

Određivanje dušikovih spojeva u vodama za ljudsku potrošnju koja potječe iz individualne vodoopskrbe

Maslić, Nina

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:130:762642>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-03**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

NINA MASLIĆ

**ODREĐIVANJE DUŠIKOVIH SPOJEVA U VODAMA ZA
LJUDSKU POTROŠNJU KOJA POTJEČE IZ INDIVIDUALNE
VODOOPSKRBE**

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2024.

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

Predsjednik
ispitnog povjerenstva

Prof. dr. sc. Saša Karčić

Članovi povjerenstva

- 1) Prof. dr. sc. Aneta Plček Širočić
- 2) Prof. dr. sc. Saša Karčić
- 3) Doc. dr. sc. Dragana Degančić

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

DIPLOMSKI RAD

**ODREĐIVANJE DUŠIKOVIH SPOJEVA U VODAMA ZA
LJUDSKU POTROŠNJU KOJA POTJEČE IZ INDIVIDUALNE
VODOOPSKRBE**

KANDIDAT:

NINA MASLIĆ

Nina Maslić

MENTOR:

prof.dr.sc. ANITA PTIČEK SIROČIĆ

VARAŽDIN, 2024.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

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

**Određivanje dušikovih spojeva u vodama za ljudsku potrošnju koja potječe
iz individualne vodoopskrbe**

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenom i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **prof.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, 01. 07. 2024.

Nina Maslić

(Ime i prezime)

Nina Maslić

(Vlastoručni potpis)

**IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI DIPLOMSKOG RADA
S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA**

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

**Određivanje dušikovih spojeva u vodama za ljudsku potrošnju koja potječe
iz individualne vodoopskrbe**

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

U Varaždinu, 01. 07. 2024.

prof. dr. sc. Anita Prizek Siročić

(Mentor)



(Vlastoručni potpis)

ZAHVALA

Zahvaljujem svima koji su na bilo koji način doprinijeli izradi ovog diplomskog rada. Prije svega, želim izraziti duboku zahvalnost svojoj mentorici, prof. dr. sc. Aniti Ptiček Siročić, na nesebičnoj podršci, stručnoj pomoći i vodstvu kroz cijeli proces izrade rada. Njezina stručnost, strpljenje i korisni savjeti bili su neprocjenjivi u svakoj fazi mog istraživanja.

Posebnu zahvalnost dugujem Zavodu za javno zdravstvo Varaždinske županije, posebno dipl. ing. Dijani Begić Šinjori i dipl. ing. Ivani Boltžar na pružanju potrebnih resursa, podataka i laboratorijskih analiza koje su bile temelj za ovaj rad. Bez njihove pomoći i suradnje, ovaj rad ne bi bio moguć.

Također, zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na njihovoj podršci i razumijevanju tijekom mojeg studija i rada na ovom projektu.

SAŽETAK

Kvaliteta vode za piće ključna je za javno zdravlje, a dušikovi spojevi, poput amonijaka, nitrita i nitrata, mogu predstavljati značajan rizik po ljudsko zdravlje, ukoliko su prisutni u povišenim koncentracijama. Istraživanje je provedeno na uzorcima vode iz različitih individualnih vodoopskrbnih sustava kako bi se utvrdila koncentracija dušikovih spojeva te identificirali potencijalni izvori onečišćenja.

Uzorkovanje je provedeno na 54 lokacije na području Varaždinske županije u periodu od travnja 2023. do ožujka 2024. godine. Uzorci su analizirani pomoću ionskog kromatografa te spektrofotometra. Dobiveni rezultati pokazuju varijabilnost u koncentracijama dušikovih spojeva ovisno o geografskim i sezonskim čimbenicima. Koncentracije nitrita i amonijaka većinom su ispod maksimalne dozvoljene količine, dok koncentracije nitrata variraju ovisno o vremenu uzorkovanja. Najviša izmjerena koncentracija nitrata iznosila je 112,3 mg/L dok je najniža iznosila manje od 0,10 mg/L što je ispod maksimalne dozvoljene koncentracije. Dobiveni podaci pružaju vrijedne informacije o trenutnom stanju kvalitete vode za piće iz individualnih vodoopskrbnih sustava i naglašavaju potrebu za kontinuiranim praćenjem i istraživanjem kako bi se osigurala sigurnost i zdravlje korisnika.

KLJUČNE RIJEČI: nitrati, dušikovi spojevi, analiza vode

Abstract

Drinking water quality is crucial for public health, and nitrogen compounds such as ammonia, nitrite, and nitrate can pose significant risks to human health if present in elevated concentrations. Research was conducted on water samples from various individual water supply systems to determine the concentration of nitrogen compounds and to identify potential sources of contamination.

Sampling was carried out at 54 locations in the Varaždin County from April 2023 to March 2024. The samples were analyzed using ion chromatography and spectrophotometry. The results show variability in nitrogen compound concentrations depending on geographical and seasonal factors. Nitrite and ammonia concentrations were mostly below the maximum allowable limits, while nitrate concentrations varied depending on sampling time. The highest measured nitrate concentration was 112.3 mg/L, while the lowest was less than 0.10 mg/L, which is below the maximum allowable concentration.

The obtained data provide valuable information on the current state of drinking water quality from individual water supply systems and highlight the need for continuous monitoring and research to ensure the safety and health of users.

KEY WORDS: nitrates, nitrogen compounds, water analysis

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Površinske vode	2
2.2. Podzemne vode	3
2.2.1. Vode za ljudsku potrošnju iz individualne vodoopskrbe	5
2.3. Pokazatelji kakvoće vode	8
2.3.1. Fizikalni parametri	9
2.3.2. Kemijski parametri	14
2.3.3. Biološki pokazatelji.....	20
2.4. Dušik i spojevi dušika	24
2.5. Utjecaj na ljudsko zdravlje.....	28
2.6. Zakonska regulativa	29
3. EKSPERIMENTALNI DIO	32
3.1. Opis lokacija	32
3.2. Uzorkovanje	34
3.3. Određivanje dušikovih spojeva	36
3.3.1. Određivanje koncentracije nitrata	36
3.3.2. Određivanje koncentracije nitrita	38
3.3.3. Određivanje koncentracije amonija.....	40
4. REZULTATI I RASPRAVA	41
4.1. Analiza rezultata dušikovih spojeva.....	41
4.1.1. Analiza koncentracije nitrata.....	44
4.1.2. Analiza koncentracije nitrita	46
4.1.3. Analiza koncentracije amonija	48
5. ZAKLJUČAK.....	49
6. LITERATURA	50
POPIS SLIKA.....	54
POPIS TABLICA	56

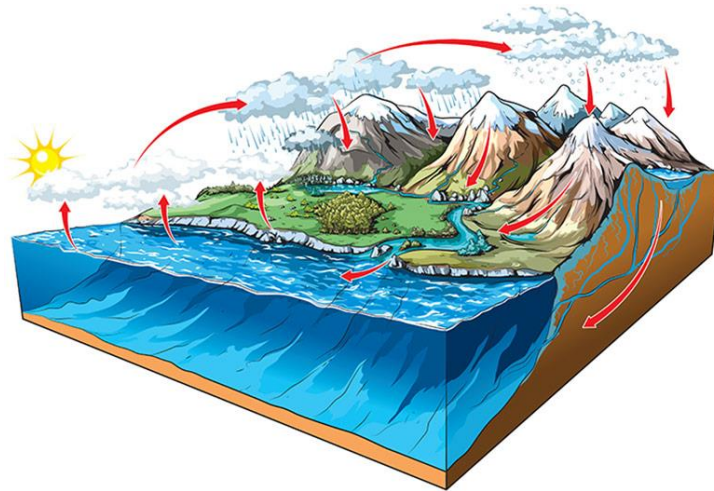
1. UVOD

Uz zrak, voda je najvažniji ljudski resurs te je ključna za preživljavanje i zdravlje ekosustava. Konstantno se obnavlja kroz hidrološki ciklus, no pretjerana potrošnja može dovesti do ozbiljnih nestašica. Globalne promjene u hidrološkom ciklusu, koje su posljedica klimatskih promjena i intenzivnih ljudskih aktivnosti, sve više ugrožavaju dobrobit ekosustava i ljudsko zdravlje. U današnjem svijetu, voda se sve manje može smatrati obnovljivim prirodnim resursom zbog povećane potrošnje i sve većeg opterećenja na vodne resurse. Većina svježe vode koju ljudi koriste dolazi iz podzemnih vodonosnika, čija brzina obnavljanja može znatno varirati između različitih geografskih područja i unutar istog vodonosnika. Ova varijabilnost čini upravljanje vodenim resursima izazovnim, pogotovo u uvjetima povećane potražnje i utjecaja klimatskih promjena na hidrološke procese. Ključni problemi vezani uz potrošnju svježe vode uključuju iscrpljivanje vodonosnih resursa zbog pretjerane ekstrakcije, što može dovesti do dugoročnog nedostatka vode za buduće generacije. Također, konkurencija za svježvu vodu među različitim sektorima i korisnicima često dovodi do preraspodjele vodnih resursa, što može imati negativne socioekonomske posljedice [1]. Onečišćenje pitke vode predstavlja dodatni veliki izazov, pogotovo zbog upotrebe intenzivnih dušičnih gnojiva u poljoprivredi te ispuštanja industrijskih i kućanskih otpadnih voda. Dušični spojevi poput nitrata (NO_3^-), nitrita (NO_2^-) i amonijevih spojeva (NH_3 i NH_4^+) često su prisutni u vodenom okolišu, što može dovesti do onečišćenja vodnih resursa i eutrofikacije [2]. Voda koja se koristi za piće često prolazi kroz kompleksne procese pročišćavanja kako bi se osigurala sigurnost za ljudsku upotrebu, no prisutnost povišenih koncentracija dušikovih spojeva može predstavljati izazov za te procese. Promjene u kvaliteti vode, posebice povećanje koncentracije nitrata iznad dozvoljenih vrijednosti, mogu zahtijevati dodatne tehnološke intervencije i resurse za njihovo uklanjanje.

Cilj rada bio je odrediti koncentracije dušikovih spojeva u vodama iz individualne vodoopskrbe na području Varaždinske županije u razdoblju od travnja 2023. do svibnja 2024. godine.

2. OPĆI DIO

Voda se u prirodi može nalaziti kao atmosferska (oborine), podzemna voda i površinska voda. Ona konstantno prelazi iz jedne u drugu skupinu zbog procesa kruženja vode u prirodi (Slika 1.) [3]. Sunčeva toplina zagrijava vode na površini Zemlje te dolazi do isparavanja. Nakon isparavanja, zagrijana vodena para dolazi u više slojeve atmosfere gdje se hladi te dolazi do formiranja padalina. Voda se zatim preko padalina vraća u površinske vode ili se infiltrira u podzemlje [4].



Slika 1. Prikaz kruženja vode u prirodi

2.1. Površinske vode

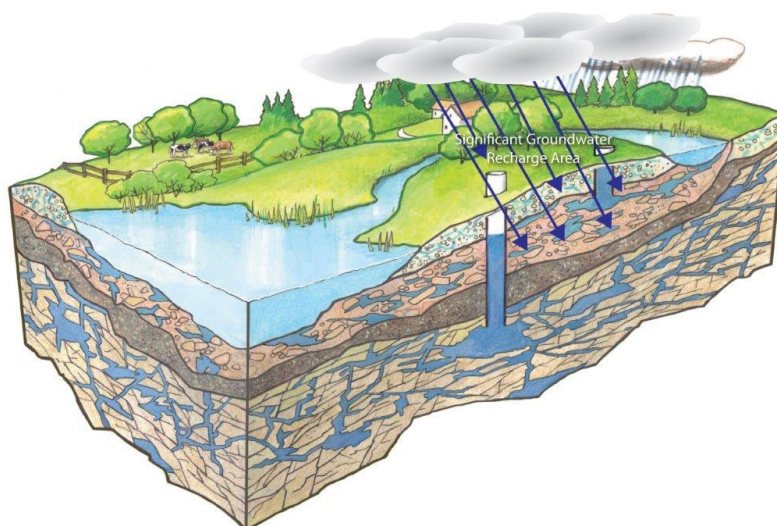
Elementi kao što su jezera, akumulacije, potoci, rijeke i kanali, kao i prelazne vode i priobalna područja, predstavljaju jasno definirane i važne komponente površinskih voda [3]. To su vode nastale iz atmosferskih voda te se mogu razvrstati na stajačice ili tekućice, ovisno o tome teku li po površini zemlje ili na njoj stoje (Slika 2.) [4]. Ove vode su u stalnom kontaktu sa tlom te dolazi do otapanja mineralnih tvari što može imati utjecaja na njihov okus. Za ljudsku potrošnju su od značajne vrijednosti no u slučaju korištenja iz individualne vodoopskrbe, podzemne vode dolaze više do izražaja.



Slika 2. Površinske vode

2.2. Podzemne vode

Podzemne vode predstavljaju sve vode ispod površine zemlje (Slika 3.). One se nalaze u porama i šupljinama tla te u stijenama, a nastaju infiltracijom. Imaju ključnu ulogu u održivosti raznih ekosustava i temeljnog toka rijeka.



Slika 3. Podzemne vode

Također, imaju ulogu u osiguravanju stabilnosti tla te sprječavaju prodor morske vode ispod kopna [5]. Prema načinu kretanja mogu se podijeliti na vode temeljnice i pukotinske kraške vode [4].

Vode temeljnice su podzemne vode koje se kreću vrlo sporo u sitnozrnatom materijalu. Mogu se naći u tzv. vodonosnim slojevima (akviferima) na velikim dubinama. Takvi slojevi nalaze se uglavnom na nepropusnim slojevima sastavljenim od gline, lapora, ilovače ili njihovih raznih smjesa te kamenja. Vode sa površine ulaze u akvifer, prolaze kroz njega te se zaustavljaju na nepropusnom sloju. Zbog sporog kretanja voda temeljnica kroz akvifer, one se ujedno i biološki i mehanički čiste od raznih vrsta onečišćenja. Ukoliko je voda organski onečišćena, mora proći proces biološkog pročišćavanja, odnosno voda treba prolaziti kroz akvifer dovoljno dugo kako bi se osigurala dovoljna količina vremena za mineralizaciju, oksidaciju i mikrobiološku aktivnost. Tvrdoća voda temeljnica uglavnom je veća od površinskih i atmosferskih voda, a tvrdoća se povećava sa povećanjem vremena prolaska vode kroz vodonosni sloj. Također, na kvalitetu ovih voda utječe i dubina na kojoj se one nalaze, tj. na većim dubinama vode su ujednačenije temperature te imaju manje bakterija. Zaključno, ove vode su uglavnom zdravstveno najkvalitetnije i najpouzdanije za korištenje te ih je poželjno koristiti ukoliko je moguće [4].

Pukotinske kraške vode prodiru u tlo kroz razne pukotine na površini, uglavnom na kamenju, i dalje se kreću kroz šupljine i kanale. Njihova brzina kretanja je znatno veća od temeljnica, dosežući od nekoliko stotina metara do čak kilometar na dan. Zbog ovog brzog protoka, ove vode nemaju mogućnost biološkog pročišćavanja i po kvaliteti i svojstvima najviše nalikuju površinskim vodama. Često su bogate organskim tvarima i mogu biti mutne ili obojene. Zbog tih karakteristika i nemogućnosti biološkog pročišćavanja, pukotinske kraške vode se smatraju neispravnima za piće. [4].

2.2.1. Vode za ljudsku potrošnju iz individualne vodoopskrbe

Prema Zakonu o vodi za ljudsku potrošnju (NN 30/23), voda za ljudsku potrošnju obuhvaća svu vodu koja se koristi za piće, kuhanje, pripremu hrane ili druge kućanske potrebe, bez obzira na njezino porijeklo. To uključuje vodu iz vodoopskrbne mreže, cisterne, boca ili ambalaže, te izvorsku i stolnu vodu [6]. Individualna vodoopskrba se definira kao opskrba vodom u količinama manjim od 10 m³ dnevno ili za manje od 50 osoba, bez komercijalne ili javne uporabe [6]. To uključuje cisterne, individualne zdence i slično. U Hrvatskoj, oko 1.161 naselje, s oko 84.000 stanovnika prema popisu iz 2011. godine ili procjeni iz 2018. godine, koristi individualnu vodoopskrbu, što predstavlja smanjenje broja stanovnika za oko 13 % u odnosu na 2011. godinu. Prosječno naselje s individualnom vodoopskrbom ima 63 stanovnika, s rasponom od 2 do 476 stanovnika po naselju [7]. Prema Zakonu (NN 30/23) jedinice lokalne samouprave koje pokrivaju područja s individualnim vodoopskrbama imaju obvezu, radi zaštite zdravlja potrošača, informirati stanovništvo koje koristi vodu namijenjenu za ljudsku potrošnju iz tih sustava, o sljedećem [7].:

- da su izuzeti od plana državnog monitoringa i da se na njih odredbe Zakona o vodi za ljudsku potrošnju ne primjenjuju
- da je voda namijenjena za ljudsku potrošnju koja se upotrebljava iz individualnih vodoopskrba potencijalno zdravstveno neispravna te da može imati negativne učinke na zdravlje
- da u slučaju potvrđene zdravstvene neispravnosti vode za ljudsku potrošnju iz individualnih vodoopskrba, jedinica lokalne samouprave u suradnji s mjesno nadležnim zavodom za javno zdravstvo područne (regionalne) samouprave ili Grada Zagreba, daje upute pogođenom stanovništvu o tome kako vodu koristiti ili ju potpuno izbjegavati za ljudsku potrošnju [7]

U Republici Hrvatskoj razlikuje se lokalna, javna i individualna vodoopskrba. Individualna vodoopskrba podrazumijeva upotrebu individualnih zdenaca, cisterni, gusterni i sl. [8]. Voda koja se koristi iz individualnih vodoopskrbnih objekata predstavlja potencijalni izvor zdravstvenih problema i može negativno utjecati na zdravlje ljudi. U slučaju da analiza vode iz individualnih vodoopskrbnih objekata pokaže da je voda zdravstveno neispravna zbog mikrobiološkog onečišćenja ili kemijskih nečistoća, preporučuje se čišćenje zdenca ili nekog drugog objekta ukoliko nisu redovito čišćeni. Na taj način se uklanjaju razne nečistoće i razni mikrobiološki kontaminanti koji predstavljaju uzrok onečišćenja. Taj postupak uključuje ispumpavanje vode iz zdenca i čišćenje mulja, ukoliko je on prisutan. Nakon toga zdenac je potrebno dezinficirati vodom sa klornim sredstvom koje je namijenjeno za dezinfekciju vode te je potrebno sredstvo ostaviti da djeluje 24-48 sati nakon čega se zdenac ponovo ispumpava. Kako bi se osiguralo potpuno ispiranje sredstva potrebno je postupak pražnjenja zdenca ponoviti nekoliko puta. Sama uspješnost čišćenja i dezinfekcije provjerava se nakon 8 dana ponovnom analizom vode. Ukoliko je voda i nakon ovog postupka mikrobiološki neispravna, može se koristiti za piće ukoliko se prokuha prije konzumacije. Međutim, ukoliko voda nakon ponovne analize nije kemijski ispravna, takva voda nije više za ljudsku uporabu [9]. U nastavku su opisane neke od mnogih raznih vrsta individualne vodoopskrbe.

Zdenac je građevina namijenjena zahvaćanju i iskorištavanju podzemnih voda te često služi i za kontrolu razine podzemne vode (Slika 4.).



Slika 4. Zdenac

Postoje različite vrste zdenaca ovisno o načinu izvođenja, položaju prema vodonosniku te vrsti strujanja vode [10].

Kopani zdenac često se koristi u plićim vodonosnicima, posebice u područjima aluvijalnih naslaga. Obično ima valjkasti oblik, a tradicionalno su zidovi zdenca zidani od kamena ili opeke, dok se danas često izvode betoniranjem ili spuštanjem betonskih cijevi.

Bušeni zdenac koristi se kada je vodonosni sloj na većim dubinama. Bušotina se zatvara čeličnim cijevima, a voda se zahvaća podvodnim elektromotornim crpkama. Ove vrste zdenaca omogućuju dublje zahvaćanje vode i dobivanje većih količina vode, uz manju opasnost od presušivanja i mogućnost vanjskog onečišćenja.

Zabijeni zdenac, poznat i kao abesinski zdenac, je rupičasta cijev koja se utiskuje u rahlom tlu bez prethodnog bušenja. Koristi se za sakupljanje i crpljenje podzemne vode, obično za potrebe pojedinačnih kućanstava ili gospodarstava.

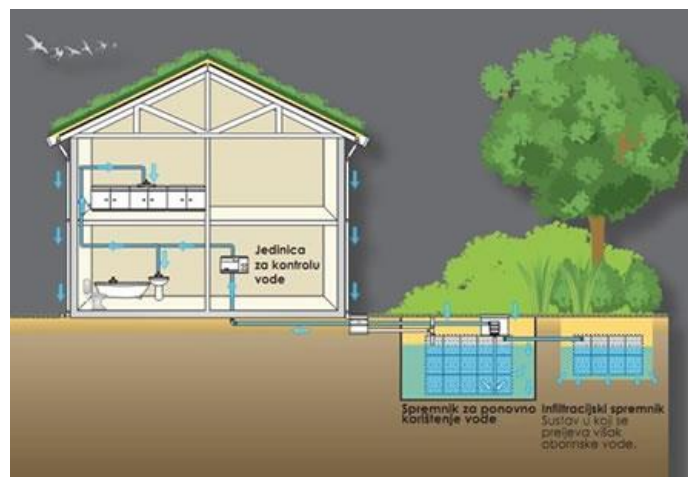
Uz pravilno održavanje i kontrolu, zdenci omogućuju pouzdan izvor pitke vode za pojedinačna domaćinstva ili manje zajednice [10].

Cisterne ili spremnici za vodu prikladni su za pohranu vode prikladne za ljudsku potrošnju (Slika 5.). Postoje i spremnici za nepitku vodu koji su posebno dizajnirani za sigurno skladištenje vode koja se ne koristi za piće, ali su jednako korisni za svakodnevnu uporabu u mnogim različitim primjenama i okruženjima. Razlika u klasifikaciji proizlazi iz materijala korištenih tijekom procesa proizvodnje, posebno vrste plastike koja se koristi za oblaganje unutrašnjosti spremnika koja dolazi u kontakt s pohranjenom vodom. Ovisno o namjeravanoj uporabi vodeni spremnika, važno je znati razliku [11].



Slika 5. Cisterna za vodu

Sustavi prikupljanja i pohrane kišnice smatraju se i koriste u nekim zemljama kao alternative za vodoopskrbu, a čak su i u zemljama poput Kine, Brazila, Australije i Indije obavezni uzeti u obzir sustave prikupljanja kišnice u fazi planiranja gradova za odobrenje lokalnih vlasti (Slika 6.). Korištenje sustava za prikupljanje kišnice u ruralnim ili urbanim zajednicama gdje je pristup kvalitetnoj vodi ograničen zbog nedostatka vodnih resursa, onečišćenja i sl., ekonomski je isplativije. Jednom kada se kišnica prikupi, može se koristiti za aktivnosti koje zahtijevaju ili ne zahtijevaju pročišćavanje. Ovi sustavi imaju jednostavnu strukturu i komponente. Sustav prikupljanja kišnice uglavnom se sastoji od sakupljača, spremišta i distribucijskog područja [12].



Slika 6. Sustav prikupljanja i pohrane kišnice

2.3. Pokazatelji kakvoće vode

Kvaliteta vode od izuzetne je važnosti za osiguravanje sigurnosti i održivosti vodnih resursa. Sam proces procjene kvalitete vode uključuje ispitivanje raznih fizikalnih, kemijskih i bioloških parametara. Određivanje fizikalnih parametara vode daje bitne informacije o općem stanju vode, dok je određivanje kemijskih pokazatelja ključni pokazatelj u procjeni kvalitete vode pošto mogu imati značajan utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš. Biološki pokazatelji, često predstavljeni raznolikošću i obiljem vodenih organizama, pružaju uvid u ekološku ravnotežu vodenih ekosustava. Praćenje i kontrola ovih parametara od izrazite je važnosti zbog njihove ključne uloge u procjeni kvalitete vode za ljudsku svakodnevnu uporabu [13].

2.3.1. Fizikalni parametri

Određivanje fizikalnih parametara obuhvaća određivanje temperature, boje, okusa, mirisa, mutnoće i raspršenih tvari.

Temperatura

Temperatura vode jedan je od najbitnijih čimbenika koji utječe na vodne sustave. Ona ima utjecaj na razne kemijske i biološke procese, na razinu amonijaka u vodi, na gustoću vode, otopljeni kisik i sastav vrsta, brzinu fotosinteze i brzinu metabolizma vodenih organizama [14]. Za funkcioniranje nekog ekosustava potrebna je određena temperatura vode, a ukoliko temperatura nije unutar odgovarajućeg raspona mogu se javljati razni negativni učinci na ekosustav te često dolazi do smrti organizama. Promjene u temperaturi mogu biti rezultat sezonskih i dnevnih fluktuacija, ali i djelovanja vanjskih faktora poput sunčeve energije, oborina te strujanja podzemnih i površinskih voda. Također, porast temperature vode može dovesti do smanjenja količine otopljenog kisika u vodi, što može uzrokovati stres ili čak smrt organizama koji ovise o kisiku u vodi. Mjerna jedinica pomoću koje se izražava temperatura je Celzij ($^{\circ}\text{C}$), no koriste se i Kelvin (K) i Fahrenheit (F), a mjeri se termometrom (Slika 7.)[14].



Slika 7. Termometar

Boja

Boja vode je parametar kvalitete vode. Indeks boje vode izveden je iz tradicionalnog Forel-Ule indeksa (FUI) u oceanografiji. On odražava kombinirano stanje boje vode i kvalitete vode kroz multispektralne podatke. FUI ima diskretne vrijednosti (1–21) i obuhvaća puni raspon boje vode, od plave do smeđe, te se može učinkovito koristiti u vodenim tijelima različitih stupnjeva mutnoće [15]. Boja vode pod utjecajem je različitih varijabli, uključujući pigmente fitoplanktona (poput klorofila), suspendirane čestice i obojene otopljene organske tvari. Kao takva, boja prirodne vode često je kombinacija plave, zelene, žute, narančaste i crvene boje. Varijacije boje vode mogu rezultirati različitim promjenama u okolišu, uključujući antropogene (poput korištenja zemljišta u slivu) i klimatske čimbenike. Otjecanje s gornjih slivova može prenositi suspendirane čestice, hranjive tvari i druge onečišćujuće tvari u prihvatna vodena tijela. Nadalje, boja vode može biti pogođena klimatskim varijacijama na kratkoročnoj razini, putem lokalnih vremenskih uvjeta, poput oborina i temperature [16]. Sama boja može biti prividna i prava. Prava boja rezultat je raznih otopljenih tvari u vodi, a prividna raspršenih. Razne boje vode najčešće dolaze od raznih raspadnutih organskih tvari, mangana, željeza te raznih industrijskih boja [17]. Također, ukoliko boja ima neku boju, najčešće ima i loš miris i okus. Mjeri se kolorimetrom (Slika 8.), a izražava se u mg/L Pt-Co skale [17].



Slika 8. Kolorimetar

Okus i miris

Miris i okus vode su često međusobno povezani. Čista i zdravstveno ispravna voda mora biti bez okusa i bez mirisa. Ukoliko su oni prisutni, takva voda smatra se zdravstveno neispravnom te nije pogodna za piće. Postoje razni uzroci prisutnosti mirisa i okusa kao što su npr. raspadanje organskih tvari, onečišćene industrijske otpadne vode te otopljene soli i plinovi. Prisutnost mirisa i okusa vode određuje se organoleptički te opisuje usporedbom sa već poznatim mirisima i okusima [17].

Mutnoća

Zamućenost vode, poznata i kao mutnoća, obilježava kvalitetu vode i definira se prisustvom sitnih suspendiranih čestica kao što su gline, mulj, organske i anorganske tvari, plankton te drugi mikroorganizmi. Ova pojava potječe od koloidnih čestica, mikroorganizama i plinskih mjehurića raspršenih u vodi, čija veličina varira između 100 i 1000 nanometara. Zamućenost vode ima značajan utjecaj na prodiranje svjetlosti kroz vodeni stup, odnosno na način na koji svjetlost interaktira s raspršenim česticama u vodi, što može rezultirati apsorpcijom ili raspršivanjem svjetlosti. Na mutnoću vode utjecaj ima i turbulencija te naročito, ispuštanje otpadnih voda. Mutnoća vode može proizaći iz različitih prirodnih i antropogenih faktora. Prirodni uzroci poput valova, strujanja vode i vremenskih ekstrema, poput obilnih padalina ili topljenja snijega, često su prisutni u vodnim sustavima. Intenzivne kiše mogu potaknuti eroziju tla, osobito u slivovima rijeka, što dovodi do brzog unošenja čestica u vodene tokove. U krškim područjima, dubina podzemne vode i propusnost krškog terena igraju ključnu ulogu u stvaranju mutnoće, često pod utjecajem obilnih kiša. S druge strane, ljudske aktivnosti, poput ispuštanja otpadnih voda u okolini izvora vode, također mogu biti značajan uzrok mutnoće. Problemi s kvalitetom vode, neadekvatan tretman ili loše održavanje distribucijskih sustava mogu rezultirati taloženjem čestica ili stvaranjem biofilma unutar cjevovoda. Erozija tla i otpadne vode iz urbanih područja također mogu pridonijeti zamućenju vode. Građevinski radovi, rudarstvo i intenzivna poljoprivreda mogu poremetiti tlo i povećati količinu taloga koji završava u vodenim tokovima tijekom obilnih padalina. Iako se mutnoća vode ne može uvijek spriječiti, postoje tehnološki postupci poput taloženja, filtracije ili centrifugiranja koji se mogu koristiti za njeno uklanjanje [18]. Mutnoća vode mjeri se turbidimetrom (Slika 9.) koji radi na principu određivanja prolaska svjetla kroz

određeni uzorak vode. Mjerne jedinice za izražavanje mutnoće su 1 NTU (eng. Nephelometric Turbidity Unit) ili JTU (eng. Jackson Turbidity Unit) te 1 FTU (eng. Formazin Turbidity Unit) [17].



Slika 9. Turbidimetar

Elektrovodljivost

Električna vodljivost vode predstavlja mjeru njezine sposobnosti za provođenje električne struje. Kada su prisutni ioni u otopini, voda postaje provodljiva za električnu struju. Dakle, što je veća koncentracija iona, to će veća biti električna vodljivost. Anorganski spojevi obično bolje provode električnu struju u otopini, dok organski spojevi imaju manju provodnost. Različiti čimbenici kao što su temperatura, pH-vrijednost, alkalitet, ukupna tvrdoća vode te koncentracije određenih spojeva, poput kalcija, klorida i željeza, mogu utjecati na električnu vodljivost vode. Provjerom električne vodljivosti vode može se učinkovito nadzirati kvaliteta podzemne vode za piće na određenom području, što može poslužiti kao važan alat za upravljanje kvalitetom vode i na drugim istraženim područjima, a mjeri se konduktometrom (Slika 10.) [19].



Slika 10. Konduktometar

Raspršene tvari

Raspršene tvari u vodi, bilo organskog ili anorganskog podrijetla, predstavljaju značajan faktor koji utječe na kvalitetu vodnih sustava. Koloidi, sitne čestice dimenzija oko 10^{-3} mm, označavaju prijelaz između raspršenih i otopljenih tvari. Raspršene i otopljene tvari imaju svojstvo mijenjanja boje vode, dok raspršene tvari i koloidi mogu uzrokovati mutnoću, čineći vodu neupotrebljivom za mnoge ljudske aktivnosti, uključujući i vodoopskrbu. Na koncentraciju i sastav raspršenih tvari utječu različiti faktori, kao što su brzina protoka vode te geološke, morfološke i biološke osobine vodenog okoliša. Povećana koncentracija raspršenih tvari često ukazuje na prisutnost otpadnih voda iz različitih izvora, uključujući industriju, urbana područja, poljoprivredu i druge ljudske aktivnosti. Raspršene čestice također mogu poslužiti kao nositelji štetnih tvari te imati ulogu u transportu mikroorganizama kroz vodene sustave [20]. Koncentracija raspršenih tvari određuje se laboratorijski te se izražava u mg/L ili g/m^3 .

2.3.2. Kemijski parametri

Određivanje kemijskih parametara obuhvaća određivanje ukupno otopljenih tvari, otopljenih plinova, organskih i hranjivih tvari, metala, tvrdoće vode, alkaliteta, koncentracije vodikovih iona i ostalih kemijskih pokazatelja.

Ukupno otopljene tvari

Voda, kao univerzalno otapalo, ima sposobnost otapanja različitih tvari - bilo čvrstih, tekućih ili plinovitih. Otopljenje tvari u vodi obuhvaćaju molekule ili ione koji su dispergirani u vodi, a nastaju kao rezultat različitih procesa poput padalina, otjecanja vode na površini tla ili u podzemlju [20]. U podzemnim vodama često se nalaze kationi, uključujući kalcij (Ca^{2+}), natrij (Na^+), magnezij (Mg^{2+}) i kalij (K^+), kao i anioni kao što su bikarbonat (HCO_3^-), sulfat (SO_4^{2-}) i klorid (Cl^-) [20]. Prisutnost otopljenih tvari u vodi utvrđuje se isušivanjem uzorka zaostalog na filter papiri nakon filtracije. Isušivanje se vrši na $105\text{ }^\circ\text{C}$ te se izražavaju u mg/L suhe tvari. Kako bi se utvrdilo koliko je anorganskih čestica prisutno u uzorku, uzorak se žari na $600\text{ }^\circ\text{C}$ prilikom čega izgaraju sve organske tvari te se dobiva anorganski ili žareni ostatak [17]. Također, ukupne otopljene soli u vodi mogu se utvrditi i mjerenjem elektrovodljivosti, no na taj način se ne mogu mjeriti spojevi koji ne ioniziraju (organske tvari) [17]. Ukoliko sadrži manje od 500 mg/L otopljenih tvari, takva voda smatra se prikladnom za ljudsku potrošnju. S druge strane, voda s koncentracijom otopljenih tvari većom od 1000 mg/L obično ima poseban okus zbog prisutnosti minerala te može biti slankasta ili gorka, što je čini neprikladnom za piće i industrijske procese [20].

Otopljeni plinovi

Voda, osim što sadrži čvrste čestice i tekućine, obuhvaća i otopljeni plin koji potječu iz različitih izvora - atmosferskih, prirodnih ili industrijskih procesa te antropogenih aktivnosti. Među najčešće ispitanim plinovima u vodi su kisik, ugljikov dioksid, dušikovi spojevi i sumporovodik, iako se, ovisno o izvoru vode, mogu istraživati i drugi elementi poput vodika, metana, helija i argona [20]. U vodu kisik dolazi pomoću procesa fotosinteze te otapanjem iz zraka. Pri niskim koncentracijama otopljenog kisika nastaju neugodni mirisi zbog anaerobne razgradnje i nastanka plinova metana, sumporovodika i amonijaka [21]. Ugljikov dioksid u vodi se može nalaziti kao slobodan ili vezan u spojevima hidrogenkarbonata i karbonata [17]. On je prisutan u svim vrstama prirodnih voda u raznim koncentracijama od nekoliko mg/L do nekoliko stotina mg/L što je slučaj kod podzemnih voda. Kako bi došlo do topljenja hidrogenkarbonata potreban je određeni dio pripadnog CO₂. Ostatak CO₂ koji se nalazi u vodi naziva se agresivni CO₂ koji se nalazi u kišnici pošto u njoj nema hidrogenkarbonata te može biti uzrok korozije. Ukoliko je ukupan slobodni CO₂ manji od pripadnog dolazi do prelaska hidrogenkarbonata u netopive karbonate te kao posljedica toga nastaju razne sedrene barijere [17]. Sumporovodik, poznat po neugodnom mirisu trulih jaja, predstavlja otrovni plin koji se relativno dobro otapa u vodi. Njegovo prisustvo u vodi često proizlazi iz procesa razgradnje organskih tvari u odsustvu kisika ili kao rezultat vulkanske aktivnosti. Zbog svoje visoke topljivosti, sumporovodik se disocira u hidrogensulfidni ion (HS⁻) i sulfidni ion (S²⁻):



Pri disocijaciji sumporovodika dolazi do stvaranja vodikovih iona (H⁺), što rezultira smanjenjem pH vrijednosti i povećanjem agresivnosti vode. Kada je voda smještena u zatvorene kanale s niskim protokom i brzinom, organski materijal taloži se na dnu i razgrađuje. Nastali sulfidni ion (S²⁻) pod utjecajem određenih bakterija može se oksidirati u sulfatni ion (SO₄²⁻), koji pokazuje korozivno djelovanje na beton [17].

Organske tvari

U prirodnim vodama, organske tvari nalaze se u raspršenom i otopljenom stanju, nastale biokemijskim procesima, ispiranjem tla oborinskom vodom te ispuštanjem otpadnih voda iz gradova i industrije. Ukupna količina organskih tvari može se podijeliti na biološki razgradive i nerazgradive tvari. U vodi se najčešće nalaze:

- 40-60 % bjelančevina
- 25-50 % ugljikohidrata
- 10 % masnoća
- sintetičke organske molekule: pesticidi, površinski aktivne tvari, hlapljive organske tvari

Ukoliko se u vodi nalazi dovoljna količina otopljenog kisika dolazi do raznih aerobnih procesa, a ukoliko količina otopljenog kisika nije zadovoljavajuća dolazi do anaerobnih procesa. Samim procesima razgradnje organske materije prisutne u vodi dolazi i do povećanja koncentracije CO₂ čime se ujedno i snižava pH vrijednost vode te povećava koncentracija iona mangana i željeza [17]. Pokazatelj količine razgradive organske tvari koja se nalazi u vodi je biokemijska potrošnja kisika (BPK), a izražava se u mg/L O₂ te se najčešće određuje za period od pet dana pri temperaturi od 20 °C [17].

Hranjive tvari

Hranjive tvari u vodi potrebne su uglavnom za primarnu proizvodnju (zelene biljke, alge). Kao ograničavajući čimbenici za rast javljaju se dušik i fosfor. Dušik, raspoloživ kao hranjiva tvar, produkt je razgradnje organskih tvari te su u vodu uglavnom unosi sa poljoprivrednih zemljišta na kojima se koriste mineralna dušična gnojiva. Fosfor u vodu dopijeva otapanjem raznih fosfatnih stijena, ispiranjem poljoprivrednog zemljišta te preko otpadnih kućanskih i industrijskih voda. Ukoliko se u prirodnim vodama, pogotovo stajačicama, nalazi povećana količina fosfora dolazi do eutrofikacije koja kao posljedice ima smanjenje količine kisika u vodi i ugibanje životinjskih vrsta, a voda mijenja boju u smeđu i tamnozelenu [17].

Tvrdoća vode

Tvrdoća vode određuje se preko koncentracije polivalentnih metalnih kationa u vodenoj otopini. Najčešći kationi preko kojih se određuje tvrdoća su magnezij i kalcij, a oni manje zastupljeni su željezo, mangan, aluminij i stroncij. Ti kationi reagiraju sa anionima te tvore tvrdoću. Razlikuju se prolazna ili karbonatna tvrdoća koju čine hidrogenkarbonati i karbonati i stalna ili nekarbonatna tvrdoća koju čine sulfidi i kloridi. Kod karbonatne tvrdoće alkalitet vode je jednak tvrdoći, a ukoliko je tvrdoća veća od alkaliteta, tada su prisutni kloridi i sulfati kalcija i magnezija [17]. Poznavanje tvrdoće vode od izrazite je važnosti u industrijskim postrojenjima gdje se grije voda u kotlovima. Zagrijavanjem vode dolazi do izdvajanja CO₂ i taloženja „kamenca“ na stijenama kotlova. Što je više nataloženog kamenca veći je utrošak energije za grijanje te je povećana opasnost od eksplozije [17].

Alkalitet

Alkalitet vode predstavlja njezinu sposobnost da neutralizira snažne kiseline do određene pH vrijednosti. U površinskim vodama, karbonati, bikarbonati i hidroksidi su ključni u ovoj funkciji te se koristi za njihovo određivanje. Međutim, prisutnost soli slabih kiselina poput borata, silikata i fosfata također može utjecati na vrijednost alkaliteta. Najznačajniji oblik alkaliteta u vodi je bikarbonat, dok se karbonati i hidroksidi pojavljuju s povećanom aktivnošću algi te u specifičnim industrijskim i otpadnim vodama. Alkalitet se obično izražava kao ukupni i fenolftaleinski alkalitet. Ukupni alkalitet se određuje titracijom s kloridnom kiselinom (ili sulfatnom) do promjene boje indikatora metiloranža iz žute u narančastu. Ova titracija omogućuje određivanje hidroksida, karbonata i bikarbonata u vodi, a rezultat se izražava kao potrošnja kloridne kiseline (koncentracija 0,1 mol/L) potrebna za neutralizaciju 100 mL uzorka vode uz metiloranž kao indikator. Fenolftaleinski alkalitet (p-vrijednost) obuhvaća ukupne hidrokside i karbonate te se određuje titracijom s fenolftaleinom kao indikatorom sve do nestanka ružičaste boje, izražavajući se kao volumen kloridne kiseline (koncentracija 0,1 mol/L) potreban za neutralizaciju 100 mL uzorka vode [22].

Koncentracija vodikovih iona

Koncentracija vodikovih iona ima ključnu ulogu u određivanju kiselosti ili lužnatosti otopine, što je važan pokazatelj kvalitete vode jer mnogi procesi pročišćavanja ovise o pH vrijednosti. Raspon pH vrijednosti kreće se od 0 do 14, pri čemu vrijednosti manje od 7 označavaju kiselu vodu, dok su one veće od 7 lužnate. Sama vrijednost određuje se pH metrom (Slika 11.).



Slika 11. pH metar

U prirodnim, čistim vodama, pH vrijednost ovisi o prisutnosti karbonata, hidrogenkarbonata i, najviše, ugljičnog dioksida koji može potjecati iz atmosfere, bioloških procesa ili otapanja karbonatnih stijena. Niska pH vrijednost u čistim vodama često je posljedica razgradnje biljnih materijala kao što su humus, fluvijaska kiselina te drugih organskih tvari, kao i industrijskih otpadnih voda. Također, temperatura ima značajan utjecaj na pH vrijednost; na primjer, pri temperaturi od 0 °C pH vrijednost iznosi otprilike 7,53, dok je pri temperaturi od +50 °C oko 6,65. Prirodne vode obično imaju pH vrijednost u rasponu od 5,5 do 8,6. Kisele vode imaju korozivan učinak na metale, što dovodi do trošenja elemenata vodoopskrbnih sustava. pH vrijednost otpadnih voda, s druge strane, ovisi o sadržaju jakih i slabih kiselina ili lužina koje se ispuštaju iz industrijskih postrojenja [20].

Metali

Ispiranjem zemljišta i otapanjem minerala u vodi, moguće je pronaći različite količine metala. Veće količine metala često su rezultat ispuštanja otpadnih voda iz industrije, kućanstava i poljoprivrede u vodni sustav. Metali se mogu podijeliti na neotrovne i otrovne, pri čemu teški metali predstavljaju posebno toksičnu skupinu. Neotrovni metali poput natrija, željeza, mangana, aluminijsa, bakra i cinka nužni su za život organizama i prisutni su u prirodnim vodama. Soli željeza i mangana često se nalaze u podzemnim vodama i donjim slojevima stratificiranih jezera. U uvjetima nedostatka otopljenog kisika, željezo i mangan prisutni su u obliku dvovalentnih iona (Fe^{2+} , Mn^{2+}), dok u prisutnosti dovoljne količine kisika željezo oksidira u trovalentni ion (Fe^{3+}) te se pretvara u netopljive spojeve poput željezovog (III) hidroksida $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ili manganovog (IV) oksida. Manje količine željeza i mangana ne predstavljaju značajnu prijetnju ljudskom zdravlju, ali povećane koncentracije mogu uzrokovati neugodan okus i boju vode. Aluminij, bakar i cink rijetko su zastupljeni u prirodnim vodama, no povećane koncentracije ovih metala također mogu pridonijeti neugodnom okusu vode i potencijalnoj otrovnosti. Štetan utjecaj metala na žive organizme proizlazi iz njihove sposobnosti nakupljanja u tkivu organizama. Metali se mogu pojaviti u vodi kao slobodni ioni ili kompleksni spojevi, a na njihovu prisutnost u vodi mogu utjecati različiti faktori poput temperature, pH vrijednosti, količine otopljenog kisika, alkaliniteta, tvrdoće vode, organskih tvari i biološke aktivnosti. Slobodni ioni određenih metala, poput kadmija, bakra i cinka, mogu biti posebno opasni za organizme, dok neki metali pokazuju veću toksičnost kada su prisutni u spojevima s organskim tvarima. Otrovnost metala poput arsena, kadmija, olova i žive mogu biti posebno opasni za vodne ekosustave, dok su nikel, bakar, cink i molibden također poznati po svojoj otrovnosti, alergičnosti i kancerogenosti [20].

2.3.3. Biološki pokazatelji

Određivanje bioloških parametara obuhvaća određivanje stupnja saprobnosti, stupnja biološke proizvodnje, mikrobioloških pokazatelja, stupnja otrovnosti i indeksa razlike.

Stupanj saprobnosti

Stupanj saprobnosti je indikator razgradnje organske tvari u vodi, procesa koji provode organizmi poznati kao saprofazi, često bakterije, gljivice i plijesni. Oni se hrane kompleksnim organskim spojevima, razgrađuju ih i oslobađaju nove organske tvari. Tokom ovog procesa, otopljeni kisik u vodi se troši, što mijenja uvjete u vodi od aerobnih do anaerobnih, uzrokujući promjene u kemijskom sastavu vode. Ove promjene u staništu imaju utjecaj na životne zajednice, pri čemu neke vrste prilagođavaju novim uvjetima, dok druge koje nisu u stanju to učiniti, izumiru [23]. Liebmann je 1942. godine predložio stupnjeve saprobnosti kao pokazatelje bentoskih organizama. Ovi stupnjevi uključuju:

a.) Oligosaprobna zonu

U ovoj zoni postoji dovoljno otopljenog kisika, voda je visoko porozna, a ukupan broj bakterija je manji od 100 u 1 cm³ vode. Organizmi koji žive u ovoj zoni nazivaju se oligosaprobnim organizmima, a osjetljivi su na promjene pH vrijednosti, količinu otopljenog kisika i sadržaj organskih tvari. Ove vode su kategorizirane kao I. vrsta kakvoće, čiste ili samo blago onečišćene, tipične za planinske potoke i jezera.

b.) Beta-mezosaprobna zona

Ovo je zona s malim stupnjem onečišćenja vode, visokim porozitetom vode i dovoljnom količinom otopljenog kisika, s manje od 100,000 bakterija u 1 cm³ vode. Beta-mezosaprobi, poput oligosaproba, ne podnose promjene u pH vrijednosti, količini otopljenog kisika i sadržaju organske tvari. Spadaju u II. vrstu kakvoće vode i obično su karakteristične za veća jezera i donje tokove većih rijeka.

c.) Alfa-mezosaprobna zona

Ovo je područje s većim organskim onečišćenjem, s više od 100,000 bakterija u 1 cm³ vode. Koncentracija otopljenog kisika povećava se zbog intenzivne razgradnje organske tvari i fotosinteze. Alfa-mezosaprobi prilagođeni su promjenama u pH vrijednosti i količini otopljenog kisika. Oni su manje osjetljivi na amonijak, ali su osjetljivi na sumporovodik. Kategorizirani su kao III. vrsta kakvoće vode i često se nalaze u riječnim rukavcima s manjom izmjenom vode, onečišćenim vodotocima, baricama i melioracijskim kanalima.

d.) Polisaprobna zona

Ovo je područje jako onečišćene vode s anaerobnim uvjetima, gdje nema otopljenog kisika. Ukupan broj bakterija je veći od 150,000 u 1 cm³ vode, a koncentracije sumporovodika su visoke zbog truljenja. Polisaprobi su organizmi prilagođeni promjeni pH vrijednosti, niskoj količini otopljenog kisika i otporni su na amonijak i sumporovodik. Ove vode su kategorizirane kao IV. vrsta kakvoće vode i obično se nalaze u jako onečišćenim vodotocima, dijelovima potoka i rijeka nizvodno od ispusta kanala otpadnih voda [17].

Stupanj biološke proizvodnje

Stupanj biološke proizvodnje u vodenim sustavima ovisi o dostupnosti hrane, što se naziva trofikacija. Trofija je intenzitet primarne proizvodnje u kopnenim vodama. Prema stupnju trofije, vodni sustavi se mogu podijeliti na:

- siromašne hranjivima (ultraligotrofne i oligotrofne)
- srednje bogate hranjivima (mezotrofne)
- bogate hranjivima (eutrofne i hipertrofne)[23]

Pokazatelji stupnja biološke proizvodnje, odnosno stanja trofije, koji se najčešće koriste su ukupni fosfor, klorofil, ukupan broj stanica i prozirnost [23].

Mikrobiološki pokazatelji

Mikrobiološki pokazatelji daju uvid u brojnost i aktivnost mikroorganizama prisutnih u vodi. Postoje dvije ključne skupine mikroorganizama: razgraditelji organskih tvari, poznati kao saprofagi te proizvođači novih organskih tvari, ili producenti [23]. Mikroorganizmi mogu u vodu dospjeti iz različitih izvora, uključujući probavni sustav životinja i ljudi te ispiranje tla koje može sadržavati otpadne vode. Osim uobičajenih mikroorganizama, u vodi se mogu naći i fekalni mikroorganizmi, među kojima su neki i patogeni. Ovi patogeni mikroorganizmi mogu preživjeti u vodenim sustavima dovoljno dugo da predstavljaju rizik od bolesti za ljude i životinje. Vode koje sadrže patogene mikroorganizme mogu direktno ili indirektno ugroziti zdravlje ljudi i životinja [18]. Iako ti organizmi mogu preživjeti u vodi neko vrijeme, na njihovo odumiranje utječu razne promjene u uvjetima staništa kao što su pH, temperatura, UV zračenje, prisutnost predatora i sl. Sam postupak određivanja pojedinačnih mikroorganizama u vodi dug je i skup. Iz tog razloga traže se mikroorganizmi koji predstavljaju indikatore neke određene vrste bakteriološkog zagađenja [17]. Najčešći indikatorski mikroorganizmi su ukupni i fekalni koliformi. Oni su sastavni dio crijevne flore i u njima ne izazivaju bolest, već samo ako dopijaju u tkiva izvan probavnog sustava [17]. Neki od ukupnih koliforma su *Escherichia coli* koja se nalazi u probavnom sustavu te *Providencia*, *Enterobacter*, *Serratia marcescens* i dr. koji se nalaze u tlu. Mikroorganizmi koji se nalaze samo u probavnom traktu nazivaju se fekalni koliformi.

Stupanj otrovnosti

Stupanj toksičnosti predstavlja mjeru otrovnosti tvari koja u živom organizmu može izazvati niz neželjenih učinaka, uključujući bolesti, poremećaje u ponašanju, kancerogene i genetske promjene, fiziološke smetnje, fizičke deformacije pa čak i smrt. S razvojem kemijske industrije, broj kemijskih spojeva koji se koriste povećava se, a neki od tih spojeva mogu biti opasni za živi svijet u vodama. Ulaskom tih štetnih tvari u okoliš, moguće je čak i njihovo nakupljanje u tkivima nižih organizama, što može rezultirati širim ekološkim problemima. Kada te tvari uđu u prehrambene lance, postoji opasnost od povećanja koncentracije opasnih spojeva u organizmima višeg reda, uključujući i ljude [23]. Posljedice izloženosti ovim tvarima obično se ne očituju odmah, već tek nakon dugotrajnog nakupljanja u okolišu. Često nije potpuno poznato djelovanje ovih štetnih

spojeva, a dopuštene koncentracije onečišćivača nisu uvijek precizno određene na temelju znanstvenih istraživanja. Zbog toga se često koristi biološka metoda za utvrđivanje stupnja otrovnosti umjesto da se procjenjuje otrovnost svakog pojedinog sastojka. Pri tome se utvrđuje koncentracija tvari kod koje ugiba 50 % ispitivanih organizama (srednja smrtonosna koncentracija – eng. *Lethal Concentracion* LC₅₀), a vrijednost koncentracije tvari se izražava u µg/mg ili mg/L [24].

Indeks razlike

Indeks razlike predstavlja matematički izraz za strukturu životne zajednice. Temelji se na zastupljenosti određenih vrsta, s njihovim odgovarajućim populacijama, unutar pojedinih životnih zajednica. Ukoliko je neki sustav izvan ravnoteže dolazi do sukcesije vrsta, odnosno do smanjenja broja vrsta uz povećanje populacije. Ukoliko je svaki organizam druge vrste indeks će biti maksimalan, a ukoliko svi organizmi pripadaju istoj vrsti indeks će biti minimalan [17].

2.4. Dušik i spojevi dušika

Dušik je kemijski element oznake N i rednog broja 7 u periodnom sustavu elemenata, a ime mu potječe od grčkih riječi „*nitron*“ i „*genes*“. Dušik u obliku amonijevog klorida (NH_4Cl) bio je poznat alkemičarima kao sal ammonijak. U Egiptu se proizvodio zagrijavanjem smjese gnoja, soli i urina. Plinoviti dušik prvi je put dobiven 1760-ih godina, kada su Henry Cavendish i Joseph Priestley uklanjanjem kisika iz zraka otkrili plin koji gasi upaljenu svijeću i uzrokuje smrt miša koji ga udiše. Međutim, nijedan od njih nije zaključio da se radi o novom elementu. Prvi koji je to predložio bio je mladi student Daniel Rutherford u svojoj doktorskoj tezi u rujnu 1772. u Edinburghu, Škotska.

Danas, dušik je poznat kao plin bez boje i mirisa. U zraku zauzima udio od 78 %, nalazi se u svim živim bićima te stoga i u ugljenu i drugim fosilnim gorivima. Dobiva se destilacijom tekućeg zraka, a godišnje ga se na taj način iz zraka izdvoji oko 45 milijuna tona. Dušik se prirodno reciklira živim organizmima kroz ciklus dušika. Zelene biljke i alge ga koriste u obliku nitrata za izgradnju baza potrebnih za izgradnju DNA, RNA i svih aminokiselina. Aminokiseline su temeljni gradivni blokovi proteina. Životinje dobivaju svoj dušik konzumirajući druge žive organizme. Probavljaju proteine i DNA u njihove konstitutivne baze i aminokiseline, preoblikujući ih za vlastitu upotrebu. Mikrobi u tlu pretvaraju dušične spojeve natrag u nitrata koje biljke ponovno koriste. Zalihe nitrata također se obnavljaju pomoću bakterija koje fiksiraju dušik iz zraka. Prinosi usjeva mogu se znatno povećati dodavanjem kemijskih gnojiva u tlo, proizvedenih od amonijaka. Ako se koriste nepažljivo, gnojiva se mogu isprati iz tla u rijeke i jezera, uzrokujući pojavu eutrofikacije (Slika 12.)[25].



Slika 12. Pojava eutrofikacije

Dušik je važan za kemijsku industriju. Koristi se za proizvodnju gnojiva, dušične kiseline, najlona, boja i eksploziva. Za njihovu proizvodnju, dušik prvo mora reagirati s vodikom kako bi se proizveo amonijak pomoću Haberovog postupka te se na ovaj način godišnje proizvede 150 milijuna tona amonijaka. Također, dušik se koristi za stvaranje neaktivne atmosfere, što je korisno za konzerviranje hrane te u elektroničkoj industriji tijekom proizvodnje tranzistora i dioda. Velike količine dušika koriste se za žarenje nehrđajućeg čelika i drugih proizvoda od čelika. Žarenje predstavlja postupak toplinske obrade koji čini čelik lakšim za rad. Tekući dušik često se koristi kao rashladno sredstvo. Koristi se za pohranu sperme, jajašaca i drugih stanica za medicinska istraživanja i reproduktivnu tehnologiju. Također se koristi za brzo zamrzavanje hrane, kao i za brzo zamrzavanje hrane, čime se pomaže zadržati vlagu, boju, okus i teksturu [25]. Prilikom analize vode za ljudsku potrošnju najčešće se ispituju nitrati, nitriti, amonij i ukupni dušik.

Nitrati

Nitrat (NO_3^-) jedan je od glavnih oblika dušika prisutnih u površinskim tokovima i podzemnoj vodi. Pod utjecajem oborina i navodnjavanja, lako se otapa i migrira do rijeka. Povećane koncentracije nitrata u vodi štetno utječu na usjeve na staničnoj razini, ometajući njihov rast. Tijekom cikličkih poplava i suša dolazi do intenziviranja procesa nitrifikacije i povećanja koncentracije nitrata u vodi, posebice u rijekama s bogatim sedimentima. Produžene poplave rezultiraju taloženjem čestica dušika u sedimentu, što doprinosi povećanju koncentracije dušičnih spojeva u vodi i predstavlja potencijalni izvor onečišćenja.

Dominantni izvor nitrata je kopneni, a u poplavnim područjima vjerojatno potječu iz stabilnih kopnenih izvora. Glavni potencijalni izvori onečišćenja dušikom uključuju razna dušična gnojiva, stajski gnoj, kućanske otpadne vode, atmosfersko taloženje i dušiku u tlu [26].

Nitriti

Nitriti (NO_2^-) u vodenom ekosustavu imaju ulogu ključnih međuprodukata u biokemijskom ciklusu koji transformira amonijak u nitrate, proces poznat kao nitrifikacija. Njihova oksidacija ili redukcija, ovisi o kemijskom okruženju u kojem se nalaze, uključujući prisutnost redukcijskih sredstava ili oksidansa te njihovu koncentraciju. Na površinskim vodama, nitriti se brzo oksidiraju u nitrate, što je dio njihove prirodne dinamike [27]. Nedostatak nitrita može ukazivati na njihovu transformaciju u nitrate ili na njihovu redukciju putem aktivnosti specifičnih bakterija. Bakterije *Nitrosomonas* pretvaraju amonijak (NH_3) u nitrite (NO_2^-), dok bakterije *Nitrobacter* pretvaraju nitrite (NO_2^-) u nitrate (NO_3^-). Određivanje koncentracije nitrita često se provodi spektrofotometrijskim metodama, koje omogućuju osjetljivo i precizno mjerenje njihove prisutnosti u vodama. U usporedbi s nitratima, unos nitrita u vodeni okoliš vrlo je spor. Koriste se za konzerviranje hrane, poput dimljenja mesa, zbog njegovog antimikrobnog učinka protiv patogenih bakterija [27].

Amonijak

Amonijak je jedan od mnogih dušikovih spojeva prisutnih u vodi. Ovaj spoj, s kemijskom formulom NH_3 , sastoji se od dušika i vodika, a pri normalnim uvjetima temperature i tlaka manifestira se kao bezbojan plin s ostrim i prepoznatljivim mirisom, lako topljiv u vodi, amonijak je vrlo toksičan za živi svijet te je izrazito korozivan [28]. Amonijak se u vodi obično nalazi kao otopljeni plin, čija prisutnost ovisi o pH-vrijednosti i temperaturi vode. Međutim, njegova prisutnost nije poželjna, jer tijekom procesa oksidacije troši kisik, što ga čini opasnim za ribe i ostale vodene organizme te istovremeno predstavlja indikator svježeg onečišćenja dušikovim spojevima. Površinske vode tijekom vegetacijskog razdoblja sadrže manje količine amonijaka. Nitrifikacijske bakterije olakšavaju transformaciju amonijaka u nitratne ione, što rezultira povećanjem sadržaja nitrata u vodi i smanjenjem sadržaja amonijaka. Međutim, prisustvo amonijaka u vodi može biti nepovoljno tijekom procesa dezinfekcije klorom, jer može stvoriti kloramin, spoj koji predstavlja dodatnu opasnost za vodene organizme. Proces nitrifikacije, koji uključuje razgradnju amonijaka do nitrata i nitrita uz prisutnost kisika u vodi, igra ključnu ulogu u očuvanju ravnoteže dušika u vodenim ekosustavima [28, 29].

Ukupni dušik

U vodi, ukupni dušik može potjecati iz različitih izvora kao što su amonijak, nitrati, nitriti, pa čak i organski spojevi koji sadrže dušik. Koncept ukupnog dušika obuhvaća sve dušikove spojeve, uključujući peptide, proteine i nukleinske kiseline. Za precizno određivanje koncentracije dušika u vodi koristi se Kjeldahlova metoda, koja se temelji na detekciji ukupnog organskog i amonijačnog dušika prisutnog u uzorku [28]. Ova metoda uključuje katalitičku konverziju svih dušikovih oblika u amonijak koristeći katalizatore poput kalijevog sulfata i sulfatne kiseline, uz dodatak drugih reagensa. Slobodni amonijak, koji se također generira u ovom procesu, naknadno se može precizno kvantificirati upotrebom spektrofotometrijskih tehnika [30].

2.5. Utjecaj na ljudsko zdravlje

Nitrati i nitriti su sastavni dijelovi prirodnog ciklusa dušika i dušikovih spojeva u okolišu. Prirodno se nalaze u zraku, tlu, vodi i hrani, posebno u povrću te se sintetiziraju i u ljudskom tijelu. Ovi spojevi imaju različite primjene, uključujući upotrebu kao gnojiva, rodenticide te aditive u hrani, a igraju ključnu ulogu u ishrani i metabolizmu biljaka. Obično se nalaze u većim količinama u listovima biljaka, dok se u manjim količinama mogu naći u sjemenkama ili gomoljima. Ljudi su najčešće izloženi nitratima putem konzumacije povrća i mesnih proizvoda te u manjoj mjeri putem vode ili drugih namirnica. Konzumacija vode s povišenom koncentracijom nitrata može imati dvojake učinke na ljudski organizam. Akutna izloženost često rezultira methemoglobinemijom (bolest „plavog djeteta“) (Slika 13.), gdje se nitrati u probavnom sustavu reduciraju u nitrite. Nitriti potom oksidiraju željezo u hemoglobinu crvenih krvnih stanica, stvarajući methemoglobin koji ne može efikasno prenositi kisik do stanica u tijelu, što može dovesti do cijanoze i drugih simptoma. Kronična izloženost nitratima može dovesti do povećanog rizika od pojave karcinoma, uglavnom zbog formiranja nitrozamina tijekom reakcije nitrata s aminima u tijelu [31].



Slika 13. Ruka osobe oboljele od methemoglobinemije

2.6. Zakonska regulativa

Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/2008), zdravstveno ispravnom vodom za piće smatra se voda koja [32]:

- a) ne sadrži mikroorganizme, parazite i njihove razvojne oblike u broju koji predstavlja opasnost za zdravlje ljudi
- b) ne sadrži tvari u koncentracijama koje same ili zajedno s drugim tvarima predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi
- c) ne prelazi određene vrijednosti donesene pravilnikom

Provjeru ispravnosti vode namijenjene za vodoopskrbu, uz poštivanje MDK (maksimalno dopuštena koncentracija) nadzire Hrvatski zavod za javno zdravstvo stalnim praćenjem (monitoringom) [32]. Zavodi za javno zdravstvo koji provode monitoring odnosno praćenje kvalitete vode, moraju biti akreditiran prema normi HRN EN ISO/IEC 17025 [32]. Ovaj Pravilnik postavlja jasne obveze Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo koje su ključne za osiguravanje sigurnosti i kvalitete vode za piće u Hrvatskoj. Ta obveza ne samo da postavlja temelje za pravilno praćenje i održavanje standarda vode za piće, već istovremeno naglašava važnost suradnje s relevantnim subjektima i institucijama kako bi se osigurala potpuna usklađenost s propisima i standardima. Hrvatski zavod za javno zdravstvo obvezan je:

- uspostaviti bazu podataka o kvaliteti vode
- izvršiti procjenu opasnosti od onečišćenja izvorišta sukladno ovom Pravilniku i Uredbi o klasifikaciji voda u suradnji s pravnom osobom koja koristi i upravlja tim vodoopskrbnim sustavom i Hrvatskim vodama [32]

O svakoj značajnijoj promjeni i odstupanju od zahtjeva sukladnosti Hrvatski zavod za javno zdravstvo mora obavijestiti:

- pravnu osobu koja koristi i upravlja tim vodoopskrbnim sustavom
- sanitarnu i vodopravnu inspekciju
- nadležna tijela državne uprave [32]

Kada sustav samokontrole ili monitoring otkrije da voda za piće nije zdravstveno ispravna, to postavlja niz ozbiljnih pitanja i zahtijeva hitnu reakciju kako bi se zaštitilo

javno zdravlje. U skladu s člankom 7. ovog Pravilnika (NN 47/2008), pravna osoba koja je odgovorna za vodoopskrbu ima ključnu ulogu u poduzimanju odgovarajućih mjera. Ograničavanje ili prekid isporuke vode postaje nužnost kako bi se spriječilo daljnje izlaganje potrošača potencijalno opasnoj vodi. Ova mjera zaštite ima za cilj smanjiti rizik od mogućih zdravstvenih problema kod ljudi koji koriste vodu za piće. Također, obavještanje potrošača o situaciji i pružanje odgovarajućih preporuka pruža ključnu ulogu u osiguravanju transparentnosti i informiranosti. Potrošači imaju pravo znati kada je njihova voda ugrožena i koje korake mogu poduzeti kako bi se zaštitili. Istraživanje uzroka zdravstvene neispravnosti vode je važan korak u osiguravanju da se problem riješi na temelju znanja i stručnosti. Identificiranje izvora onečišćenja omogućuje donošenje ciljanih mjera za uklanjanje problema i sprječavanje ponovnog pojavljivanja [32].

Hitne mjere za uklanjanje uzroka zdravstvene neispravnosti vode su neophodne kako bi se što prije vratila sigurnost vode za piće. Ove mjere mogu uključivati filtriranje, dezinfekciju ili druge postupke kako bi se osiguralo da voda zadovoljava propisane standarde kvalitete. Obavještanje Stručnog povjerenstva i nadležnih inspekcija je ključno za suradnju i koordinaciju s relevantnim tijelima kako bi se osigurala usklađenost s propisima i standardima te pružila podrška u rješavanju problema. U slučaju da prekid isporuke vode traje duže od 24 sata, potrebno je osiguravanje alternativnih izvora opskrbe vodom.

Stručno povjerenstvo ima važnu ulogu u procjeni ugroženosti zdravlja ljudi i predlaganju odgovarajućih mjera. Njihova analiza pomaže u donošenju informiranih odluka o tome kako dalje postupiti i osigurati sigurnost vode za piće. Uspješnost provedenih mjera potvrđuje se laboratorijskim ispitivanjima koja pružaju objektivne podatke o kvaliteti vode. Ova ispitivanja su ključna za povjerenje javnosti u sigurnost vode za piće i osiguravaju da se problemi identificiraju i rješavaju na odgovarajući način [32].

Također, procjena opasnosti od onečišćenja izvorišta vode pokazuje predanost Zavoda u identificiranju potencijalnih prijetnji vodoopskrbnim sustavima. Ova procjena je ključna za identifikaciju rizika i poduzimanje preventivnih mjera kako bi se osigurala čista i sigurna voda za piće. Suradnja s pravnim osobama koje koriste i upravljaju vodoopskrbnim sustavima, kao i s Hrvatskim vodama, osigurava cjelovitost i stručnost u procesu procjene, te omogućuje djelotvornu implementaciju mjera zaštite i nadzora.

U slučaju elementarne nepogode, naglog onečišćenja vodoopskrbnog sustava ili drugih situacija koje onemogućuju postizanje zadovoljavajuće sukladnosti s Prilogom I. Pravilnika (NN 47/2008) primjenom postojećih metoda obrade vode, te ako ne postoji rezervno izvorište ili drugi način opskrbe vodom za piće, pravna osoba koja upravlja javnim vodoopskrbnim sustavom dužna je zatražiti odobrenje za odstupanje od maksimalnih dozvoljenih koncentracija (MDK) [32].

Odobrenje za odstupanje od MDK vrijednosti daje ministar nadležan za zdravstvo, na prijedlog Stručnog povjerenstva, ako povećane vrijednosti ne predstavljaju moguću opasnost za zdravlje ljudi [32].

MDK vrijednosti nitrata, nitrita, amonijaka i ukupnog dušika dane su u Tablici 1.

Tablica 1. MDK vrijednosti

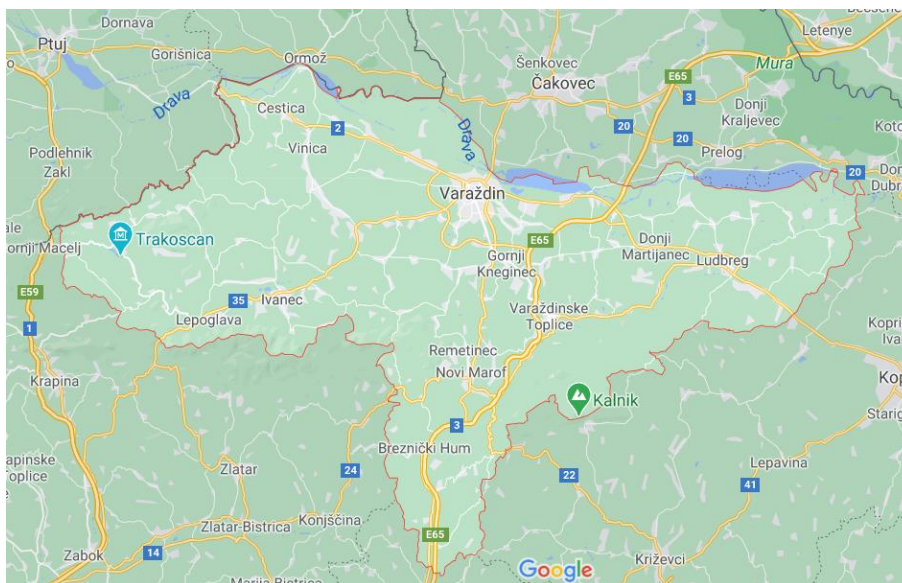
Pokazatelj	Jedinice	MDK
Amonij	NH_4^+ mg/L	0,50
Nitrat	NO_3^- mg/L	50,0
Nitrit	NO_2^- mg/L	0,50

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis lokacija

Varaždinska županija obuhvaća površinu od 1.262 km² i prema Popisu stanovništva iz 2021. godine ima ukupno 159.487 stanovnika. Administrativno, županija se sastoji od 6 gradova, 22 općine i 302 naselja. Glavni grad županije je Varaždin, a status grada imaju i Ivanec, Lepoglava, Ludbreg, Novi Marof i Varaždinske Toplice. Ivanec je najveći grad po površini (111,75 km²) i broju naselja (29), dok je najveća općina Bednja (78,01 km²), a najmanja Beretince (12,40 km²) [35].

Varaždinska županija graniči s Međimurskom županijom, Krapinsko-zagorskom županijom i Zagrebačkom županijom na jugu, Republikom Slovenijom na zapadu te Koprivničko-križevačkom županijom na istoku. Administrativno središte županije, grad Varaždin, udaljeno je manje od 50 kilometara od granica Austrije i Mađarske (Slika 14).



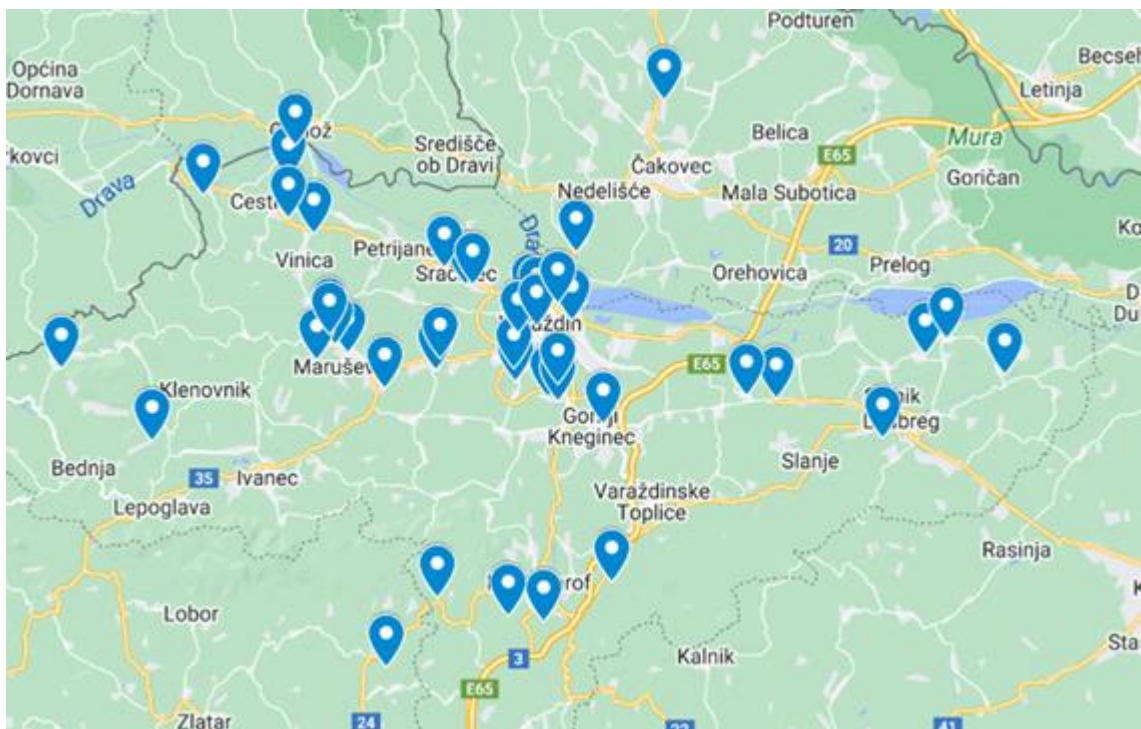
Slika 14. Varaždinska županija

Varaždinska županija se prostire na rubnom dijelu panonskog područja, okružena rijekom Dravom, Macejskim pobrđem, istočnim Halozama, Kalničkim gorjem i Ivanščicom. Reljef županije varira od ravničarskih do brežuljkastih područja, uz prisutnost planinskih masiva. Najviši vrh je Ivanščica s nadmorskom visinom od 1.059 metara, dok je značajna i planina Ravna gora (Trakošćan) s vrhom na 686 metara [35].

Hydrografski, Varaždinska županija je važno čvorište u Hrvatskoj s mnogobrojnim rijekama, potocima, jezerima i izvorima. Svi vodotoci pripadaju slivu rijeke Dunav, dok rijeke Plitvica i Bednja pripadaju slivu rijeke Drave, a Lonja slivu rijeke Save.

Županija obuhvaća 26 zaštićenih prirodnih područja i 19 područja ekološke mreže, što čini 17% ukupne površine županije. Među zaštićenim područjima su dvije park-šume (Trakošćan, Dravska park-šuma), jedan značajni krajobraz (Kalnik), pet spomenika prirode (pećina Vindija, Belina lipa, Mačkova špilja, Gaveznicica, skupina stabala bijelih topola) te 21 spomenik parkovne arhitekture [35].

U okviru ovog istraživanja analizirano je 54 uzorka vode s različitih lokacija diljem Varaždinske županije (Slika 15). Većina uzoraka prikupljena je na područjima s razvijenom poljoprivrednom proizvodnjom i industrijskom aktivnošću. Uzorci su prikupljeni od strane korisnika koji se opskrbljuju vodom iz individualnih vodoopskrbnih sustava u razdoblju od 04.04.2023. do 22.03.2024. godine.



Slika 15. Lokacije uzorkovanja

3.2. Uzorkovanje

Uzorkovanje vode za ljudsku potrošnju iz individualne vodoopskrbe vrši se prema pravilima za uzorkovanje propisanih od strane Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo.

Potrošači mogu uzorke vode donijeti na analizu svakog dana, no zbog nepravilnog uzorkovanja često se potrebne analize ne mogu izvršiti. Izuzetno je važno, posebno za mikrobiološka ispitivanja, da analiza počne što je prije moguće nakon uzimanja uzorka, kao i da je uzorak pohranjen u propisnu ambalažu.

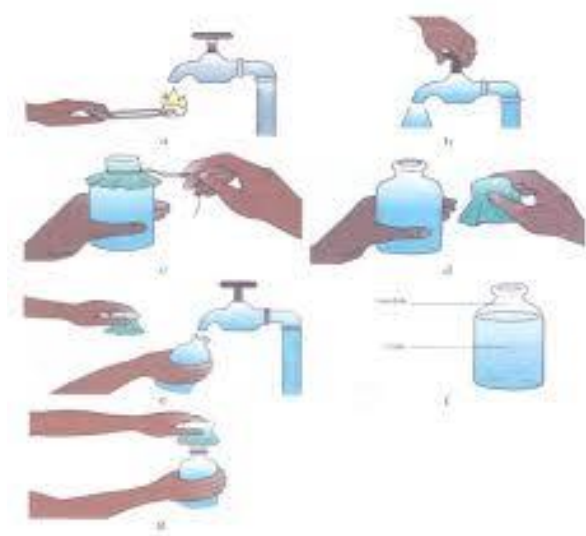
Ambalaža za uzorkovanje mora biti:

- 1) Sterilna boca za uzorkovanje od 500 mL (Slika 16.) koja se može preuzeti na Odjelu za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo.
- 2) Ako je voda koja se želi analizirati klorirana, **OBAVEZNO** se mora koristiti sterilna boca koja sadrži natrij-tiosulfat
- 3) Boca se ne smije ispirati prije uzorkovanja



Slika 16. Boce za uzorkovanje raznih volumena

Sam postupak uzorkovanja (Slika 17.) provodi se prema pravilima Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo. Pravilno uzimanje i manipulacija uzorcima ključni su za osiguranje točnih rezultata. Svaki korak u procesu uzimanja uzorka ima svoju svrhu i važnost kako bi se osigurala pouzdanost analize vode.



Slika 17. Postupak uzorkovanja

Prvo se uklanjaju svi nastavci sa slavine kako bi se eliminirali potencijalni kontaminanti na površini. Potom se hladna voda pušta da teče određeno vrijeme kako bi se isprali cjevovodi i uklonile eventualne nečistoće koje su se nakupile. Nakon toga, dezinfekcija slavine ili otvora provodi se alkoholom ili plamenom, a zatim slijedi uzorkovanje. Uzorak se uzima pomoću sterilne boce, pri čemu je potrebno obratiti posebnu pažnju kako ne bi došlo do sekundarnog onečišćenja. Svaki dodir s unutrašnjošću boce ili poklopcem može potencijalno ugroziti integritet uzorka.

Precizno postavljanje boce ispod izljevnog mjesta slavine i pravilno punjenje osiguravaju ispravno uzorkovanje vode. Prilikom punjenja boce potrebno je ostaviti malo zračnog prostora kako bi se omogućilo pravilno zatvaranje boce. Nakon uzimanja uzorka, brza dostava na odgovarajuće mjesto za analizu ključna je za očuvanje integriteta uzorka. Ako to nije moguće isti dan, uzorak se mora čuvati na prikladnoj temperaturi kako bi se osigurala njegova stabilnost.

3.3. Određivanje dušikovih spojeva

3.3.1. Određivanje koncentracije nitrata

Mjerenje koncentracije nitrata u uzorcima vode predstavlja ključni aspekt analize kvalitete vode, s obzirom na njihovu važnost u ekološkim i zdravstvenim procjenama. Jedan od najnaprednijih i najpouzdanijih uređaja za ovu namjenu je "Thermo Scientific" Dionex Integriion HPIC (eng. *High-Pressure Ion Chromatography*) (Slika 18.), koji koristi tehnologiju visokotlačne ionske kromatografije za preciznu separaciju i kvantifikaciju aniona, uključujući nitrata (NO_3^-).



Slika 18. Ionski kromatograf "Thermo Scientific" Dionex Integriion HPIC

Nakon pokretanja uređaja, na računalu se otvara program Chromeleon te se provjerava jesu li svi moduli ispravno spojeni. Uzorci za određivanje aniona prenijeti su u vialice volumena 5 ml (Slika 19.).



Slika 19. Uzorci pripremljeni za analizu

U programu Chromeleon odabrana je sekvenca za određivanje aniona te su uzorci unijeti točno određenim redoslijedom. Prvi uzorak je uvijek demi voda, slijedi Dionex 7 ionski standard, a zatim ostali uzorci. Proces analize započinje injektiranjem uzorka vode u sustav pomoću automatskog injektora. Uzorak zatim prolazi kroz ionski kromatografski stupac, gdje dolazi do separacije aniona na temelju njihove interakcije sa stacionarnom fazom unutar stupca. Nitrati, kao i ostali anioni, odvajaju se prema njihovim kemijskim svojstvima i interakciji s punjenjem stupca. Nakon separacije, anioni prolaze kroz detektor koji mjeri vodljivost svakog aniona. Specifična vodljivost nitrata omogućuje njihovu preciznu detekciju i kvantifikaciju. Podaci o vodljivosti aniona prenose se u integrirani softver, koji analizira rezultate, omogućujući točnu identifikaciju i kvantifikaciju koncentracija nitrata u uzorku. Nakon završetka analize uzoraka, analiziraju se kromatogrami ultra čiste demi vode i standarda te se vrši kontrola retencijskih vremena i koncentracije komponenti standarda prema kontrolnim kartama [36]. Također, potrebno je provjeriti jesu li sve koncentracije u radnom području metode. Ako nisu, potrebno je načiniti odgovarajuće razrjeđenje uzorka.

3.3.2. Određivanje koncentracije nitrita

Koncentracije nitrita u uzorcima vode određene su također pomoću ionskog kromatografa "Thermo Scientific" Dionex Integrion HPIC. Uzorci se pažljivo prebacuju u vialice volumena 5 ml te se točno određenim redoslijedom prebacuju uređaj. Prvi uzorak je uvijek demi voda, slijedi Dionex 7 ionski standard, a zatim ostali uzorci. Proces mjerenja nitrita započinje uzorkovanjem pomoću automatskog uzorkovača (autosampler) (Slika 20). Autosampler omogućava precizno i ponovljivo injektiranje uzoraka u sustav, eliminirajući mogućnost ljudske pogreške i osiguravajući dosljednost u analitičkom postupku.



Slika 20. Autosampler na uređaju "Thermo Scientific" Dionex Integrion HPIC

Nakon injektiranja uzorka, voda prolazi kroz ionski kromatografski stupac. U stupcu dolazi do separacije aniona na temelju njihove interakcije sa stacionarnom fazom unutar stupca. Nitriti, kao i ostali anioni, razdvajaju se prema njihovim kemijskim svojstvima i specifičnim interakcijama sa stacionarnom fazom. Po separaciji, anioni prolaze kroz detektor koji mjeri vodljivost svakog aniona. Specifična vodljivost nitrita omogućuje njihovu točnu detekciju i kvantifikaciju. Detektor (Slika 21.) prenosi podatke o

vodljivosti aniona u integrirani softver, koji analizira rezultate, omogućujući preciznu identifikaciju i kvantifikaciju koncentracija nitrita u uzorku [36].



Slika 21. Detektor na Ionskom kromatografu “Thermo Scientific” Dionex Integrion HPIC

Dionex Integrion HPIC uređaj se ističe visokom osjetljivošću i preciznošću, omogućujući detekciju vrlo niskih koncentracija nitrita. Ovo je posebno važno za analize pitke vode, gdje su potrebna precizna mjerenja kako bi se osigurala sigurnost i kvaliteta vode. Uređaj omogućava brze analize uzoraka, što značajno povećava učinkovitost laboratorijskog rada.

3.3.3. Određivanje koncentracije amonija

Za određivanje koncentracije amonija korišteni su kivetni testovi LCK 304 sa radnim područjem 0,015-2 mg/L NH₄-N ili 0,02-2,5 mg/L NH₄. Ove kivetne testove potrebno je čuvati u hladnjaku na temperaturi 2-8 stupnjeva Celzija. Kod određivanja amonija prvo se miču folije s gornje strane čepa DosiCap i otvara se kivetni test. U kivetni test pipetira se 5 ml uzorka tj. slijepe probe te se test odmah zatvara tako da se DosiCap preokrene i dobro pritegne. Kivetne testove je potrebno 2-3 puta preokrenuti i dobro protresti gore-dolje te ostaviti na stalku 15 minuta kako bi se razvila boja (Slika 22.).



Slika 22. Uzorci spremni za mjerenje koncentracije nakon pojave boje

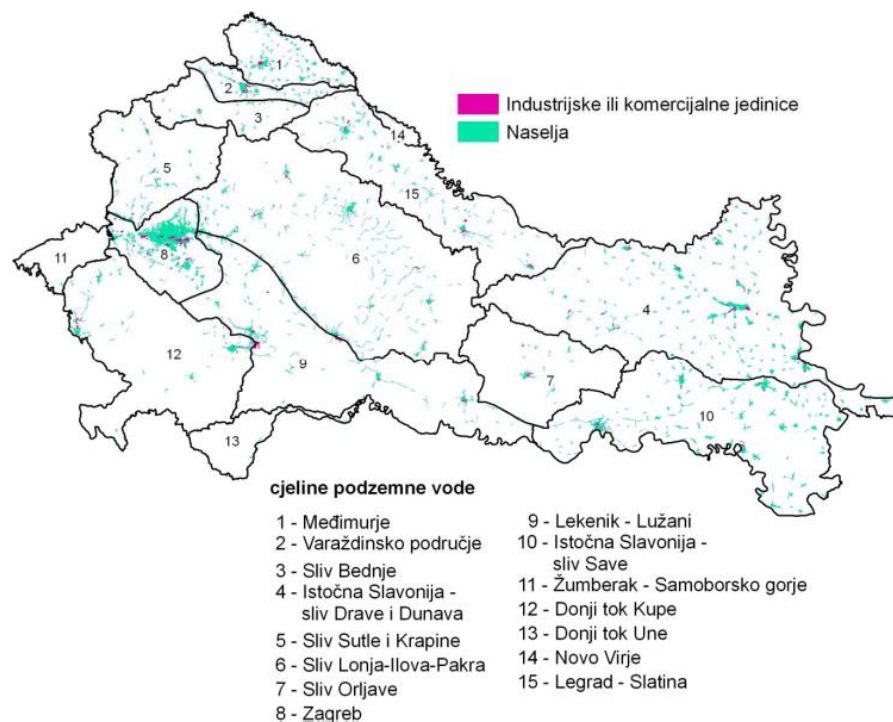
Nakon 15 minuta kivete je potrebno dobro prebrisati i staviti na mjerenje u Hach-Lange spektrofotometer. Nakon stavljanja testa u uređaj on se automatski prebacuje na potrebnu valnu duljinu koja iznosi 694 nm. Koncentraciju amonija moguće je odrediti direktno korištenjem kalibracijske krivulje Hach-Lange ili preko tvorbe vlastite kalibracijske krivulje.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Analiza rezultata dušikovih spojeva

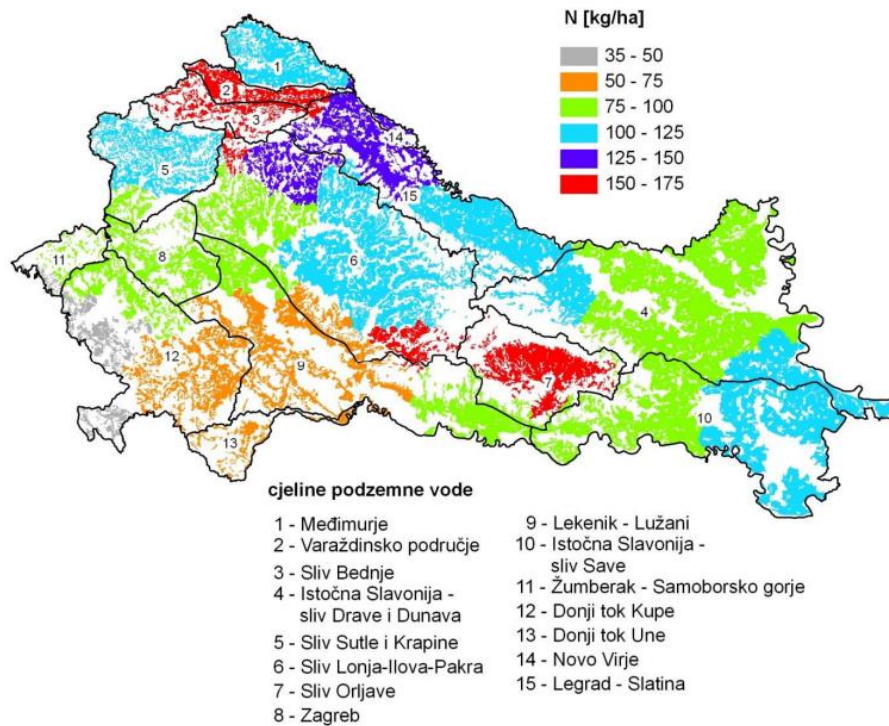
Za bolje razumijevanje dobivenih rezultata analiziranih uzoraka potrebno je analizirati značajne izvore onečišćena na području Varaždinske županije. Na Varaždinskom području najveći dio prostora zauzimaju poljoprivredne površine, naselja i šume, a najveće izvore onečišćenja za podzemne vode predstavljaju poljoprivredne površine, naselja i industrija.

Prostorni raspored industrijskih zona i naseljenih područja prikazan je Slikom 23. Zagrebačko područje je područje najveće gustoće naseljenosti dok na ostalim područjima, uključujući i Varaždinsko, naselja ne zauzimaju više od 5 % ukupne površine [33]. Industrijske zone također zauzimaju male površine i vezane su uz veće gradove, a na Varaždinskom području industrija zauzima 0,9 % prostora [33].



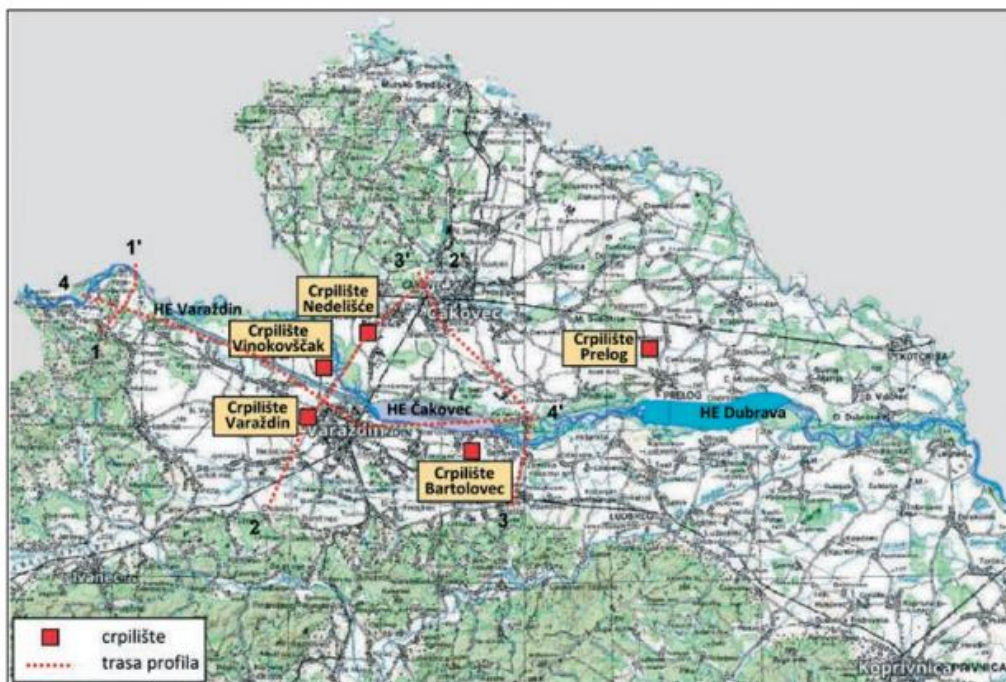
Slika 23. Prostorni raspored industrijskih zona i naseljenih područja

Na Slici 24. prikazane su ukupne godišnje količine dušika primijenjene na jediničnoj poljoprivrednoj površini. Varaždinsko područje, označeno brojem 2, crvene je boje što predstavlja potrošnju dušika između 150 i 175 kg/ha godišnje [33].



Slika 24. Dušik iz mineralnih gnojiva

Vrijednosti nitrata na varaždinskom području variraju odnosno veće koncentracije uglavnom su zabilježene uzvodno od grada odnosno na Varaždinskom crpilištu. Niže koncentracije primijećene su na crpilištima Bartolovec i Vinokošćak (Slika 25.). Također, zdenci koji zahvaćaju samo drugi vodonosni sloj imaju uvelike niže koncentracije nitrata [33].

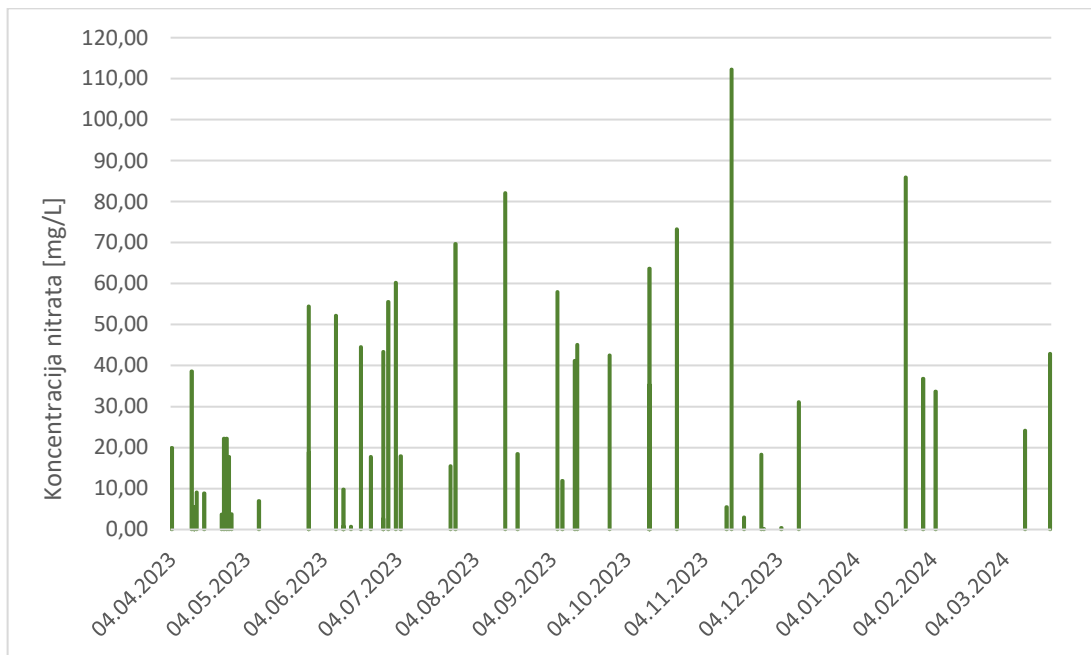


Slika 25. Lokacije crpilišta varaždinskog područja

Razlike u koncentracijama nitrata između vodonosnika uzvodno i nizvodno od grada Varaždina uzrokovane su raznim čimbenicima. U uzvodnom području nalazi se velik broj peradarskih farmi koje nekontrolirano odlažu pileći izmet, dok je nizvodno prisutno samo nekoliko farmi [34]. Količina podzemne vode u vodonosniku je znatno manja uzvodno od Varaždina nego nizvodno. Uzvodno se intenzivno uzgaja kupus, što zahtijeva veće količine dušičnih gnojiva, dok se nizvodno pretežno uzgajaju kukuruz i žitarice. Razlikuju se i značajke tla između ovih područja. Također je zabilježeno da se koncentracija nitrata povećava nakon infiltracije oborina kroz nesaturiranu zonu poslije sušnih razdoblja [33].

4.1.1. Analiza koncentracije nitrata

Izmjerene vrijednosti koncentracije nitrata prikazane su na slici 26. Iz rezultata je vidljivo da su koncentracije nitrata promjenjive tokom promatranog razdoblja. Najniže koncentracije izmjerene su 27.02.2024. na dvije lokacije na području Općine Vidovec, a vrijednosti su iznosile $< 0,10$ mg/L dok je najviša koncentracija izmjerena 15.11.2023. godine na području Općine Veliki Bukovec, a iznosila je 112,3 mg/L što je znatno više od dozvoljene količine nitrata u vodi za piće, odnosno 50,0 mg/L.



Slika 26. Grafički prikaz izmjerenih koncentracija nitrata u određenom vremenskom periodu

Za pretpostaviti je da je visoka koncentracija nitrata na toj lokaciji prisutna zbog velike poljoprivredne proizvodnje na području Općine (više od 50 % površine) te je na istom području razvijena drvoprerađivačka industrija [37]. Također, na području Općine nije izgrađena kanalizacijska mreža već se otpadne vode prikupljaju pomoću septičkih jama sa i bez taložnica [37]. Iz tih razloga kao glavne uzorke prekomjerne koncentracije nitrata mogu se navesti primjena mineralnih i organskih gnojiva, procjeđivanje otpadnih voda iz septičkih jama i kanalizacijske mreže te otpadne vode iz drvoprerađivačke industrije [37].

Nadalje, iz rezultata je vidljivo da su na još nekoliko lokacija dobivene više vrijednosti od maksimalno dozvoljenih.

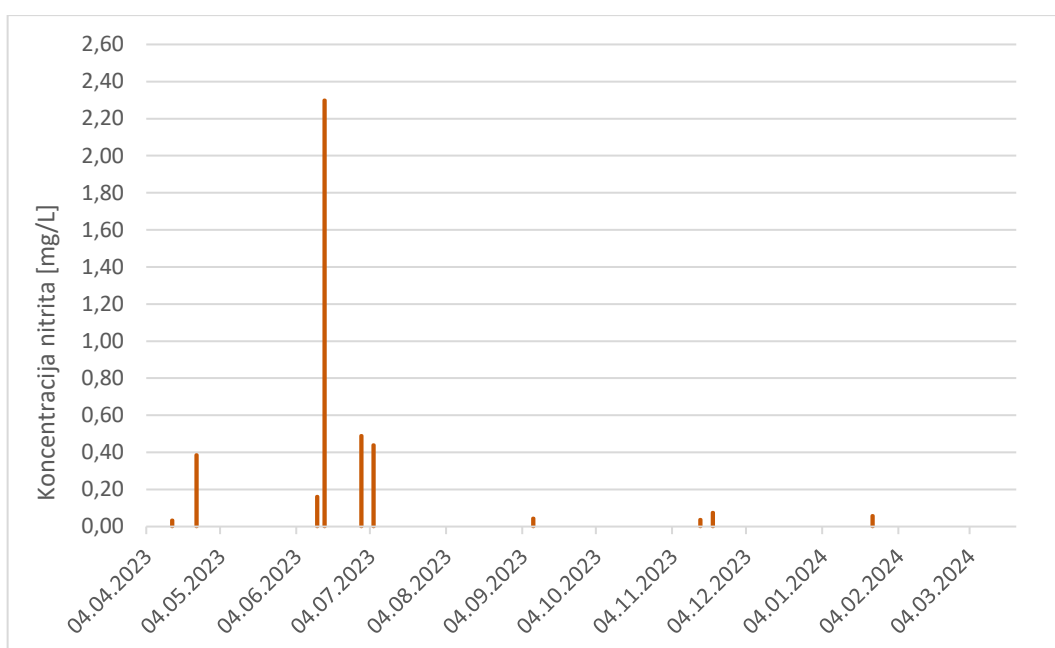
Koncentracija od 69,7 mg/L izmjerena je na području Općine Vidovec. Kao razlog povišene koncentracije nitrata može se uzeti velik broj obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava te razvijena poljoprivredna proizvodnja na području Općine s naglaskom na proizvodnju kupusa. Poljoprivredna djelatnost kao i vinogradarska proizvodnja mogući su uzrok povišene koncentracije nitrata na području Općine Cestica gdje je 16.08.2023. izmjerena koncentracija od 82,1 mg/L [38].

Koncentracija od 86,0 mg/L izmjerena je u zimskom periodu (siječanj 2024.) na području Općine Donji Kraljevac gdje je također razvijena poljoprivredna proizvodnja. Iako je to period u kojem nema previše poljoprivrednih aktivnosti često se vrši zaoravanje stajnjaka, ukoliko uvjeti to dopuštaju, a i uvelike je smanjen vegetacijski pokrov [39]. Zimski period karakteriziran je povećanim količinama oborina pa se može pretpostaviti da dolazi do povećanog ispiranja nitrata s poljoprivrednih površina i površine tla. Osim toga, do povišenih koncentracija nitrata može doći i zbog nepravilnih održavanja septičkih sustava ili drugih lokalnih izvora onečišćenja kao što su skladišta stajskog gnoja ili otpadne vode iz industrije.

Iz rezultata prikazanih na slici 26 vidljivo je da su na lokaciji u Općini Cestica izmjerene najviša (0,20 mg/L) i najniža (82,10 mg/L) koncentracija nitrata. Promjene u koncentraciji nitrata na istoj lokaciji mogu biti uzrokovane različitim sezonskim i lokalnim čimbenicima. Visoka koncentracija nitrata može se pripisati intenzivnim ljetnim poljoprivrednim aktivnostima, koje uključuju korištenje dušičnih gnojiva te sušnim uvjetima koji povećavaju isparavanje i koncentraciju nitrata u tlu. Nadalje, nitrati se nakon većih oborina ispiru u podzemne vode. S druge strane, niska koncentracija nitrata može biti rezultat smanjenih poljoprivrednih aktivnosti, viših razina podzemnih voda koje razrjeđuju nitrata te povećane mikrobiološke aktivnosti u hladnijim mjesecima. Razlike u klimatskim uvjetima odnosno povećane oborine tijekom jeseni i zime te potencijalni lokalni izvori onečišćenja poput septičkih sustava ili industrijskih ispuštanja otpadnih voda također imaju veliku ulogu u varijacijama koncentracije nitrata [40].

4.1.2. Analiza koncentracije nitrita

Rezultati analize koncentracije nitrita u uzorcima vode prikazani su na slici 27. Usporede li se rezultati koncentracije nitrata s rezultatima koncentracije nitrita, vidljivo je da su koncentracije nitrita tijekom promatranog razdoblja znatno manje. Najviša izmjerena koncentracija iznosila je 2,30 mg/L, a izmjerena je 15.06.2023. godine te prelazi maksimalnu dozvoljenu vrijednost nitrita, odnosno 0,50 mg/L. Sve ostale vrijednosti nalaze se ispod maksimalne dozvoljene koncentracije, a većina koncentracija je ispod 0,010 mg/L.



Slika 27. Grafički prikaz izmjerenih koncentracija nitrita u određenom vremenskom periodu

Najviša zabilježena koncentracija nitrita (2,3 mg/L), izmjerena je na području Općine Ljubešćica, 15.06.2023. Prilikom analize uzorka uzetog na toj lokaciji, također je zabilježena i koncentracija nitrata od 0,76 mg/L te amonija od 2,97 mg/L. Navedene koncentracije mjerenih parametara na lokaciji mogu se objasniti kombinacijom biogeokemijskih procesa i lokalnih izvora onečišćenja. Visoka razina amonija i nitrita uz nisku razinu nitrata sugerira aktivan proces nitrifikacije koji nije potpuno dovršen [40].

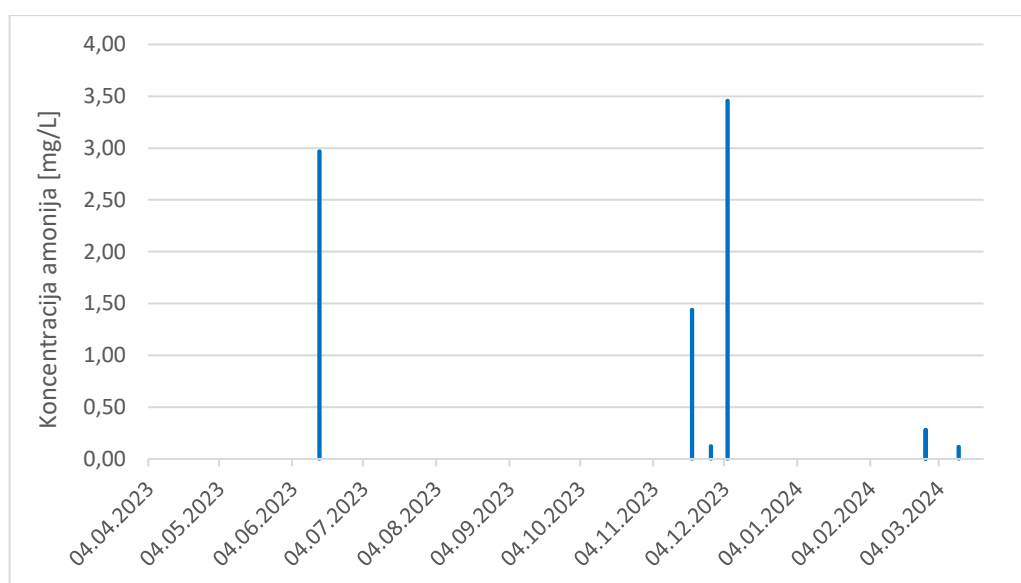
Razlog povišenoj koncentraciji nitrita može biti pojačana poljoprivredna aktivnost koja uključuje primjenu gnojiva bogatih amonijem ili ureom. Također, moguće je da su neispravni septički sustavi ili neadekvatno tretirane otpadne vode doprinijeli povećanim koncentracijama amonija i nitrita. Industrijski ispusti koji sadrže amonij ili nitrite također mogu biti izvor kontaminacije. Niska razina kisika u vodi može inhibirati proces nitrifikacije, što dodatno objašnjava akumulaciju amonija i nitrita [40].

Ova kombinacija čimbenika ukazuje na nedavnu ili stalnu kontaminaciju te je potrebno provesti dodatno praćenje i analizu kako bi se identificirali specifični izvori onečišćenja i osigurala kvaliteta vode.

Iz slike 27 vidljivo je da je u uzorcima s većine lokacija izmjerena koncentracija nitrita manja od 0,010 mg/L što se može pojasniti djelovanjem nekoliko čimbenika. Proces nitrifikacije, koji pretvara amonij u nitrite, a zatim nitrite u nitrate, može biti vrlo učinkovit, što znači da nitriti brzo oksidiraju u nitrate, ostavljajući vrlo malo nitrita u vodi. Također, u područjima niske poljoprivredne aktivnosti ili smanjene upotrebe dušičnih gnojiva, manja je vjerojatnost da će nitriti dospjeti u vodne resurse. Dobro održavani septički sustavi i učinkovita kanalizacija dodatno smanjuju mogućnost da otpadne vode koje sadrže nitrite dospiju u podzemne vode. Prirodni razgradni procesi također imaju važnu ulogu, jer mikroorganizmi u vodi i tlu razgrađuju nitrite, smanjujući njihovu koncentraciju. Konačno, niska razina kontaminacije iz industrijskih ili urbanih izvora također doprinosi smanjenju razina nitrita u vodi.

4.1.3. Analiza koncentracije amonija

Koncentracije amonija tijekom promatranog perioda prikazane su na slici 28, a vidljivo je da koncentracije variraju ovisno o godišnjem dobu. Većina izmjerenih koncentracija iznosila je $<0,030$ mg/L dok su više vrijednosti izmjerene samo nekoliko puta tijekom promatranog razdoblja. Najniža izmjerena koncentracija amonija iznosi 0,12 mg/L, a izmjerena je na tijekom prosinca 2023. godine te u travnju 2024., dok je najviša koncentracija (naselje Podrute) iznosila 3,46 mg/L što prelazi maksimalnu dozvoljenu vrijednost, odnosno 0,50 mg/L.



Slika 28. Grafički prikaz izmjerenih koncentracija amonija u određenom vremenskom periodu

Dobiveni rezultati mogu biti rezultat kombinacije vremenskih uvjeta i lokalnih aktivnosti. Hladno i kišovito vrijeme koje je prethodilo mjerenju može pridonijeti povećanju koncentracije amonija, s obzirom na usporavanje bioloških procesa razgradnje i ispiranja tvari s površine tla u podzemne vode. Niske koncentracije nitrita i relativno niske koncentracije nitrata na istoj lokaciji sugeriraju moguće nedavno onečišćenje i ograničenu prisutnost oksidacijskih uvjeta, što može ukazivati na lokalno fekalno onečišćenje ili druge izvore organske tvari [41].

5. ZAKLJUČAK

Dušični spojevi, koji uključuju amonij (NH_4^+), nitrite (NO_2^-), i nitrate (NO_3^-), ključni su čimbenici biogeokemijskih ciklusa te predstavljaju bitnu ulogu u ekosustavu. Amonijak je osnovni oblik dušika koji biljke mogu koristiti, ali je također toksičan u visokim koncentracijama. Nitrifikacija je biološki proces u kojem mikroorganizmi pretvaraju amonijak u nitrite, a zatim u nitrate, koji su također dostupni biljkama za rast. Međutim, visoka koncentracija nitrata u vodi može biti opasna za ljudsko zdravlje te može izazvati methemoglobinemiju, poznatu i kao "bolest plavog djeteta". Stoga, razumijevanje i kontrola koncentracija dušičnih spojeva u okolišu je ključna za održavanje ekološke ravnoteže i zdravlja ljudi.

Analiza uzoraka vode iz individualne vodoopskrbe pokazala je značajne varijacije u koncentracijama nitrata, nitrita i amonija. Visoke koncentracije nitrata, od kojih je najviša iznosila 112,3 mg/L, izmjerena je na području Općine Veliki Bukovec, a mogući uzrok tako visoke koncentracije je utjecaj poljoprivrednih aktivnosti ili drugih izvora kontaminacije. Rezultati koncentracije nitrita i amonija većinom su ispod maksimalno dopuštenih koncentracija, dok su samo u nekoliko slučajeva bile iznad tih granica što može ukazivati na složene procese u vodenom okolišu, poput dinamičnih ciklusa nitrifikacije i denitrifikacije.

Dobiveni rezultati naglašavaju važnost praćenja i razumijevanja kvalitete vode za ljudsku potrošnju te potrebu za učinkovitim upravljanjem vodnim resursima. Razumijevanje izvora onečišćenja i varijacija koncentracija dušičnih spojeva ključno je za donošenje odgovarajućih odluka i mjera zaštite voda.

6. LITERATURA

1. Ingrao C, Strippoli R, Lagioia G, Huisinigh D. (2023.). Water scarcity in agriculture: An overview of causes, impacts and approaches for reducing the risks. *Heliyon*. 9(8), e18507.
2. Ramos RL, Shirdast S, Aliaskari M, Rosentreter H, Lerch A, Schäfer AI. (2024.). Nitrogen compounds removal from brackish water by electro dialysis at fixed electric potential and dynamic current density operations. *Water Research*. 250:121016.
3. Državna geodetska uprava. Površinska vodna tijela (2015.). Dostupno na: <https://registri.nipp.hr/izvori/view.php?id=159> (28.03.2024.)
4. Štrkalj A. (2014.). Onečišćenje i zaštita voda. Sisak: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu
5. DHMZ - Državni hidrometeorološki zavod. Podzemne vode - učinimo nevidljivo vidljivim. Dostupno na: https://meteo.hr/objave_najave_natjecaji.php?section=omn¶m=objave&el=dogajanja&daj=sdv2022 (28.03.2024.)
6. Narodne novine. (2023). Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (NN 30/2023). Dostupno na: <https://www.zakon.hr/z/584/Zakon-o-vodi-za-ljudsku-potro%C5%A1nju> (02.04.2024.)
7. Višegodišnji program gradnje komunalnih vodnih građevina za razdoblje do 2030. godine, 2021. Dostupno na: https://www.voda.hr/sites/default/files/2022-04/visegodisnji_program_gradnje_komunalnih_vodnih_gradevina_za_razdoblje_do_2030_godine.pdf (01.04.2024.)
8. Hrvatski zavod za javno zdravstvo. Voda za ljudsku potrošnju u Hrvatskoj 2016. godine 2017. Dostupno na: <https://www.hzjz.hr/sluzba-zdravstvena-ekologija/voda-za-ljudsku-potrosnju-u-hrvatskoj-2016-godine/> (26.04.2024.)
9. Zavod za javno zdravstvo Brodsko-posavske županije (2020.). Savjeti za postupanje sa zdravstveno neispravnom vodom iz individualnih vodoopskrbnih objekata. Dostupno na: <https://zzjzbpz.hr/images/stories/Ekologija/2020/Savjeti-za-individualnu-vodoopskrbu.pdf> (03.05.2024.)

10. Zdenac. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013. – 2024., dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/zdenac> (03.05.2024.)
11. Potable or Non-Potable - What's the difference? - Direct Water Tanks. Dostupno na: <https://www.directwatertanks.co.uk/product-guides/potable-non-potable-tanks> (06.05.2024.)
12. García-Ávila F, Guanoquiza-Suárez M, Guzmán-Galarza J, Cabello-Torres R, Valdiviezo-Gonzales L. (2023.). Rainwater harvesting and storage systems for domestic supply: An overview of research for water scarcity management in rural areas. *Results in Engineering*. 18, 101153.
13. Mavaluru D, Siva Malar R, Muttipoll Dharmarajlu S, Lovelin Auguskani JP, Chellathurai A. (2024.). Deep hierarchical cluster analysis for assessing the water quality indicators for sustainable groundwater. *Groundwater for Sustainable Development*. 25, 101119.
14. Gajski L. (2023.). *Određivanje nitrata u vodi za ljudsku potrošnju*. Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet Varaždin.
15. Lai Y, Zhang J, Li W, Song Y. (2024.). Water quality monitoring of large reservoirs in China based on water color change from 1999 to 2021. *Journal of Hydrology*. 633, 130988.
16. Liu S, Kim S, Glamore W, Tamburic B, Johnson F. (2024.). Remote sensing of water colour in small southeastern Australian waterbodies. *Journal of Environmental Management*. 352. 120096.
17. Malus D. *Zaštita voda*. Interna skripta. Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu. Dostupno na: https://www.grad.hr/nastava/hidrotehnika/gf/zastitavoda/predavanja/zastitavoda_1.pdf (04.04. 2024.)
18. ForgeBIT (2018.). *NZJZ SDŽ - Mutnoća vode i zdravstveni rizik*. Dostupno na: <https://nzjz-split.hr/mutnoca-vode-i-zdravstveni-rizik/> (04.04.2024.)
19. Matić A. (2021.). *Usporedba fizikalno-kemijskih parametara pitkih voda grada Zagreba i grada Rijeke u 2020 godini*, Medicinski fakultet
20. Vugrin K. (2019.). *Pokazatelji kakvoće vode i metode određivanja*. Sveučilište u Zagrebu. Geotehnički fakultet Varaždin
21. Briški F. (2016.). *Zaštita okoliša 1. izdanje* Zagreb: Element

22. Horvat A., Babić S., Mutavdžić Pavlović D. (2013.). Uvod u kemiju okoliša, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
23. Šimić I. (2013.). Uređenje voda. 1. izd. Zagreb: Hrvatska sveučilišna naklada
24. Pausić A. (2017.). Voda kao medij prijenosa patogenih mikroorganizama uzročnika bolesti ljudi i životinja. Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet Varaždin.
25. Royal Society of Chemistry. Nitrogen (2011.). Element information, properties and uses, Periodic Table. Dostupno na: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/7/nitrogen> (13.04.2024.)
26. Kang P, Xu J, Wang F, Zhang H, Zhao H. (2024.). Characterizing the impact of reservoir storage and discharge on nitrogen dynamics in an upstream wetland using a $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ dual-isotope approach. Science of The Total Environment. 931. 172923.
27. Jambrošić S. (2016.). Određivanje dušikovih spojeva u otpadnim vodama s pročišćavača otpadnih voda. Međimursko veleučilište u Čakovcu
28. Lončar A. (2019.). Praćenje kvalitete vode Lokvarskog jezera, Medicinski fakultet
29. Tedeschi S. (1997.). Zaštita voda. Zagreb. Hrvatsko društvo građevinskih inženjera
30. Tušar, B. (2009.). Pročišćavanje otpadnih voda. Zagreb. Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
31. Nujić M, Habuda-Stanić M. (2017.). Nitrati i nitriti, metabolizam i toksičnost. Hrana u zdravlju i bolesti, znanstveno-stručni časopis za nutricionizam i dijetetiku. 6(2), 63-72.
32. Narodne novine, (2008). Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/2008). Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_47_1593.html
33. Brkić Ž, Larva O, Marković T. (2009.). Ocjena stanja i rizika cjelina podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske.
34. Kovač I. Kovačev-Marinčić, B, Novotni-Horčička N, Mesec J, Vugrinec J. (2017.). Komparativna analiza koncentracije nitrata u gornjem i donjem sloju varaždinskog vodonosnika. Radovi Zavoda za znanstveni rad Varaždin. 28, 41–57.

35. Županija u brojkama. Varaždinska Županija. Dostupno na: <https://www.varazdinska-zupanija.hr/o-nama/zupanija-u-brojkama.html> (29.05.2024.)
36. Thermo Fisher Scientific. Thermo Integrion Agent Quick Start Guide. Dostupno na: https://knowledge1.thermofisher.com/Chromatography/Ion_Chromatography/Dionex_Integrion_HPIC_Systems/Dionex_Integrion_HPIC_Operator_Manuals/Thermo_Integrion_Agent_Quick_Start_Guide (01.06.2024.)
37. Strategija razvoja Općine Veliki Bukovec za razdoblje 2015.-2020. Dostupno na: <https://www.velikibukovec.hr/wp-content/uploads/2016/12/Strategija-razvoja-Op%C4%87ine-Veliki-Bukovec-prijedlog.pdf> (29.05.2024.)
38. Općina Cestica. Besplatno priključenje na sustav za odvodnju i pročišćavanje sanitarnih otpadnih voda na području općine Cestica - rok 01.03.2024. Dostupno na: <https://www.cestica.hr/vijesti/novosti-iz-opcine/1874-obavijest-mjestanima-besplatno-prikljucenje-na-sustav-za-odvodnju-i-prociscavanje-sanitarnih-otpadnih-voda-na-podrucju-opcine-cestica-rok-01-03-2024> (29.05.2024)
39. Što se u siječnju radi na njivi, u voćnjaku, plasteniku, sa životinjama. Agroklub. Dostupno na: <https://www.agroklub.com/poljoprivredne-vijesti/sto-se-u-sijecnju-radi-na-njivi-u-voecnjaku-plasteniku-sa-zivotinjama/92656/> (29.05.2024.)
40. Skaggs RW, van Schilfgaarde J. (1999.) Agricultural Drainage. Agronomy monograph/Agronomy. American Society of Agronomy.
41. Schullehner J, Stayner L, Hansen B. (2017.) Nitrate, Nitrite, and Ammonium Variability in Drinking Water Distribution Systems. International Journal of Environmental Research and Public Health. 14(3), 276.

POPIS SLIKA

Slika 1. Prikaz kruženja vode u prirodi,

preuzeto sa: <https://hr.izzi.digital/DOS/14184/13568.html>

Slika 2. Površinske vode,

preuzeto sa: <https://tehnika.lzmk.hr/voda/>

Slika 3. Podzemne vode,

preuzeto sa: <https://www.gozetim.com/hr/madencilik/arastirma-hizmetleri/yeralti-sulari-ve-hidrojeolojik-arastirmalar-hidrojeokimya/>

Slika 4. Zdenac,

preuzeto sa: <https://www.bellcom-hrvatska.com/usluge/busenje-bunara/>

Slika 5. Cisterna za vodu,

preuzeto sa: <https://www.temabo.co.rs/plasticni-rezervoari/>

Slika 6. Sustav prikupljanja i pohrane kišnice,

preuzeto sa: <https://webgradnja.hr/clanci/sakupljanje-kisnice-u-podzemne-spremnike-za-vodu/590>

Slika 7. Termometar,

preuzeto sa: <https://www.probus.hr/trgovina/haccp-sustav-termometri/termometri-za-haccp/digitalni-termometar-pocket-microtempopro/>

Slika 8. Kolorimetar,

preuzeto sa: <https://analysis.rs/proizvod/lico-spektralni-kolorimetar/>

Slika 9. Turbidimetar,

preuzeto sa: <https://hr.hach.com/mjerac-mutnoce/prijenosni-turbidimetar-2100q/family?productCategoryId=25046168592>

Slika 10. Konduktometar,

preuzeto sa: <https://metroteka.com/blog/konduktometri-i-njihovo-umjeravanje/>

Slika 11. pH metar,

preuzeto sa: <https://megasolution-shop.rs/product-tag/ph-metri/>

Slika 12. Pojava eutrofikacije,

preuzeto sa: <https://www.renovablesverdes.com/hr/eutrofikacija/>

Slika 13. Ruka osobe oboljele od methemoglobinemije,

preuzeto sa: <https://krenizdravo.dnevnik.hr/zdravlje/bolesti-zdravlje/methemoglobinemija-uzroci-simptomi-lijecenje-i-prevencija>

Slika 14. Varaždinska županija

Slika 15. Lokacije uzorkovanja

Slika 16. Boce za uzorkovanje raznih volumena,

preuzeto sa: <https://www.expresslab.rs/proizvodi/laboratorijsko-staklo>

Slika 17. Postupak uzorkovanja,

preuzeto sa: <https://www.zjztk.ba/file/letak-uzorkovanje-vode/360>

Slika 18. Ionski kromatograf “Thermo Scientific” Dionex Integrion HPIC

Slika 19. Uzorci pripremljeni za analizu

Slika 20. Autosampler na uređaju "Thermo Scientific" Dionex Integrion HPIC

Slika 21. Detektor na Ionskom kromatografu “Thermo Scientific” Dionex Integrion HPIC,

preuzeto sa: <https://info1.thermoscientific.com/integrion>

Slika 22. Uzorci spremni za mjerenje koncentracije

Slika 22. Uzorci spremni za mjerenje koncentracije nakon razvitka boje

Slika 23. Prostorni raspored industrijskih zona i naseljenih područja,

preuzeto sa: https://voda.hr/sites/default/files/2021-10/ocjena_stanja_i_rizika_cjelina_podzemnih_voda_u_panonskom_dijelu_rh_.pdf

Slika 24. Dušik iz mineralnih gnojiva,

preuzeto sa: https://voda.hr/sites/default/files/2021-10/ocjena_stanja_i_rizika_cjelina_podzemnih_voda_u_panonskom_dijelu_rh_.pdf

Slika 25. Lokacije crpilišta varaždinskog područja,

preuzeto sa: <https://hrcak.srce.hr/file/282390>

Slika 26. Grafički prikaz izmjerenih koncentracija nitrata u određenom vremenskom periodu

Slika 27. Grafički prikaz izmjerenih koncentracija nitrita u određenom vremenskom periodu

Slika 28. Grafički prikaz izmjerenih koncentracija amonija u određenom vremenskom periodu

POPIS TABLICA

Tablica 1. MDK vrijednosti,

preuzeto sa: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_47_1593.html