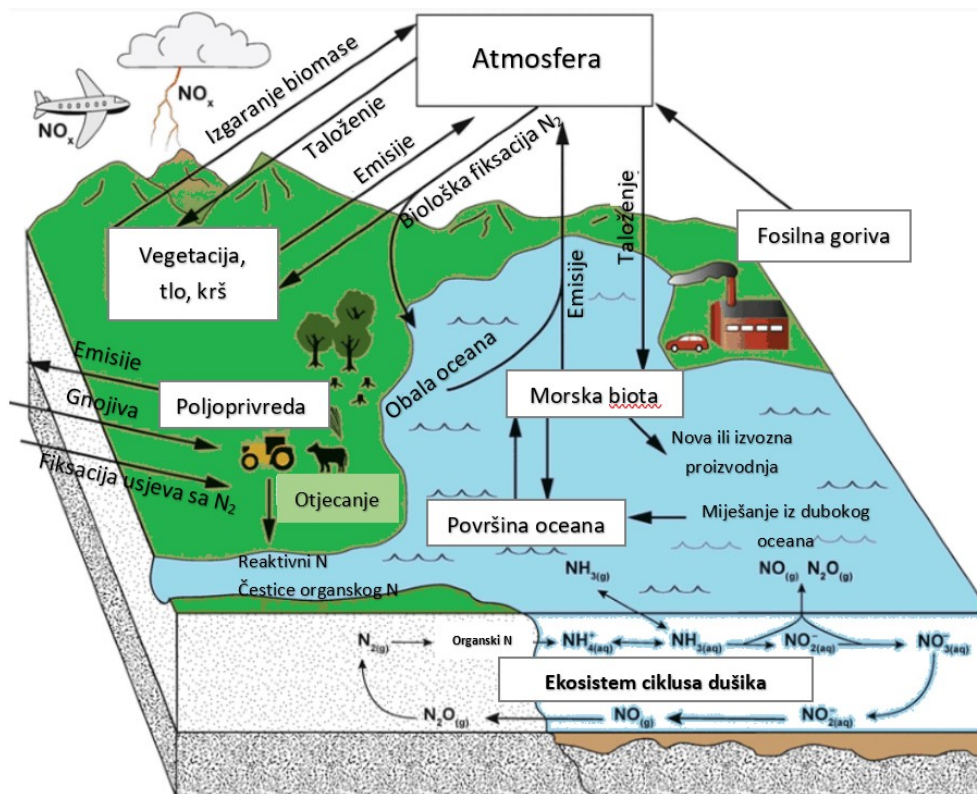
Također, važno je i praćenje vegetacije oko tijela površinskih voda. Uklanjanje vegetacije, požarom ili krčenjem šuma, može se negativno odraziti na površinske vode. Gubitak vegetacije može dovesti do povećanog površinskog otjecanja i erozije, što može povećati rizik od poplava. [8]

2.3. Dušik i spojevi dušika u vodama

Dušik, N je plin bez boje, mirisa i okusa. Lakši je od zraka i slabo je topljiv u vodi. Teško se izravno spaja s drugim elementima. Ne gori te ne podržava gorenje, ali u nekim uvjetima se može spajati s vodikom, kisikom te nekim metalima. [9]

Ciklus dušika opisuje biokemijsku transformaciju dušika u razne kemijske spojeve unutar ekosustava te prijenos tih spojeva kroz atmosferske, kopnene i vodene ekosustave. Većina dušika se nalazi u obliku, odnosno okruženju koje ga čini nedostupnim organizmima za njegov unos i metabolizam. Atmosferski dušik čini oko 50 % ukupnog dušika na Zemlji, dok se preostali dušik uglavnom nalazi u stijinama te je biološki nedostupan. S obzirom na nisku reaktivnost, dušik u stijinama se obično isključuje iz razmatranja ciklusa dušika. Iz tog razloga, oko 90 % atmosferskog dušika se nalazi u samom ciklusu dušika, i to u obliku N_2 . Drugi najveći izvor dušika se nalazi u oceanima (oko 9 %), ali značajan dio tog dušika (oko 99,98 %) se nalazi u oceanskim sedimentima i dubokim vodama pa ima vrlo malo „kruženja“ u odnosu na ostale kopnene i vodene izvore. Jedan od izvora dušika je i tlo u kojem se on nalazi u organskom obliku zbog brzog unosa u organizme dok je izvor neorganskog dušika u tlu vrlo mali. [10]

Na slici 1 je prikazan ciklus kruženja dušika. Kruženje se odvija između glavnih globalnih ekosustava (atmosferski, kopneni i vodeni ekosustav) te između dijelova unutar tih ekosustava. Primjer unutarnjeg kruženja dušika u ekosustavu prikazan je za obalni morski ekosustav (označen kao „Ekosistem ciklusa dušika“). Dušik se kreće između različitih tipova molekula, što uključuje anorganske i organske te plinovite i vodene oblike. Ljudska aktivnost, kao npr. izgaranje fosilnih goriva i poljoprivreda, snažno je utjecala na ciklus dušika. Ovaj antropogeni utjecaj uključuje povećani anorganski tok iz zemaljskog u vodeni ekosustav kroz otjecanje i povećani tok dušika (dušičnih plinova) iz zemaljskog u atmosferski ekosustav. Zbog antropogenog djelovanja je došlo i do povećanja anorganskog dušika u zemaljskim ekosustavima. [10]



Slika 1. Primjer ciklusa dušika [10]

Ljudi su svojom aktivnošću uvelike utjecali na ciklus dušika. Povećanje bioraspoloživog dušika u kopnenim i vodenim ekosustavima imalo je velik utjecaj na okoliš budući da je došlo do mijenjanja unutarnjih tokova dušika te povratne veze između atmosfere i biosfere. Izgaranjem fosilnih goriva, promjene u korištenju zemljišta te unosom anorganskog dušika u kopnene i vodene ekosustave u obliku gnojiva, došlo je do povećanja protoka dušika (NO₂, NO, N₂O) u atmosferu. [10]

Kruženje dušika između ekosustava se prvenstveno odvija biološkim transformacijama, odnosno mikrobnom disanjem i biljnom proizvodnjom. Iako rijetko, može doći i do nekih abiotskih pojava kojima se dušik pretvara iz jednog molekularnog oblika u drugi. Ključni proces u ciklusu dušika je fiksacija dušika, odnosno mikrobnim procesom u kojem atmosferski dušik (N₂) prelazi u oblik koji koriste biljke i drugi mikrobi (NH₄⁺). [10]

Najvažniji način dobivanja dušikovih spojeva od slobodnog dušika iz atmosfere je sinteza amonijaka od sastavnih plinova, odnosno od dušika i vodika. Atmosferski dušik se još može vezati proizvodnjom kalcijevog cijanamida ili oksidacijom dušika u električnom luku. Postoji još i biološka fiksacija dušika u kojem neke bakterije (npr. *Azotobacter*,

Bacterium radicola, *Rhizobium leguminosarum*) imaju sposobnost asimilacije elementarnog dušika iz zraka. Ostali organizmi mogu asimilirati dušik samo u vezanom obliku te se zbog toga fiksacija atmosferskog dušika smatra važnom u poljodjelstvu i prehrani. [9]

Čisti dušik se dobiva prema Lindeovu postupku. To je proces u kojem dušik nastaje frakcijskom destilacijom ukapljenog zraka na temelju razlika u vrelištima ukapljenog dušika (-195,8 °C) i kisika (-183 °C). [9]

Plinoviti dušik se može upotrebljavati kao sirovina za sintezu amonijaka, za dobivanje dušikovih oksida te kao zaštitni inertni plin kod kemijskih reakcija i zavarivanja. Ukapljeni dušik se upotrebljava kao rashladno sredstvo. [9]

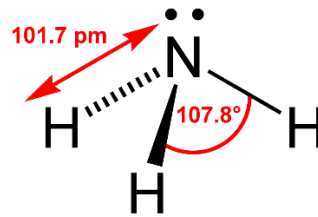
U atmosferski organski dušik ubrajaju se spojevi poput organskih nitrata, aminokiselina te drugih organskih kiselina s atmosferskim vijekom trajanja u rasponu od sekunde to nekoliko tjedana. [11]

Najvažniji anorganski dušikovi spojevi su: amonijak (NH₃), dušična kiselina (HNO₃) te njezine soli (nitrati), nitridi nekih elemenata, azidi teških metala i dušikovi oksidi (npr. dušikov monoksid (NO), dušikov dioksid (NO₂)). [9]

Amonijak, NH₃ je plin bez boje, karakteristična oštra mirisa. Lakši je od zraka te je lako topljiv u vodi. Dobiva se Haber-Boschov-im postupkom, odnosno izravnom sintezom dušika i vodika pod povišenim tlakom i pri visokoj temperaturi. Na slici 2 je prikazana struktura amonijaka. Amonijak je osnova gotovo svih sintetski dobivenih dušikovih spojeva. Najvećim udjelom se koristi za proizvodnju umjetnih gnojiva, a upotrebljava se još za proizvodnju dušične kiseline, mnogih amonijevih soli, natrijeva cijanida, kemijskih vlakana, eksploziva, bojila i drugo. [12]

Toksičan je za okoliš te je korozivan za pojedine materijale. Nije poželjan u vodenim ekosustavima budući da troši kisik za svoju oksidaciju. Pokazatelj je nedavnog onečišćenja dušikovim spojevima. Uz amonijev ion, NH₄⁺ indikator je mikrobne razgradnje organskih tvari koje u svom sastavu sadrže dušik. U površinskim vodama, amonijak se može pojaviti za vrijeme vegetacije u malim količinama. Ako se u vodi smanjuje količina amonijaka, a raste količina nitrata, to je pokazatelj da u njoj postoje

bakterije koje provode nitrifikaciju, odnosno bakterije koje prevode amonijak u nitratne ione. [3]



Slika 2. Struktura amonijaka

Dušična kiselina, HNO_3 je kemijski spoj koji se uvelike koristi u kemijskoj industriji. Koristi se kod proizvodnje sumporne, oksalne i fosforne kiseline. Sa sumpornom kiselinom se koristi za nitriranje organskih spojeva (npr. celuloze i glicerola) čime se kao produkti dobivaju međuproizvodi koji se koriste za proizvodnju eksploziva, boja, lakova, lijekova i slično. Može se upotrebljavati i za proizvodnju umjetnih gnojiva, kao laboratorijski reagens, te u metalurgiji za nagrizanje metala. [13]

Nitrati su soli dušične kiseline. Oni u prirodi nastaju oksidacijom atmosferskog dušika kod električnog izbijanja i raspadanja, odnosno truljenja organskih tvari koje sadržavaju dušik pomoću djelovanja bakterija. U industriji se proizvode reakcijom dušične kiseline i metala ili njihovih oksida, hidroksida te karbonata. Anorganski nitrati su topljivi u vodi, a zagrijavanjem se raspadaju te se razvijaju kisik, dušik ili dušikovi oksidi. [13]

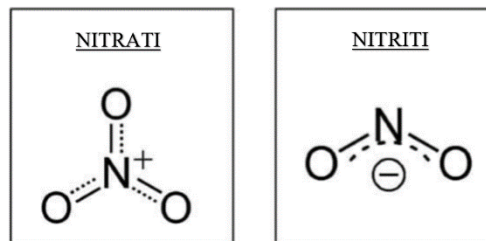
Nitratni ion, NO_3^- se sastoji od središnjeg atoma dušika koji je okružen sa tri atoma kisika koji su identično vezani na atom dušika (Slika 3). Ovaj ion pripada skupini poliatomskih iona. [3]

Nitrati su anorganske onečišćujuće tvari. Sami po sebi nisu toksični, ali u okolišu uzrokuju probleme ako se u njemu nalaze u velikim količinama. Unosom u organizam čovjeka ili životinje može uzrokovati nitratnu toksikozu koja u jetri metabolizira nitrate u nitrite. U hemoglobinu nitriti oksidiraju atome željeza iz Fe^{2+} u Fe^{3+} što omogućava vezanje kisika. [3]

Nitrati najvećim udjelom u okoliš dospijevaju poljoprivredom budući da se nalaze u umjetnim gnojivima. Apsorbiraju se kroz korijen u samu biljku te nakon žetve dolazi do razgradnje ostatka biljke i otpuštanja nitrata u okolno tlo. Nakon toga oborine uzrokuju ispiranje u dublje slojeve i u konačnici, u kopnene vodotoke i podzemne vode. U vodotocima povećanje koncentracije nitrata uzrokuje pojavu eutrofikacije. [3]

Nitrati su spojevi koji u velikoj količini nisu toksični za čovjeka, ali njegovi metaboliti te produkti reakcija (npr. nitrozoamini) u probavnom sustavu mogu predstavljati problem. Unos nitrata u organizam čovjeka se odvija preko probavnog trakta konzumacijom različitih proizvoda, kao što su voće, povrće, meso i pitka voda.

Nitriti su čvrsti ionski spojevi, a građeni su od aniona (NO_2^-) i kationa metala (Slika 3). Oni su najčešće korišteni reducensi u laboratoriju. [14] Nitrati i nitriti su spojevi koji su lako topivi u vodi te pokretljivi u okolišu pa se time mogu naći u vodotocima kao i u pitkim vodama.



Slika 3. Primjer strukture nitrata i nitrita [2]

Ukupni dušik u vodi je zbroj svih dušikovitih spojeva u vodi, odnosno zbroj organskog i anorganskog dušika prisutnog u vodi. Uključuje organske spojeve kao što su peptidi, nukleinske kiseline i proteini, dok u anorganski dušik pripadaju nitrati, nitriti i amonijak. Za određivanje ukupnog dušika često se koristi Kjeldahlova metoda. Ona se zasniva na određivanju ukupnog dušika te na određivanju amonijačnog dušika u vodi. Metoda funkcionira na način da se svi prisutni oblici dušika prevode u amonijak digestijom s kalijevim sulfatom (K_2SO_4) te sumpornom kiselinom (H_2SO_4) uz selenijev dioksid (SeO_2) kao katalizator. Nastali amonijak se određuje spektrofotometrijski. [3]

Izotopi dušika

Dušik ima 16 izotopa, od kojih su 2 stabilna dok su ostalih 14 radioaktivni s prekratkim poluživotom (>10 min) da bi imali ikakavu potencijalnu geokemijsku primjenu. Stabilni izotopi dušika su ^{14}N (~ 99,632 %) i ^{15}N (~ 0,368 %). Izotopi dušika se primarno primjenjuju u područjima istraživanja okoliša i paleookoliša, dijageneze sedimenata, stvaranja i evolucije tla te arheološkim studijama. Dva stabilna izotopa dušika nisu radioaktivna ni radiogena te se njihova brojnost nije mijenjala na Zemlji tijekom vremena. [15]

Stabilne varijacije izotopa zemaljskog dušika potječu od vibracijskih učinaka te su stoga prilično ograničene. Zemaljski omjeri $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ se uglavnom kreću između 3,356 i 3,750 x 10⁻³, a ove promjene su izražene korištenjem konvencionalne delta notacije gdje je

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{uzorak}} = [({}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N}) / ({}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N}_{\text{atmosferski dušik}}) - 1] \times 1000 \quad (1)$$

gdje je ${}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N}_{\text{atmosferski dušik}} = 0,0036764 \pm 0,0000041$. [15]

Vrijednost $\delta^{15}\text{N}$ koristi se zbog vidljivih promjena u količini nutrijenata te količini kisika koja utječe na denitrifikaciju u vodenom stupcu. Visoki sadržaj ^{15}N upućuje na veliku iskorištenost, dok manje vrijednosti ukazuju na nisku iskorištenost u sustavu. [16]

Izotopi dušika gotovo se isključivo mjere upotrebom N_2 kao analita te ionskog omjera masenih spektrometra (IRMS) s utjecajem elektrona na udar, koji djeluju u dinamičnom načinu pumpanja (uzorak se ili ionizira, ubrzava, otkriva ili se odmah ispumpava). Povijesno, dušik je ekstrahiran iz njegove matrice, kvantitativno pretvoren u plin, N_2 , pročišćen pomoću vanjskih vakuumskih tehnika ekstrakcije prije nego što je analiziran dvostrukim ulaznom masenom spektrometrijom. Veličina uzorka je obično > 5 mikromola, a preciznost na $\delta^{15}\text{N}$ bolja od 0,1 ‰. Povijesna metoda za analizu krutog uzorka (npr. stijenu, tlo), koja se naziva Dumasovo izgaranje, se sastoji od oksidacije uzorka u zatvorenoj cijevi pri ~ 900 °C, redukcije dušikovih oksida (ako ih ima) bakrom na ~ 600 °C i odvajanje CO_2 , SO_2 i H_2O od N_2 pomoću tekućeg dušika ili kalcijevog oksida. Danas, dušik se može ekstrahirati različitim postupcima, što uključuje drobljenje, lasersku ablaciju i laserskog grijanje (bilo u uvjetima oksidiranih, inertnih ili reducirajućih) te očistiti plinskom kromatografijom i/ili kemijskim i kriogenim

tehnikama. N i O izotopi nitrata se obično analiziraju uzgojem denitrificirajućih bakterija koje oslobađaju N₂O. [15]

Glavna plinovita frakcija zemljine atmosfere je dijatomejski dušik, N₂ (~ 78 %). Izotopski sastav atmosferskog N₂ je homogen te se koristi kao međunarodna referenca za notaciju δ¹⁵N, odnosno δ¹⁵N_{atmosfera} = 0 ‰. [15]

Povećanje koncentracije dušika predstavlja sve veći problem u vodama, posebice u zalihama pitke vode. Iz tog razloga je predložen novi indeks za detektiranje izvora dušika te za procjenu omjera dušika u kemijskim gnojivima prema organskom podrijetlu. Indeks je ekvivalent omjeru SO₄⁴⁻ prema ukupnom dušiku. [17]

Indeks odvajanja dušika (engl. Separation of Nitrogen Indeks, SNI) je ekvivalent omjeru SO₄⁴⁻ prema ukupnom amonijaku, nitritu i nitratu prema jednadžbi [17]:

$$SNI = \frac{SO_4^{2-} [meq/l]}{NH_4^+ + NO_2^- + NO_3^- [meq/l]} \quad (2)$$

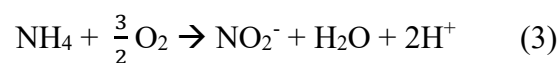
SNI vrijednost je niska za vode koje sadrže ostatke sa farmi (npr. stajski gnoj), dok je visoka za vode koje sadrže kemijska gnojiva. Smatra se da je vrijednost SNI za vodu koja sadrži kemijska gnojiva 1 ili više. [17]

Nitrifikacija je proces oksidacije amonijaka u nitrata preko nitrita. Odvija se u dvije faze. U prvoj fazi iz amonijaka nastaju nitriti, a u drugoj preko nitrita nastaju nitrati. Ovaj proces je aerobni postupak obrade te ga provode autotrofni mikroorganizmi. [2]

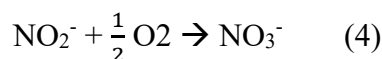
Bakterije koje provode postupak nitrifikacije pripadaju rodovima *Nitrosomonas sp.* i *Nitrobacter sp.* Bakterije prvo navedenog roda oksidiraju amonijak u nitrit, a one druge oksidiraju nitrit u nitrat. [2]

Jednadžbe koja prikazuju proces nitrifikacije [2] su sljedeće:

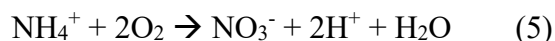
- oksidaciju amonijaka u nitrit:



- oksidacija nitrita u nitrat:



- ukupna reakcija nitrifikacije (odnosno oksidacija amonijaka do nitrata):

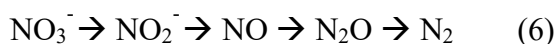


Na sam proces nitrifikacije utječu razni čimbenici, kao na primjer pH vrijednost, temperatura, kakvoća otpadne vode, koncentracija otopljenog kisika, kakvoća otpadne vode i alkalitet vodenog okoliša. Bakterije koje provode nitrifikaciju osjetljive su na mnogo anorganskih i organskih spojeva. Zbog toga su se pokazale kao dobri indikatori toksičnih spojeva u niskim koncentracijama. Osim bakterija, dobri indikatori su i različiti metali, kao na primjer nikal, krom i olovo. [2]

Obrnut proces od nitrifikacije je denitrifikacija. To je proces prevođenja nitrata u plinoviti dušik. Ovaj proces se postiže kemijskom denitrifikacijom, reverznom osmozom, kemijskim taloženjem, ionskom izmjenom. Biološka denitrifikacija je proces koji se najčešće koristi za uklanjanje dušikovih spojeva. [2]

Denitrifikacija se provodi u anaerobnim ili anoksičnim uvjetima samo kada su prisutni nitrati. Rodovi bakterija koje provode denitrifikaciju su: *Klebsiella*, *Moraxella*, *Pseudomonas*, *Thiobacillus*, *Alcaligenes* i drugo. Bakterije koje provode ovaj proces su fakultativno anaerobne ili anaerobne. [2]

Jednadžba koja prikazuje postupak denitrifikacije je sljedeća [2]:



Razni čimbenici također utječu i na proces denitrifikacije, a neki od njih su: pH vrijednost, mikroorganizmi koji provode denitrifikaciju, koncentracija otopljenog kisika, temperatura, hranjivi sastojci u otpadnoj vodi te alkalitet vodenog okoliša. [2]

Eutrofikacija je proces u kojem dolazi do povećanog unosa hranjivih tvari (npr. nitrati, fosfati) u neki vodeni ekosustav (Slika 4). Kao posljedica ovog procesa dolazi do ubrzanog rasta algi, sprječava se prodiranje svjetlosti u dublje slojeve, količina kisika se

smanjuje te dolazi do ugibanja raznih životinja. Dolazi i do promjene boje u tamnozelenu ili smeđu. Razlikujemo prirodnu eutrofikaciju i umjetnu eutrofikaciju. [3]

Prirodna eutrofikacija se događa zbog procesa prirodnog starenja jezera tokom kojeg se količina hranjivih tvari u vodenom sustavu povećava te se oligotrofno jezero (loš sadržaj hranjivih tvari) pretvara u eutrofno jezero (visok udio hranjivih tvari). Ugibanjem životinja i biljaka povećava se i udio nitrata i fosfata u vodi, dolazi do proizvodnje fitoplanktona, cvjetanje algi i vodene vegetacije. [18]

Umjetna eutrofikacija je proces eutrofikacije ubrzan zbog antropogenog djelovanja. Čovjek svojim djelovanjem uzrokuje dodavanje 80 % dušika i 75 % fosfora u vodene ekosustave. Aktivnosti koje utječu na umjetnu eutrofikaciju su korištenje umjetnih gnojiva i detergenata, ispuštanje industrijskog otpada, kanalizacijske vode i slično. [18]

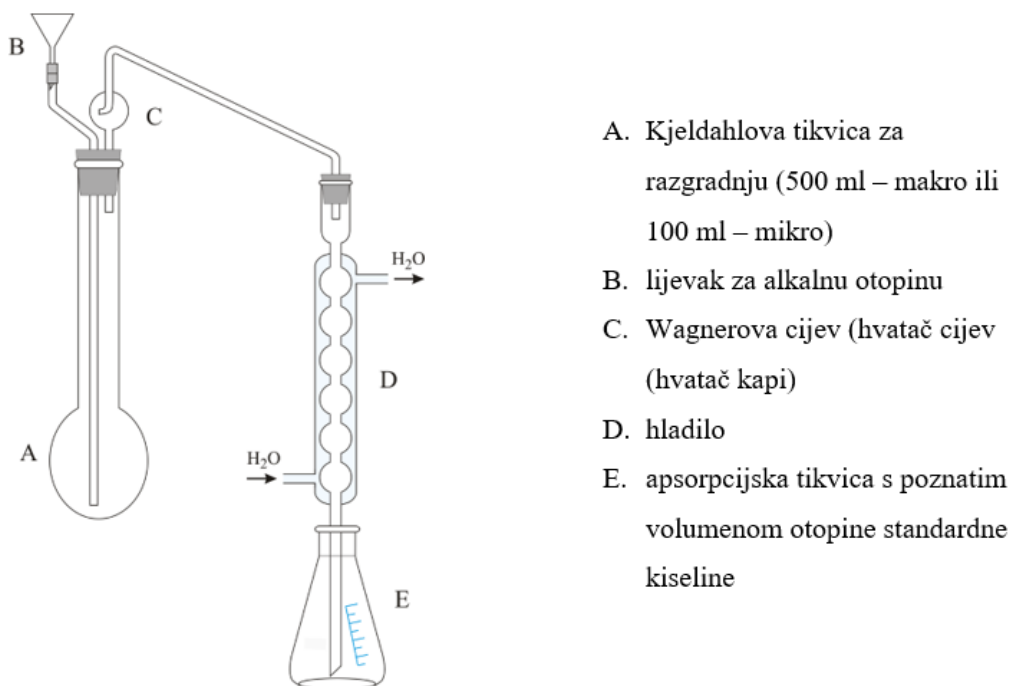


Slika 4. Proces eutrofikacije [3]

2.4. Metode određivanja ukupnog dušika

Kjeldahlova metoda je analitička metoda koja se koristi za određivanje dušika u organskim spojevima. Ime je dobila po danskom kemičaru Johanu Kjeldahlu koji ju je razvio 1880.-ih. [19] Na slici 5 je prikazana aparatura koja se koristi kod Kjeldahlove metode.

Postupak provođenja Kjeldahlove metode je sljedeći: u otopinu sa uzorkom se dodaje malo bezvodnog kalijeva sulfata te koncentrirane sulfatne kiseline. Smjesa se zagrijava, često uz prisutnost katalizatora, kao što je npr. bakrov sulfat. Dušik se veže u amonijev sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) iz kojeg se kuhanjem s natrijevim hidroksidom (NaOH) oslobađa amonijak. Oslobođeni amonijak odvoji se destilacijom te se skuplja u točno određenom volumenu standardne kiseline. Sadržaj dušika se određuje retitracijom viška kiseline. [19]



Slika 5. Kjeldahlov postupak [19]

Ukupni dušik se može određivati i pomoću kivetnog testa (Slika 6) kojeg prodaje tvrtka Hach Lange – LCK238. Test omogućava korištenje minimalnih količina reagensa te maksimalnu sigurnost [20]. Kod njega su proizvođači već napravili potrebne reagense

koji se samo po uputama dodaju po određenim redosljedima u određenu količinu uzorka. Koriste se reagensi A, B, C i D koji se miješaju prema uputama. Ova metoda uključuje zagrijavanje u termoreaktoru te završno mjerenje u spektrofotometru.



Slika 6. Kivetni test za ukupni dušik tvrtke HACH [20]

Prednosti kivetnog testa [20]:

- već dozirani reagensi omogućuju maksimalnu sigurnost,
- ekološki prihvatljivo zbog male količine utrošenih kemikalija
- jednostavna upotreba i fotometrijska provjera zapakirana u kompletno opremljenu kutiju,
- praktično doziranje reagensa bez mogućnosti pogreške,
- precizne te pouzdane vrijednosti mjerenja,
- diferencijacija između testova te raspona mjerenja pomoću boja,
- oznaka s crtičnim kodom za automatsko prepoznavanje fotometra.

2.5. Hidrografska obilježja županija u kojima se provodi istraživanje

Zavod za javno zdravstvo provodi uzorkovanje i analizu uzoraka površinskih voda na području Varaždinske i Krapinsko zagorske županije.

Varaždinska županija jedna je od županija u Hrvatskoj, površine 1 261, 29 km². Smještena je na rubnom području panonskog područja s dvije karakteristične reljefne cjeline: ravničarska cjelina na sjeveru (područje doline rijeke Dunav) te brežuljkasto-gorska cjelina na jugu i zapadu (područje Kalnika, Ivančice i Ravne gore). [21]

Na području Varaždinske županije (Slika 7) nalazi se dobro razvijena riječna mreža te se smatra značajnim hidrografskim čvorištem u Hrvatskoj. Sve tekućice, barem u hidrogeološkom smislu, pripadaju slivu rijeke Dunav, a dijele se na sliv rijeke Drave (rijeke Plitvica i Bednja sa pritocima) te sliv rijeke Save (rijeka Lonja sa pritocima) (Tablica 1). [21]

Na području Varaždinske županije nalaze se [21]:

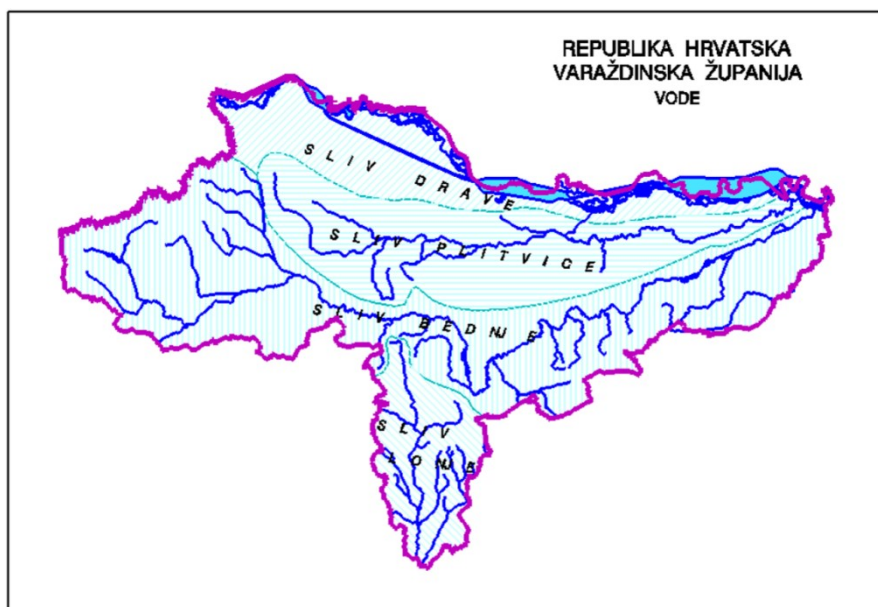
- rijeke i potoci,
- akumulacijska jezera, jezera nastala eksploatacijom šljunka te ostala jezera,
- podzemne vode u vodonosniku dravskog aluvija,
- izvori gorskog masiva Ivančice, Ravne gore te Kalnika.

U Varaždinskoj županiji je jedno od najvažnijih vodnih područja područje sliva rijeke Drave koje pripada u vodno područje rijeke Dunav. Što se tiče rijeke Dunav, njeno čitavo vodno područje određeno je kao sliv osjetljivog područja. [21]

Glavni vodotok u Županiji je rijeka Drava te ona odvodnjava najveći dio prostora. Rijeke Bednja i Plitvica pritječu rijeci Dravi s desne strane. Rijeka Drava ima longitudinalno usmjerenje čitave riječne mreže koje je određeno pravcem otjecanja same rijeke zapad-istok. Rijeka Lonja odvodnjava južni dio prostora, lijeva pritoka Save. [22]

Rijeka Drava ima nivalni režim, odnosno maksimum vode ima u lipnju, dok joj je minimum vode u prosincu. Što se tiče rijeke Plitvice, Bednje i Lonje, one imaju pluvijalno, odnosno kišni režim. Drugim riječima, one imaju maksimalne protoke u proljeće (ožujak – travanj) i nemaju tako povoljne hidrološke karakteristike. [22]

Što se tiče jezera na području Varaždinske županije, najstarija i najmanja akumulacija je Trakošćansko jezero (0,2 km²). Nalazi se u izvorišnom dijelu rijeke Bednje, a nastalo je polovicom 19. stoljeća za vrijeme od jedne od rekonstrukcije samog dvorca. Ostale jezerske površine na području Varaždinske Županije nastale su kao akumulacijska jezera stvorena za potrebe hidroenergetskog iskorištavanja rijeke Drave. [22]



Slika 7. Prikaz voda na području Varaždinske županije [22]

Tablica 1. Dužina i površina porječja većih rijeka na području Varaždinske županije [22]

Rijeka	Dužina u km			Površina porječja u km ²		Rijeka u koju utječe
	Ukupno	U županiji	U RH	Ukupno	U RH	
Drava	707	71	505	40,150	6,038	Dunav
Bednja	106	106	106	651	651	Dunav
Plitvica	65	65	65	144	144	Drava
Lonja	133	25	133	5944	5944	Sava

Krapinsko-zagorska županija, površine 1 224,22 km², smještena je na sjeverozapadnom dijelu Republike Hrvatske te pripada prostoru središnje Hrvatske. Ona je zasebna geografska cjelina koja se pruža od vrhova Macelja i Ivanšćice na sjeveru do Medvednice na jugoistoku. Na zapadu se nalazi rijeka Sutla, dok je granica na istoku vododijelnica porječja Krapine i Lonje. Na sjeveru graniči sa Varaždinskom županijom. [23]

Na području Krapinsko-zagorske županije se nalazi sveukupno 49 vodnih tijela površinskih voda te sva pripadaju tekućicama (Slika 8). Najznačajniji vodotoci su rijeke Krapina, Krapinica i Sutla. Područje Županije u hidrografskom smislu pripada slivu Crnog mora pa se tako područje čitave Županije svrstava u Vodno područje rijeke Dunav. [24]



Slika 8. Podslivovi i vodna tijela površinskih voda na području Krapinsko-zagorske županije [24]

Rijeka Krapina se smatra glavnim vodotokom na području Krapinsko-zagorske županije. Njezina duljina je 75 km, a porječje joj obuhvaća 1 123 km². Izvire na jugoistočnim padinama Ivanšćice (kod Podruta), a u rijeku Savu se ulijeva kraj Zaprešića. Glavne

pritoce rijeke Krapine možemo podijeliti na desne (Selnica, Batina, Reka, Velika reka, Krapinica te Horvatski potok) i lijeve (Žitomirica, Bistrica, Pinja, Toplica te Bistra). [25]

Rijeka Sutla je lijevi pritok Save, duljine 92,4 km, od čega se na teritoriju Hrvatske nalazi 89 km. Predstavlja graničnu rijeku između Hrvatske i Slovenije, a na području Krapinsko-zagorske županije nalazi se na njezinom zapadnom dijelu. Sutla izvire na južnim pristrancima Maclja, ispod Prevoja. Glavni pritoci rijeke Sutle su Mostica, Bistrica i Bizel. Ulijeva se u rijeku Savu u blizini Savskog Marofa. [26]

2.6. Zakonska regulativa

Najvažniji dokument koji se tiče voda u Hrvatskoj je Zakon o vodama (NN 66/19). Prema tom zakonu, vode su opće dobro te imaju osobitu zaštitu Republike Hrvatske. Njime su zaštićene sve vode na području Hrvatske, što uključuje površinske vode i podzemne vode, uključujući i priobalne vode. [27]

Zakonom o vodama se: “uređuje status voda, vodnoga dobra i vodnih građevina, upravljanje kakvoćom i količinom voda, zaštita od štetnog djelovanja voda, detaljna melioracijska odvodnja i navodnjavanje, posebne djelatnosti za potrebe upravljanja vodama, institucionalni ustroj obavljanja tih djelatnosti i druga pitanja vezana za vode i vodno dobro“. [27]

Još jedan od značajnijih dokumenata u Hrvatskoj je Uredba o standardu kakvoće vode. Donesena je 2019. godine na temelju članka 47. stavka 1. Zakona o vodama (NN 66/19). Uredbom su propisani: „standardi kakvoće vode za površinske vode (uključujući priobalne vode i vode teritorijalnog mora) te podzemnih voda, posebni ciljevi zaštite voda, kriteriji za utvrđivanje ciljeva zaštite okoliša, uvjeti za produženje rokova za postizanje ciljeva zaštite okoliša, elementi za ocjenjivanje stanja voda, monitoring stanja voda te izvještavanje o stanju voda“. [28]

„Provedbom programa mjera utvrđenih Planom upravljanja vodnim područjima ostvaruju se, uz ciljeve zaštite voda navedene u članku 46. Zakona o vodama i posebni ciljevi zaštite površinskih voda [28]:

- sprječavanje pogoršanja stanja svih površinskih voda, a da se pritom trajno ne ugrozi stanje drugih voda na istom vodnom području,
- zaštita, poticanje obnavljanja i obnavljanje svih površinskih voda radi postizanja dobrog stanja površinskih voda, a da se pritom trajno ne ugrozi stanje drugih voda na istom vodnom području,
- zaštita i očuvanje svih umjetnih i znatno promijenjenih tijela površinskih voda u cilju postizanja dobrog ekološkog potencijala i dobrog kemijskog stanja površinskih voda, a da se pritom trajno ne ugrozi stanje drugih voda na istom vodnom području,

- postupno smanjivanje onečišćenja prioritetnim tvarima i specifičnim onečišćujućim tvarima te prekid i postupno ukidanje emisija prioritetnih opasnih tvari.“

Prema Uredbi o standardu kakvoće vode, stanje površinskih voda se određuje na temelju ekološkog i kemijskog stanja tijela ili skupine tijela površinskih voda. Ekološko stanje se određuje u odnosu na biološke, hidromorfološke, osnovne fizikalno-kemijske te kemijske elemente koji prate biološke elemente navedene u Prilogu 2 Uredbe o standardu kakvoće voda. Kemijsko stanje površinskih voda se ocjenjuje u odnosu na pokazatelje kemijskog stanja navedenih u Prilogu 5 Uredbe o standardu kakvoće voda. [28]

Prema Uredbi o standardu kakvoće voda, tijelo površinske vode se razvrstava na temelju rezultata ocjene elemenata kakvoće u sljedeće kategorije ekološkog stanja [28]:

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

Prema Uredbi o standardu kakvoće voda, tijelo površinske vode se razvrstava na temelju rezultata ocjene elemenata kakvoće u sljedeće kategorije kemijskog stanja [28]:

- dobro kemijsko stanje,
- nije postignuto dobro kemijsko stanje.

Prema Članku 14. Uredbe o standardu kakvoće voda, stanje tijela površinske vode se određuje na temelju ekološkog, odnosno kemijskog stanja tog tijela, ovisno o tome koje je lošije. Stanje tijela površinske vode je dobro ako: ima vrlo dobro ili dobro ekološko stanje te ima dobro kemijsko stanje. Tijelo površinske vode nije u dobrom stanju ako: ima umjereno, loše ili vrlo loše ekološko stanje i/ili nije postignuto dobro kemijsko stanje. [28]

U tablici 3 su prikazane granične vrijednosti kategorija ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje, među kojima je i granična vrijednost ukupnog dušika u mgN/l. Za ovaj diplomski rad, granična vrijednost koja se ocjenjuje je vrijednost za Panonsku regiju.

Tablica 2. Granične vrijednosti izabranih kategorija ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje za područje Panonske ekoregije, oznaka tipa HR-R_4 [28]

EKOREGIJA	OZNAKA TIPA	KATEGORIJA EKOLOŠKOG STANJA	Granična vrijednost ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje – vrijednost 50-og percentila							
			Zakiseljenost	Režim kisika	Hranjive tvari					
			pH	BPK5	KPK-Mn	Amonijak	Nitrati	Ukupni dušik	Ortofosfati	Ukupni fosfor
		mg O2/l	mg O2/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg P/l	mg P/l		
PANONSKA	HR-R_4	vrlo dobro	7,4-8,5	1,2	1,8	0,07	0,7	1,1	0,03	0,05
		dobro	7,0-7,4 8,5-9,0	3,3	5,5	0,2	1,3	2	0,1	0,2

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Ukupni dušik određivan je pomoću kivetnog testa – Hach Lange metoda – LCK 138.

Uzorak površinske vode potreban za uzorkovanje je 1,3 mililitara. Kod provođenja testa potrebno je pratiti upute koje se nalaze u sastavu kivetnog testa.

3.2. Instrumenti i kemikalije

Oprema za uzorkovanje:

- Hach Lange UV/VIS spektrofotometar DR 3900
- Termoreaktor HT 200 S
- Kivetni test LCK 138 (površinske vode)
- laboratorijsko posuđe i pribor: reakcijske epruvete, pipete, laboratorijsko odmjereno posuđe – za pripremu CRM-a i razrjeđenje uzoraka

3.3. Određivanje ukupnog dušika

Proces određivanja koncentracije ukupnog dušika je sljedeći: u brzom slijedu u suhu reakcijsku epruvetu se doda 0,5 ml uzorka, 2,0 ml otopine A (LCK 238 A) i 1 tableta B (LCK 138/238/338 B). Reakcijska epruveta se odmah zatvori te se ne smije preokretati. Nakon toga se reakcijska epruveta zagrijava u termoreaktor HT 200 S 15 minuta. Nakon isteka vremena, epruveta se ohladi te joj se doda 1 MicroCap reagens (LCK 138/238/338 C). Reakcijska epruveta se zatvori te se promućka nekoliko puta dok ne nestane sav dodani reagens. U kivetni test se polako pipetira 0,5 ml digestiranog uzorka. Zatim se u njega pipetira 0,2 ml otopine D (LCK 138/238/388 D). Kiveta se odmah zatvori i promićka nekoliko puta dok se više ne vide tragovi reagensa. Nakon 15 minuta kiveta se temeljito očisti te se stavi u spektrofotometar i izmjeri koncentracija ukupnog dušika.

Umetanjem kivete u spektrofotometar DR 3900, uređaj se automatski prebacuje na metodu za određivanje ukupnog dušika, koncentracijskog područja 5 – 40 mgN/l. Mjeri se apsorbancija na 345 nm, a koncentracija ukupnog dušika se računa prema formuli (7), dobivenoj na temelju linearne regresijske analize vlastite kalibracijske krivulje.

Formula za izračunavanje koncentracije ukupnog dušika:

$$c \text{ (mgN/l)} = (\text{ABS} - 0,129) * 49,505 \quad (7)$$

gdje je ABS vrijednost izmjerene apsorbancije uzorka.



Slika 9. Koraci u provođenju kivetnog testa: (a) Prikupljeni uzorci površinskih voda u staklenim bocama, (b) Kivetni test LCK 138, (c) Korišteni reagensi iz kivetnog testa LCK 138, (d) Priprema reakcijskih epruveta, (e) Reakcijske epruveta sa izmjerenom količinom uzorka, (f) Zagrijavanje reakcijskih epruveta u termoreaktoru, (g) Kivete spremne za očitavanje na spektrofotometru, (h) Očitavanje ukupnog dušika na spektrofotometru.

Na slici 9 je prikazan tijek određivanja ukupnog dušika pomoću kivetnog testa – LCK 138.

Na slici 10 prikazana je razlika između uzoraka destilirane vode, odnosno slijepa probe (kiveta s lijeve strane) i uzorka površinske vode s jedne od analizirane lokacije (kiveta s desne strane). Kiveta s uzorkom površinske vode ima lagano ružičasto obojenje zbog prisustva ukupnog dušika, dok je kiveta sa slijepom probom bez obojenja.



Slika 10. Slijepa proba (lijevo) i uzorak površinske vode koji je zbog prisustva dušika blago ružičaste boje (desno)

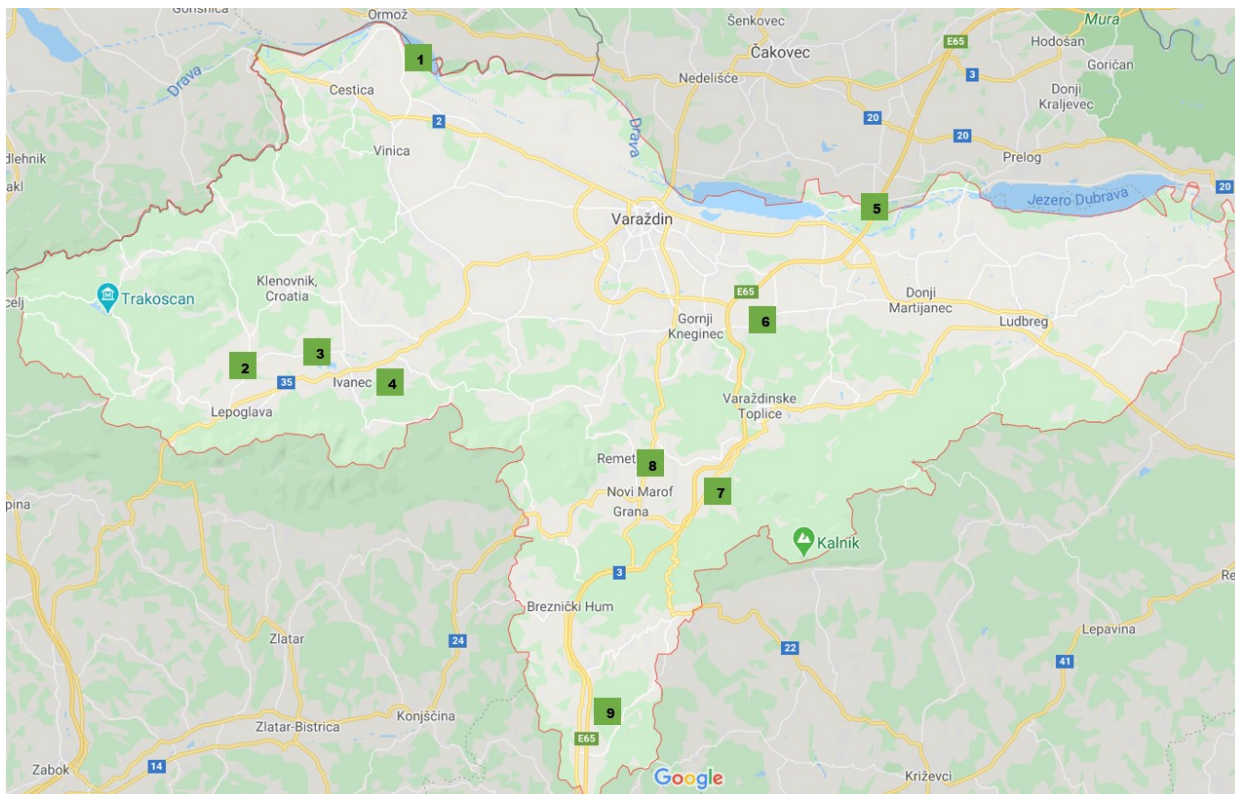
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Vrijednosti ukupnog dušika na području Varaždinske županije

Određivana je koncentracija ukupnog dušika na 9 lokacija površinskih voda na području Varaždinske županije za vremensko razdoblje od godine dana, od travnja 2019. do ožujka 2020. godine. Lokacije uzorkovanja površinskih voda na području Varaždinske županije prikazane su u tablici 3 dok je kartografski prikaz lokacija prikazan na slici 11.

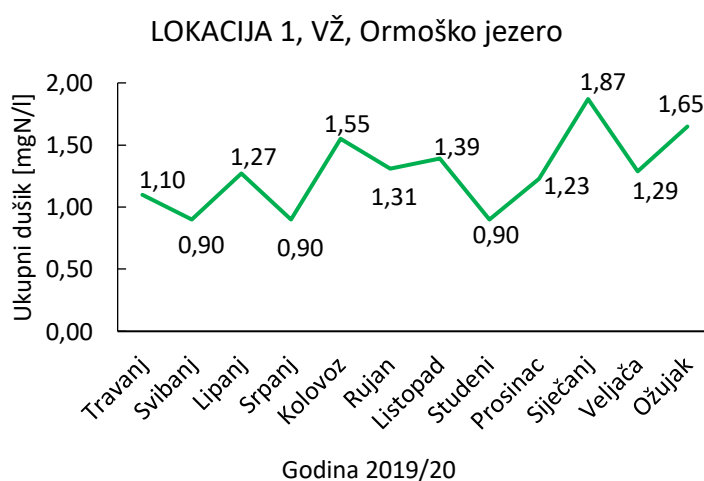
Tablica 3. Lokacije uzorkovanja površinskih voda na području Varaždinske županije

Broj lokacije	Lokacija na području Varaždinske županije
1	Ormoško jezero (postaja 22000)
2	Žarovnica (Sutinska), Žarovnica (postaja 21121)
3	Voća, Ribić Breg (postaja 21120)
4	Ivanečka Železnica, na utoku (postaja 21114)
5	Kanal HE Formin (granica sa Slovenijom), Cestrni Grez (postaja 25057)
6	Kanal C, Kelemen (postaja 21115)
7	Ljuba voda, Ljubeščica (postaja 21117)
8	Korušćak, Novi Marof (postaja 21116)
9	Presečno, Drašković (postaja 17606)

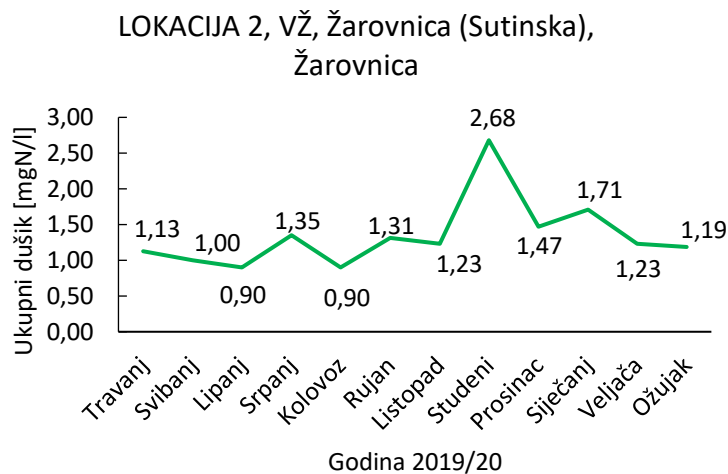


Slika 11. Kartografski prikaz lokacija iz tablice 4 na području Varaždinske županije [29]

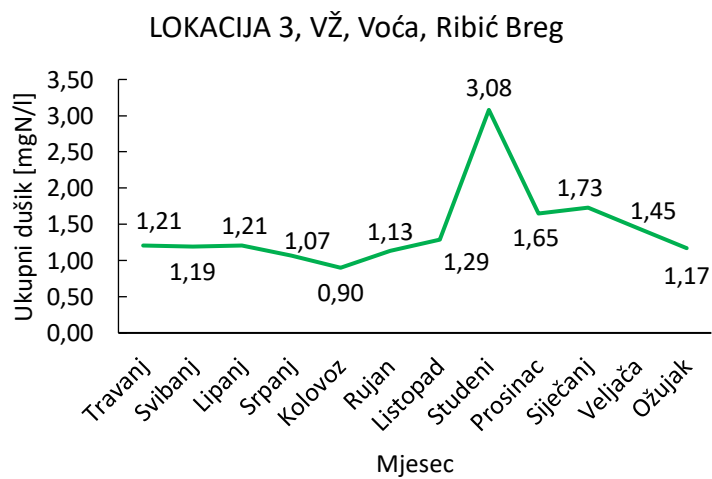
Izmjerene vrijednosti ukupnog dušika prikazane su grafički. Sve vrijednosti za koncentracije ukupnog dušika koje su ispod 1 mgN/l, na grafovima su označene kao 0,9 mgN/l, iako je njihova koncentracija bila ispod 1.



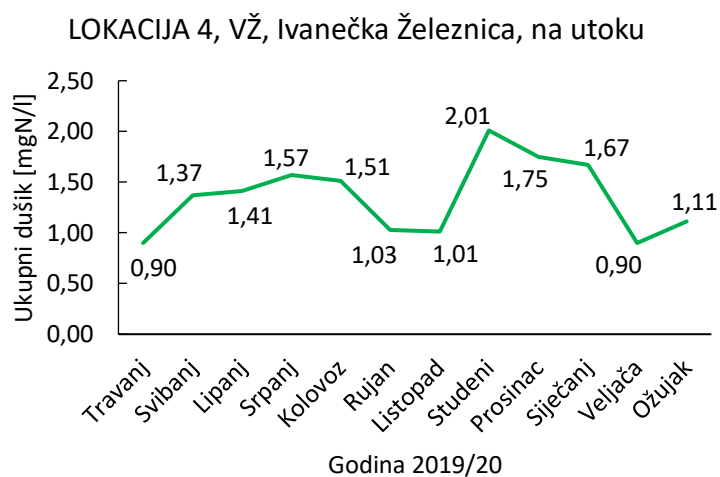
Slika 12. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 1 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



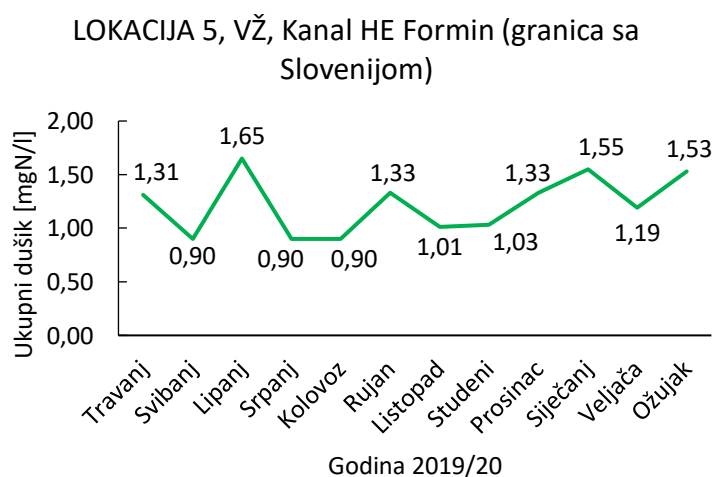
Slika 13. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 2 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



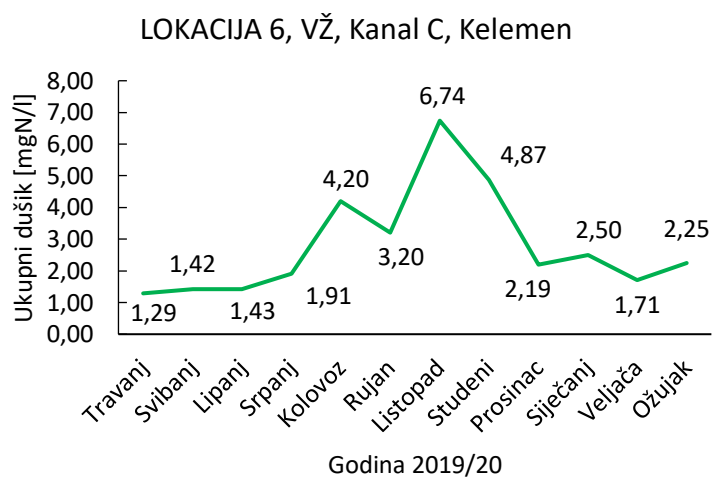
Slika 14. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 3 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



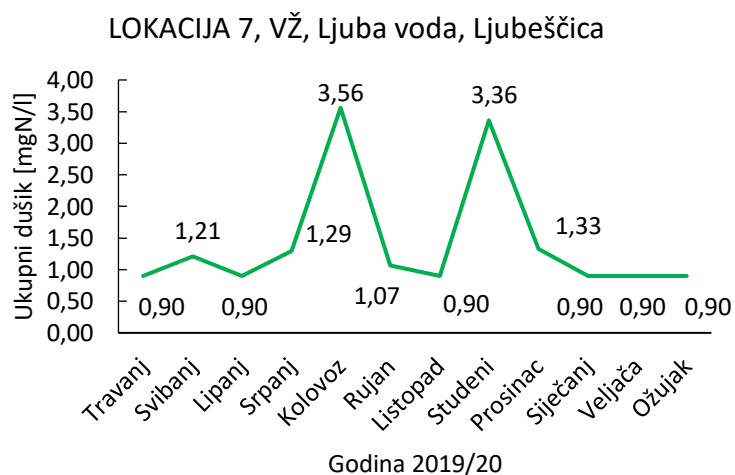
Slika 15. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 4 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



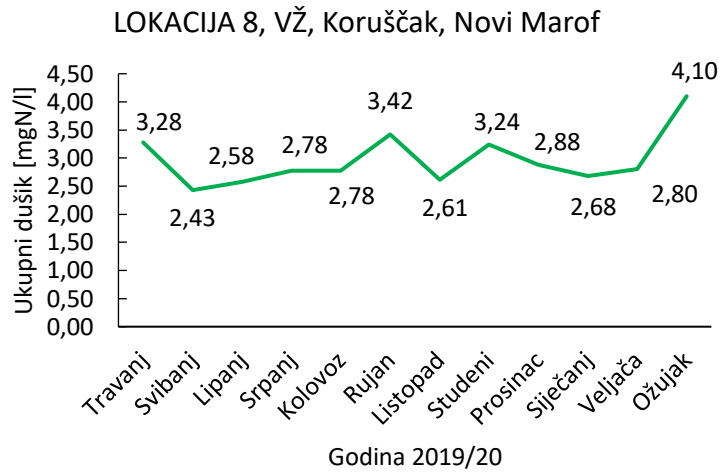
Slika 16. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 5 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



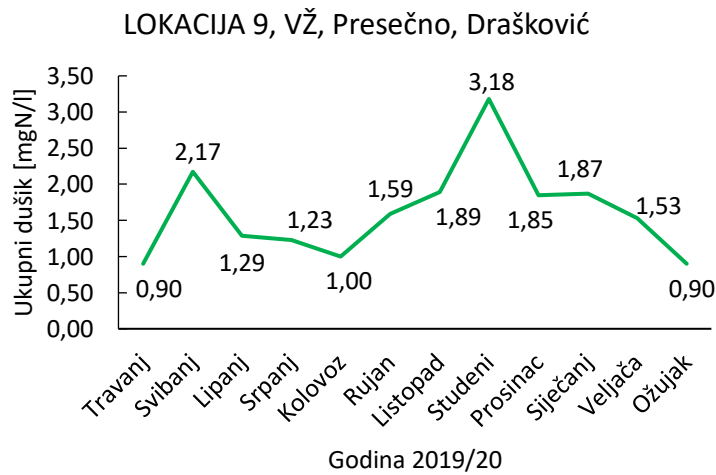
Slika 17. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 6 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



Slika 18. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 7 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



Slika 19. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 8 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



Slika 20. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 9 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine

Na području Varaždinske županije ni jedna lokacija nije kategorije ekološkog stanja „vrlo dobar“ jer na svim lokacijama koncentracija ukupnog dušika prelazi 1,1 mgN/l barem jedan mjesec.

Prema dobivenim rezultatima za ukupni dušik, na području Varaždinske županije samo su dvije lokacije kategorije ekološkog stanja „dobar“, odnosno koncentracija ukupnog dušika ne prolazi 2 mgN/l. Te lokacije su lokacija 1 i lokacija 5.

Ostalih 7 lokacija prelazi graničnu vrijednost od 2 mgN/l te one pripadaju kategoriji ekološkog stanja „umjereno dobro“, „loše“ ili „vrlo loše“. Granične vrijednosti za ove tri kategorije ekološkog stanja nisu definirane u Uredbi o standardu kakvoće vode.

Na lokacijama 2, 3 i 4 vrijednost ukupnog dušika prelazi graničnu vrijednost od 2 mgN/l samo u mjesecu studenom. Na lokaciji 9 osim u studenom, granična vrijednost ukupnog dušika prelazi i u svibnju.

Na lokaciji 6 vrijednosti koncentracije ukupnog dušika se u jesenskim i zimskim mjesecima kreće od 2,19 do 6,74 mgN/l. Na ovoj lokaciji je ujedno izmjerena i najveća koncentracija ukupnog dušika na području Varaždinske županije i to u listopadu (6,74 mgN/l).

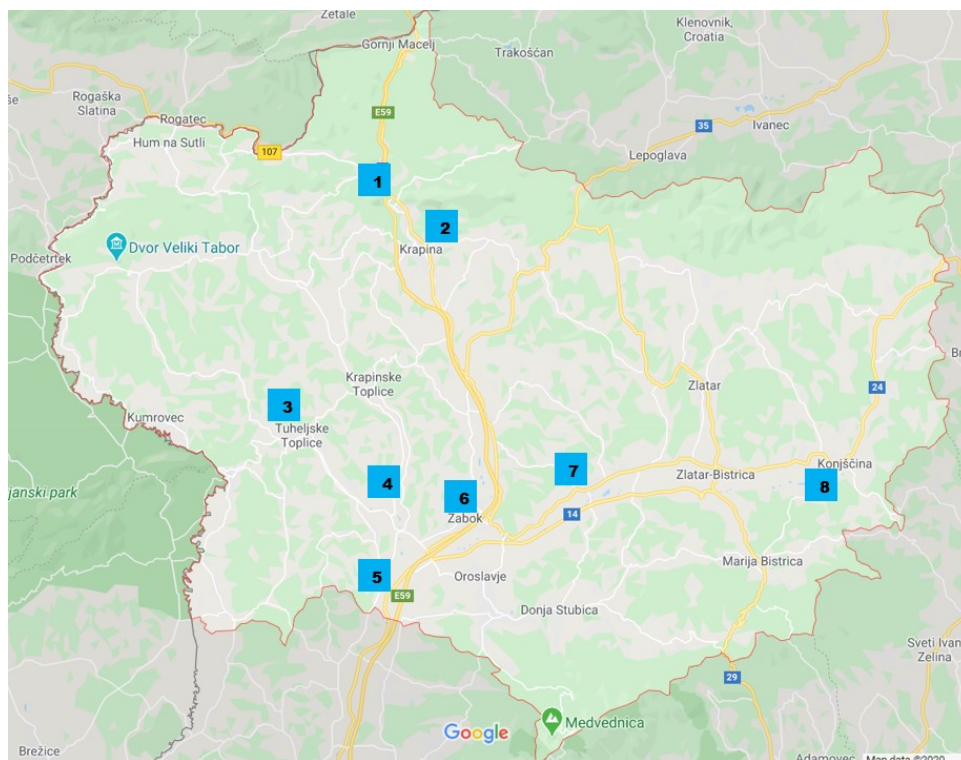
Na lokaciji 8 je u svim mjesecima izmjerena koncentracija ukupnog dušika prelazila graničnu vrijednost od 2 mgN/l. Najniža vrijednost je izmjerena u svibnju (2,43 mgN/l), a najveća u ožujku (4,10 mgN/l).

4.2. Vrijednosti ukupnog dušika na području Krapinsko-zagorske županije

Određivana je koncentracija ukupnog dušika na 9 lokacija površinskih voda na području Krapinsko-zagorske županije za vremensko razdoblje od godine dana, od travnja 2019. do ožujka 2020. godine. Lokacije uzorkovanja površinskih voda na području Krapinsko-zagorske županije prikazane su u tablici 4 dok je kartografski prikaz lokacija prikazan na slici 31.

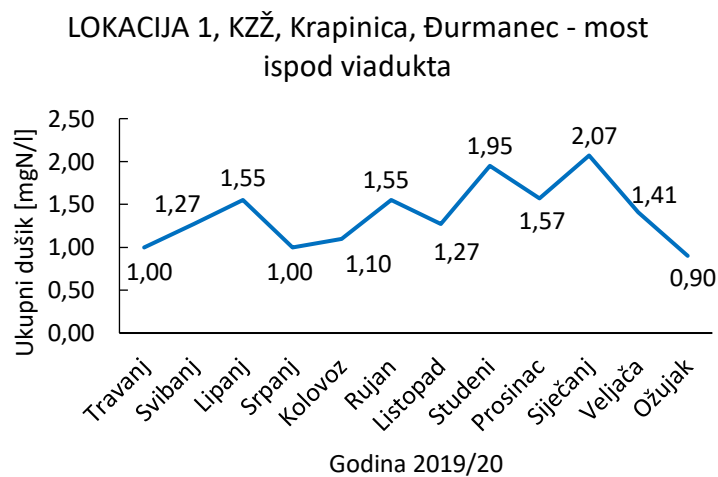
Tablica 4. Lokacije uzorkovanja površinskih voda na području Krapinsko-zagorske županije

Broj lokacije	Lokacija na području Krapinsko-zagorske županije
1	Krapinica, Đurmanec - most ispod viadukta (postaja 17553)
2	Krapinica, Krapina (postaja 17552)
3	Horvatska, Tuhelj (postaja 17102)
4	Kosteljina, Jalšje (postaja 17113)
5	Horvatska, Veliko Trgovišće (postaja 17103)
6	Krapinica, Zabok (postaja 17551)
7	Vukšenac, uzvodno od Stubičkih Toplica (postaja 17013)
8	Martinec, Bedekovčina (postaja 17703)
9	Batina, Konjščina (postaja 17605)

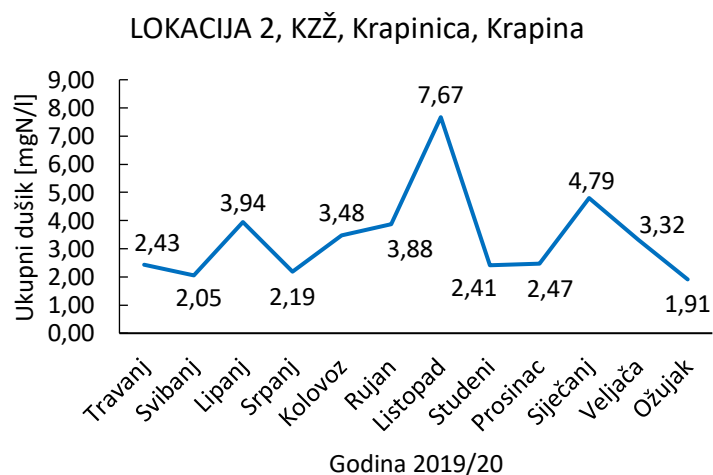


Slika 21. Kartografski prikaz lokacija iz tablice 6 na području Krapinsko-zagorske županije [30]

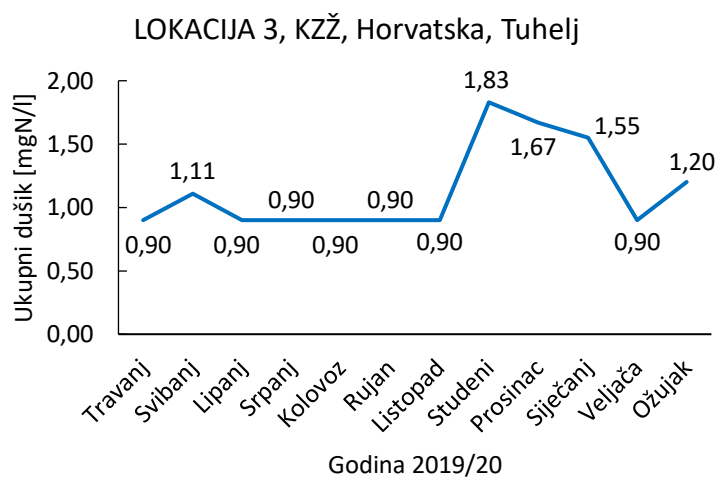
Izmjerene vrijednosti ukupnog dušika prikazane su grafički. Sve vrijednosti za koncentracije ukupnog dušika koje su ispod 1 mgN/l, na grafovima su označene kao 0,9 mgN/l, iako je njihova koncentracija bila ispod 1.



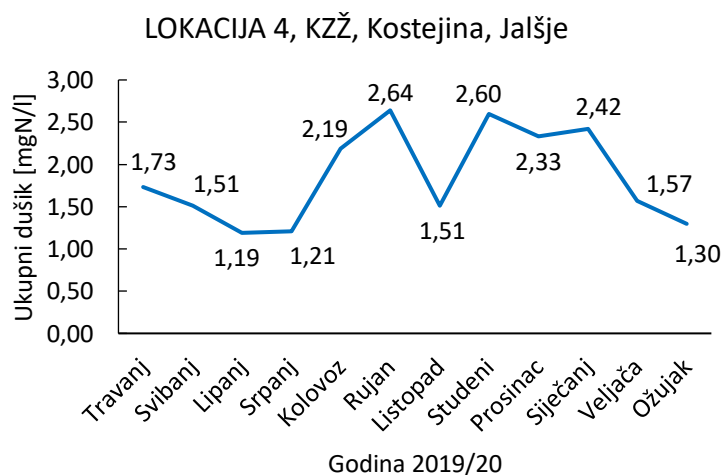
Slika 22. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 1 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



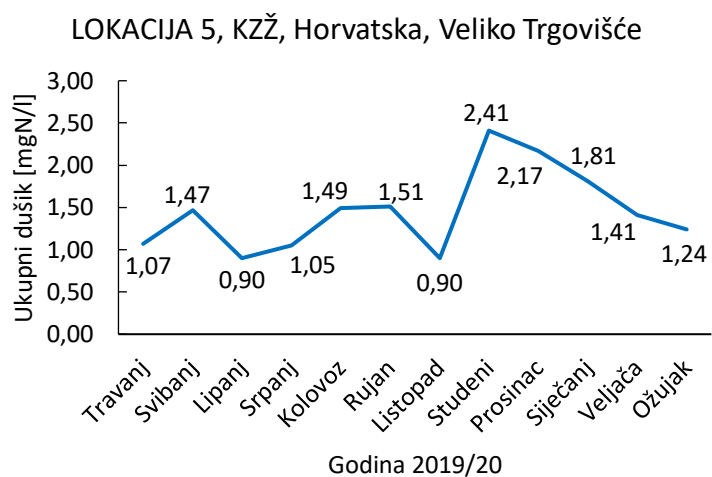
Slika 23. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 2 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



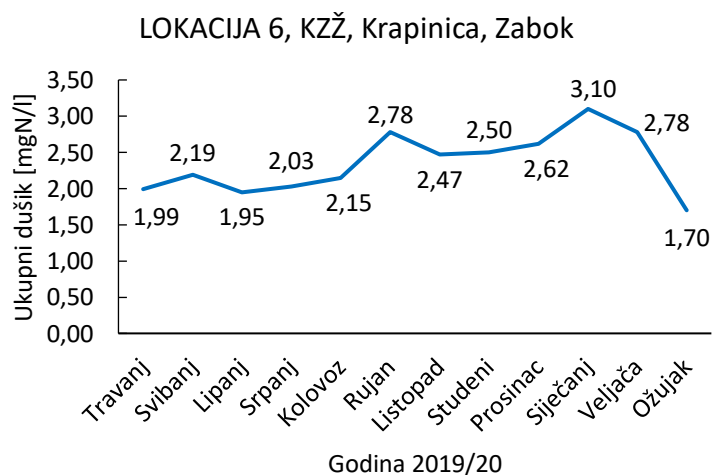
Slika 24. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 3 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



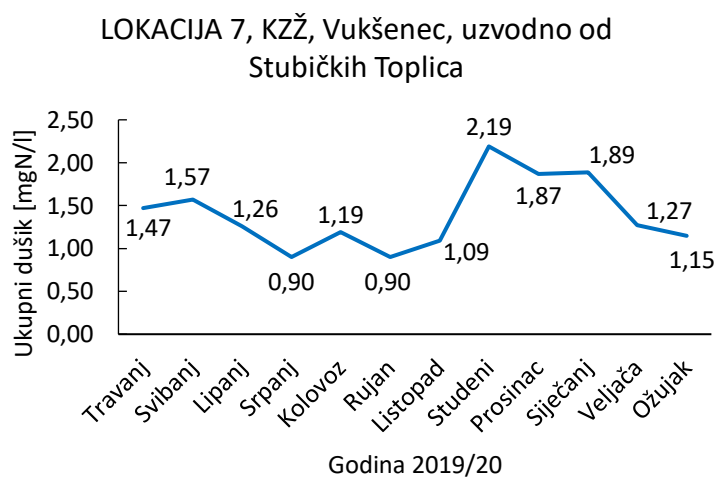
Slika 25. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 4 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



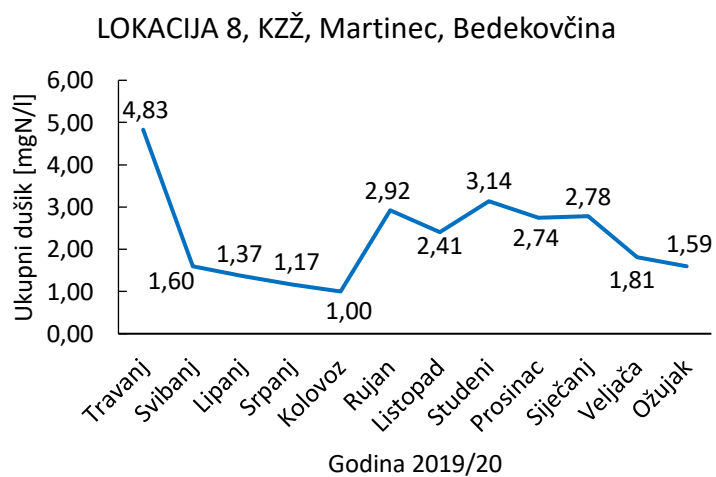
Slika 26. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 5 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



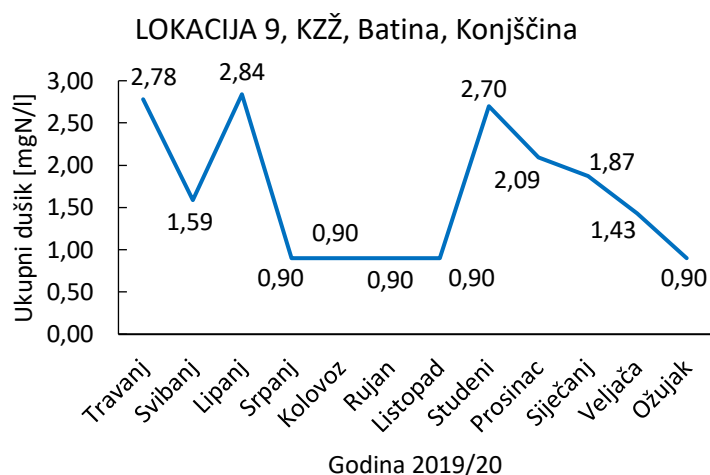
Slika 27. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 6 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



Slika 28. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 7 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



Slika 29. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 8 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine



Slika 30. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 9 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine

Na području Krapinsko-zagorske županije također ni jedna lokacija nije kategorije ekološkog stanja „vrlo dobar“ jer na svim lokacijama koncentracija ukupnog dušika prelazi vrijednost od 1,1 mgN/l barem jedan mjesec.

Kategorije ekološkog stanja „dobar“ na području Krapinsko-zagorske županije je lokacija 3. Na ovoj lokaciji u čak 7 mjerenja, odnosno 7 mjeseci, izmjerena vrijednost ukupnog dušika bila je manja od 1 mgN/l.

Koncentracija ukupnog dušika na ostalih 8 lokacija prelazi graničnu vrijednost od 2 mgN/l te su svrstane u kategoriju ekološkog stanja „umjereno dobro“, „loše“ ili „vrlo loše“. Granične vrijednosti za ove tri kategorije ekološkog stanja nisu definirane u Uredbi o standardu kakvoće vode.

Na lokaciji 1, vrijednost koncentracije ukupnog dušika prelazi graničnu vrijednost od 2 mgN/l samo u siječnju, dok je na lokaciji 7 ta vrijednost veća od granične u studenom.

Na lokaciji 2, vrijednost koncentracije ukupnog dušika je manja od 2 mgN/l samo u ožujku, dok je najveća koncentracija ukupnog dušika izmjerena u listopadu te je iznosila 7,67 mgN/l.

Na lokaciji 6 vrijednost koncentracije ukupnog dušika nije prolazila vrijednost od 2 mgN/l u travnju, lipnju i ožujku, dok se u ostalim mjesecima ta vrijednost kretala od 2,03 do 3,10 mgN/l.

Na lokacijama 4,5,8 i 9, izmjerena vrijednost koncentracije ukupnog dušika bila je u rasponu od ispod 1 (<1,0) do 4,83 mgN/l.

Usporedbom dobivenih rezultata na području obje županije, može se zaključiti da je najveća koncentracija ukupnog dušika izmjerena u Krapinsko-zagorskoj županiji na lokaciji 2 (Krapinica, Krapina) te je ona iznosila 7,67 mgN/l, u listopadu 2019. godine. S druge strane, na području Varaždinske županije najveća koncentracija ukupnog dušika iznosila 6,74 mgN/l i to na lokaciji 6 (Kanal C, Kelemen) u listopadu 2019. godine.

Uspoređujući dobivene podatke, u Krapinsko-zagorskoj županiji izmjerene su veće koncentracije ukupnog dušika u odnosu na Varaždinsku županiju. U Varaždinskoj županiji samo je na lokacijama 6 i 7 bila izmjerena veća koncentracija ukupnog dušika u većem dijelu godine dok je na ostalim lokacijama ta vrijednost prelazila graničnu vrijednost od 2 mgN/l u vremenskom periodu od 1 do 3 mjeseca.

5. ZAKLJUČAK

Ukupni dušik u površinskim vodama određivan je na 9 lokacija na području Varaždinske županije i na 9 lokacija na području Krapinsko-zagorske županije.

Prema Uredbi o standardu kakvoće vode, samo 3 lokacije spadaju u kategoriju ekološkog stanja „dobar“, dok je na ostalih 15 lokacija dopuštena granična vrijednost bila prekoračena. Prema tome, tijela površinskih voda na tih 15 lokacija nisu u dobrom stanju.

Najveća vrijednost koncentracije ukupnog dušika izmjerena je u listopadu 2019. godine na lokaciji 2 (Krapinica, Krapina) u području Krapinsko-zagorske županije; 7,67 mgN/l. Na području Varaždinske županije najveća izmjerena koncentracija dobivena je u listopadu na lokaciji 6 (Kanal C, Kelemen); 6,74 mgN/l.

Prema koncentraciji ukupnog dušika u površinskim vodama, Varaždinska županija je malo boljeg ekološkog stanja od Krapinsko-zagorske županije, međutim stanje voda u obje županije može se klasificirati kao umjereno, loše ili vrlo loše ekološko stanje.

6. LITERATURA

- [1] Gereš, D., 2004: Kruženje vode u zemljinom sustavu. Pregledni rad. Građevinar 56/06: 355-365. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/10157>. Preuzeto: 01.04.2020.
- [2] Horvat, E., 2017: Uklanjanje dušikovih spojeva u otpadnim vodama s pročištača otpadnih voda Varaždin. Završni rad. Međimursko veleučilište u Čakovcu, Čakovec. Dostupno na: <https://repositorij.mev.hr/islandora/object/mev%3A602/datastream/PDF/view>. Preuzeto: 06.02.2020.
- [3] Jambrošić, S., 2016: Određivanje dušikovih spojeva u otpadnim vodama s pročištača otpadnih voda. Završni rad. Međimursko veleučilište u Čakovcu, Čakovec. Dostupno na: <https://zir.nsk.hr/islandora/object/mev%3A500>. Preuzeto: 05.04.2020.
- [4] Hrvatska enciklopedija, 2020: Voda. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=65109>. Preuzeto: 01.04.2020.
- [5] Hrvatska enciklopedija, 2020: Hidrosfera. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=25432>. Preuzeto: 27.04.2020.
- [6] USGS science for a changing world, 2020: How Much Water is There on Earth? Dostupno na: https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/how-much-water-there-earth?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects. Preuzeto: 29.04.2020.
- [7] Hrvatska enciklopedija, 2020: Podzemna voda. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=48970>. Preuzeto: 29.06.2020.
- [8] National Geographic, 2020: Surface Water. Dostupno na: <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/surface-water/>. Preuzeto: 27.04.2020.
- [9] Hrvatska enciklopedija, 2020: Dušik. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=16715>. Preuzeto: 01.04.2020.

- [10] Palta, M.M., Hartnett, H.E., 2017: Nitrogen Cycle. Encyclopedia of Geochemistry. Springer Link. Dostupno na: https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-319-39193-9_160-1. Preuzeto: 06.08.2020.
- [11] Neff, J.C., Dentener, F., Holland, E.A., McDowell, W.H., Russell, K.M., 2002: The Origin, Composition and Rates of Organic Nitrogen Deposition: A Missing Piece of the Nitrogen Cycle? Biogeochemistry, 57/58: 99-136. Research Gate. Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/304425169_The_Origin_Composition_and_Rates_of_Organic_Nitrogen_Deposition_A_Missing_Piece_of_the_Nitrogen_Cycle. Preuzeto: 03.08.2020.
- [12] Hrvatska enciklopedija, 2020: Amonijak. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=2324>. Preuzeto: 01.04.2020.
- [13] Hrvatska enciklopedija: Dušična kiselina. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=16713>. Preuzeto: 01.04.2020.
- [14] Generalić, E. 2020: Nitrit. Englesko-hrvatski rječnik & glosar. KTF-Split. Dostupno na: <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=nitrit>. Preuzeto: 05.04.2020.
- [15] Cartigny, P., Busigny, V., 2017: Nitrogen Isotopes. Encyclopedia of Geochemistry. Springer Link. Dostupno na: https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-319-39193-9_197-1. Preuzeto: 03.08.2020.
- [16] Makarov, M.I., 2009: The nitrogen isotopic composition in soils and plants: Its use in environmental studies (A Review). Eurasian Soil Science 42/12: 1335 – 1347. Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/225330777_The_nitrogen_isotopic_composition_in_soils_and_plants_Its_use_in_environmental_studies_A_Review. Preuzeto: 24.08.2020.
- [17] Yamano, K., Il, H., Taniguchi, M., Hirata, T., Ishizuka, M., 2003: A new method to estimate a ratio of nitrogen derived from chemical fertilizer to organic nitrogen in groundwater. RMZ – Materials and Geoenvironmental, 50/1: 427 – 430. Dostupno na: http://www.rmz-mg.com/letniki/rmz50/rmz50_0427-0430.pdf. Preuzeto: 06.08.2020.

- [18] Online science notes, 2018: Eutrophication: Causes, Effects and Controlling measures. Dostupno na: <https://onlinesciencenotes.com/eutrophication-causes-effects-and-controlling-measures/>. Preuzeto: 28.07.2020.
- [19] Generalić, E. 2020: Kjeldahlov dušik. Englesko-hrvatski rječnik & glosar. KTF-Split. Dostupno na: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Kjeldahlov+postupak>. Preuzeto: 21.04.2020.
- [20] HACK, 2020: Lanton Kivetni test za ukupni dušik 5 - 40 mg/L TN_b. Dostupno na: <https://hr.hach.com/laton-kivetni-test-za-ukupni-dusik-5-40-mg-l-tn-sub-b-sub/product?id=26370256810>. Preuzeto: 29.06.2020.
- [21] Izvješće o stanju okoliša Varaždinske županije za razdoblje od 2014. do 2017. godine, 2018. Varaždin. Varaždinska županija, Republika Hrvatska. Dostupno na: <http://www.varazdinska-zupanija.hr/repository/public/upravna-tijela/poljoprivreda/zastita-okolisa/dokumenti/2018/izvjesce-stanje-okolisa.pdf>. Preuzeto: 13.04.2020.
- [22] Županijski zavod za prostorno uređenje Varaždinske županije, 2000: Prostorni plan Varaždinske županije. Dostupno na: <http://www.varazdinska-zupanija.hr/repository/public/prostorni-planovi/dokumenti/1-ppz-varazdinske-zupanije-osnovni.pdf>. Preuzeto: 19.04.2020.
- [23] Odjel za prostorno, planiranje, graditeljstvo i zaštitu okoliša, 2002: Prostorni plan Krapinsko-zagorske županije. Dostupno na: http://www.prostor-kzz.hr/assets/files/prostorni_planovi/PPKZZ_TEKST.pdf. Preuzeto: 29.06.2020.
- [24] Upravni odjel za prostorno uređenje, gradnju i zaštitu okoliša, 2018: Izvješće o stanju okoliša Krapinsko-zagorske županije 2014. – 2017. godine. Dostupno na: http://www.kzz.hr/sadrzaj/dokumenti/izvjesce-o-stanju-okolisa-2014-2017/KZZ_Izvjesce_o_stanju_okolisa_2014_2017.pdf. Preuzeto: 29.06.2020.
- [25] Hrvatska enciklopedija, 2020: Krapina. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=33739>. Preuzeto: 23.07.2020.
- [26] Hrvatska enciklopedija, 2020: Sutla. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=58931>. Preuzeto: 23.07.2020.

- [27] Narodne novine, 2019: Zakon o vodama. NN 66/19. Dostupno na: <https://www.zakon.hr/z/124/Zakon-o-vodama>. Preuzeto: 24.07.2020.
- [28] Narodne novine, 2019: Uredba o standardu kakvoće vode. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_10_96_1879.html. Preuzeto: 29.06.2020.
- [29] Google Maps, 2020: Varaždinska županija. Dostupno na: <https://www.google.com/maps/place/Vara%C5%BEdin+County/@46.207245,16.0450691,10z/data=!3m1!4b1!4m5!3m4!1s0x4766012720dc604f:0x300ad50862bb460!8m2!3d46.2317473!4d16.3360558>. Preuzeto: 28.07.2020.
- [30] Google Maps, 2020: Krapinsko-zagorska županija. Dostupno na: <https://www.google.com/maps/place/Krapina-Zagorje+County/@46.0908227,15.6461141,10z/data=!3m1!4b1!4m5!3m4!1s0x4765e92a3633e609:0x300ad50862bb430!8m2!3d46.1013393!4d15.8809693>. Preuzeto: 28.07.2020.

POPIS SLIKA

Slika 1. Primjer ciklusa dušika [10].....	5
Slika 2. Struktura amonijaka.....	7
Slika 3. Primjer strukture nitrata i nitrita [2]	8
Slika 4. Proces eutrofikacije [3].....	12
Slika 5. Kjeldahlov postupak [19]	13
Slika 6. Kivetni test za ukupni dušik tvrtke HACH [20]	14
Slika 7. Prikaz voda na području Varaždinske županije [22]	16
Slika 8. Podslivovi i vodna tijela površinskih voda na području Krapinsko-zagorske županije [24]	17
Slika 9. Koraci u provođenju kivetnog testa: (a) Prikupljeni uzorci površinskih voda u staklenim bocama, (b) Kivetni test LCK 138, (c) Korišteni reagensi iz kivetnog testa LCK 138, (d) Priprema reakcijskih epruveta, (e) Reakcijske epruveta sa izmjerenom količinom uzorka, (f) Zagrijavanje reakcijskih epruveta u termoreaktoru, (g) Kivete spremne za očitavanje na spektrofotometru, (h) Očitavanje ukupnog dušika na spektrofotometru.	38
Slika 10. Slijepa proba (lijevo) i uzorak površinske vode koji je zbog prisustva dušika blago ružičaste boje (desno)	39
Slika 11. Kartografski prikaz lokacija iz tablice 4 na području Varaždinske županije [29]	41
Slika 12. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 1 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine	41
Slika 13. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 2 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine	42
Slika 14. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 3 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine	42
Slika 15. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 4 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine	43
Slika 16. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 5 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine	43
Slika 17. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 6 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine	44
Slika 18. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 7 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine	44

Slika 19. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 8 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine	45
Slika 20. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 9 Varaždinske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine	45
Slika 31. Kartografski prikaz lokacija iz tablice 6 na području Krapinsko-zagorske županije [30]	47
Slika 22. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 1 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine.....	48
Slika 23. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 2 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine.....	48
Slika 24. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 3 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine.....	49
Slika 25. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 4 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine.....	49
Slika 26. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 5 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine.....	50
Slika 27. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 6 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine.....	50
Slika 28. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 7 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine.....	51
Slika 29. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 8 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine.....	51
Slika 30. Grafički prikaz vrijednosti ukupnog dušika za lokaciju 9 Krapinsko-zagorske županije za razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020. godine.....	52

POPIS TABLICA

Tablica 1. Dužina i površina porječja većih rijeka na području Varaždinske županije [22]	16
Tablica 2. Granične vrijednosti izabranih kategorija ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje za područje Panonske ekoregije, oznaka tipa HR-R_4 [28]	36
Tablica 3. Lokacije uzorkovanja površinskih voda na području Varaždinske županije.	40
Tablica 4. Lokacije uzorkovanja površinskih voda na području Krapinsko-zagorske županije.....	47