

# Analiza odabranih fizikalno-kemijskih parametara kakvoće površinske vode na primjeru malih vodnih tijela

---

Pintarić, Ines

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:153162>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Ines Pintarić

**Analiza odabranih fizikalno-kemijskih parametara kakvoće površinske  
vode na primjeru malih vodnih tijela**

Diplomski rad

Osijek, 2021.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Ines Pintarić

**Analiza odabranih fizikalno-kemijskih parametara kakvoće površinske  
vode na primjeru malih vodnih tijela**

Diplomski rad

Mentor: doc. dr. sc. Ana Amić

Komentor: doc. dr. sc. Željka Lončarić

Osijek, 2021.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

**ANALIZA ODABRANIH FIZIKALNO-KEMIJSKIH PARAMETARA KAKVOĆE  
POVRŠINSKE VODE NA PRIMJERU MALIH VODNIH TIJELA**

**Ines Pintarić**

**Rad je izrađen na:** Odjelu za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

**Mentor:** doc. dr.sc. Ana Amić

**Komentor:** doc. dr.sc. Željka Lončarić

**Sažetak**

Kakvoća površinske vode može se utvrditi analizom odgovarajućih parametara kakvoće vode koji su definirani putem zakona, normi i regulativa. U ove se parametre ubrajaju i fizikalno-kemijski parametri koji obuhvaćaju pH, biokemijsku potrošnju kisika, kemijsku potrošnju kisika i nutrijente, čije su granične vrijednosti za pojedino stanje vodnog tijela definirani zakonom. U radu je dana procjena kakvoće površinske vode za manja vodna tijela – Baranjsku Karašicu, Gabošku Vučicu i Trnave (dva vodna tijela: Trnava Murska i vodotok Trnava kod Visoke Grede). Uzorci su prikupljeni mjesečno u periodu od 6 godina (2013.–2018.), na 5 lokacija. Ocjene ekološkog stanja ovih vodnih tijela je za Baranjsku Karašicu i Gabošku Vučicu – umjereno, Trnava (Visoka Greda) – vrlo loše, Trnava (most na cesti Čakovec – Goričan) – loše, Trnava (uzvodno od Lateralnog kanala) – dobro. Kako bi se dobila potpunija slika stanja ovih vodnih tijela, potrebno je uzeti u obzir i druge parametre kakvoće vode. Neovisno o tome, monitoring stanja ovih vodnih tijela je potrebno nastaviti, kako bi se pratilo daljnje stanje površinske vode i pravovremeno uočilo pogoršanje kakvoće površinske vode.

**Diplomski rad obuhvaća:** 47 stranica, 23 slike, 5 tablica, 43 literaturna navoda i 1 prilog

**Jezik izvornika:** hrvatski jezik

**Ključne riječi:** BPK / kakvoća vode / KPK / mala vodna tijela / nutrijenti / pH

**Rad prihvaćen:**

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. doc. dr. sc. Olivera Galović, predsjednica
2. doc. dr. sc. Ana Amić, mentorica i članica
3. doc. dr. sc. Željka Lončarić, komentorica i članica
4. doc. dr. sc. Brunislav Matasović, zamjena člana

**Rad je pohranjen:** u Knjižnici Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, Osijek

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek****Department of Chemistry****Graduate Study of Chemistry****Scientific Area: Natural Sciences****Field: Chemistry****ANALYSIS OF SELECTED PHYSICO-CHEMICAL WATER QUALITY PARAMETERS  
ON THE EXAMPLE OF SMALL WATER BODIES****Ines Pintarić****Thesis completed at:** Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**Supervisor:** Assist. Prof. Ana Amić, PhD**Cosupervisor:** Assist. Prof. Željka Lončarić, PhD**Abstract**

Surface water quality can be determined by analysing adequate water quality parameters defined by laws, norms and regulations. These parameters include physicochemical parameters, such as pH, biochemical oxygen demand, chemical oxygen demand and nutrients, limit values which are legally defined. In this thesis, assessment of small water bodies surface water quality is given on the example of Baranjska Karašica, Gaboška Vučica and Trnava (two water bodies: Trnava Murska and Trnava at Visoka Greda). Samples were collected on a monthly basis, time frame of 6 years (2013–2018), at 5 locations. Ecological condition of these water bodies is as follows: Baranjska Karašica and Gaboška Vučica – moderate, Trnava (Visoka Greda) – very bad, Trnava (bridge at road Čakovec – Goričan) – bad, Trnava (upstream from Lateral canal) – good. In order to get a more complete idea of these water bodies water quality, other parameters of water quality should also be considered. Regardless, continual monitoring of water quality is essential in order to keep track of water body condition and notice quality deterioration in a timely manner.

**Thesis includes:** 47 pages, 23 figures, 5 tables, 43 references, 1 appendix**Original in:** Croatian language**Keywords:** BOD / COD / nutrients / pH / small water bodies / water quality**Thesis accepted:****Reviewers:**

1. Assist. Prof. Olivera Galvoić, PhD, chair
2. Assist. Prof. Ana Amić, PhD, supervisor and member
3. Assist. Prof. Željka Lončarić, PhD, cosupervisor and member
4. Assist. Prof. Brunislav Matasović, PhD, substitute member

**Thesis deposited:** at the Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, Osijek

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1. Problem zagađenja površinskih voda i izvori zagađenja .....	2
2.2. Pokazatelji kakvoće površinskih voda .....	3
2.3. Kratki pregled zakonskih propisa o kakvoći vode .....	4
3. MATERIJAL I METODE .....	6
3.1. Područje istraživanja .....	6
3.2. Uzorkovanje površinske vode i analizirani parametri .....	11
3.3. Obrada podataka .....	12
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	13
4.1. Pokazatelji ekološkog stanja vodnih tijela .....	13
4.2. Klaster analiza .....	36
4.3. Analiza glavnih komponenata .....	38
5. ZAKLJUČAK .....	41
6. LITERATurna VRELA .....	43
7. ŽIVOTOPIS .....	45
8. PRILOG .....	47
8.1. Popis kratica .....	47

## 1. UVOD

Površinske i podzemne vode predstavljaju važan izvor pitke vode. S obzirom na to da podzemne vode prolaze kroz slojeve zemlje, puno su čišće od površinskih voda tako da se češće koriste za proizvodnju vode za piće. Površinske vode se zbog brojnih kontaminanata moraju podvrgavati različitim metodama pročišćavanja kao što su tretmani s ozonom i aktivnim ugljenom zbog visoke koncentracije fenola, pesticida i deterdženata. Možemo reći kako u prirodi ne postoji idealno čista voda. Najveći zagađivači vode su industrija, sredstva korištena u poljoprivredne svrhe, odlagališta otpada i kućanstva. Kvaliteta vode može se utvrditi laboratorijskim analizama parametara kao što su fizikalna svojstva (temperatura, miris i okus, mutnoća i boja, i sl.) i kemijska svojstva vode (pH, otopljeni plinovi, otopljene organske i anorganske tvari, itd.) [1].

Stanje kakvoće površinske vode od velikog je značaja za zdravlje, zbog čega se stanje vodnih tijela sustavno prati. Monitoring se obično odnosi na veća vodna tijela, ali u zadnjih nekoliko desetljeća monitoring je proširen tako da obuhvaća i manja vodna tijela. Stoga je cilj ovog rada istaknuti probleme zagađenja površinskih voda, nabrojati i pojasniti zakonske regulative koje određuju kakvoću vode te, u konačnici, analizirati vrijednosti zakonski definiranih fizikalno-kemijskih parametara kakvoće površinske vode u slučaju manjih vodnih tijela: Baranjske Karašice, Gaboške Vučice i Trnave (Trnava Murska i vodotok Trnava kod Visoke Grede). Spomenuti fizikalno-kemijski parametri su pH vrijednost, amonij, nitrati, ukupni dušik, ortofosfati, ukupni fosfor, KPK-Mn i BKP<sub>5</sub> u vremenskom periodu od 2013. do 2018. godine. Uzorkovanje se provodilo u prosjeku jednom mjesečno na pet lokacija, a to su Batina (21000), Ostrovo (21311), Visoka Greda (10442), most na cesti Čakovec – GP Goričan (21041) i lokacija uzvodno od Lateralnog kanala (21140). Dobiveni podaci su obrađeni pomoću R programa i Microsoft Excela (analiza glavnih komponenata i klaster analiza) te su prikazani u obliku grafova i tablica pomoću kojih je utvrđena kakvoća površinske vode. Kao što je prikazano u rezultatima, pokazalo se da se stanje površinske vode ovih vodnih tijela može ocijeniti lošim, dobim, pa čak i vrlo dobrim, što ovisi o parametru, godini i samoj lokaciji, odnosno vodnom tijelu. Ipak, za potpuniju i točniju sliku stanja vodnog tijela potrebno je uzeti u obzir i druge parametre kakvoće vode.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Problem zagađenja površinskih voda i izvori zagađenja

Voda pokriva više od 70 % površine Zemlje te je sastavni dio svih živih bića i neizostavan resurs kada su u pitanju domaćinstva, poljoprivreda te praktički svi industrijski procesi. Voda namjenjena za konzumaciju ne smije sadržavati ništa štetno po zdravlje. Međutim, možemo reći u prirodi čista voda ne postoji već je zagađena drugim tvarima o čemu se govori dalje u ovom diplomskom radu [2, 3].

U današnje vrijeme zagađenost pitkih voda predstavlja znatnu opasnost za živi svijet. Približno 80 % svih bolesti uzrokuje zagađena voda koja nije pogodna za upotrebu. Poznato je kako čak tri četvrtine stanovništva u Africi i Aziji nema pristup čistoj pitkoj vodi, dok gotovo 5 milijuna ljudi umre svake godine zbog bolesti uzrokovane zagađenom vodom [4].

Oko 88 % slatke vode u Europi potječe iz rijeka i podzemnih voda, dok oko 10 % dolazi iz spremnika i manje od 2 % iz jezera. Prema podacima Europske agencije za okoliš objavljenim 2018. godine, samo 44 % površinskih voda posjeduje dobar ili visok ekološki status [4]. Ovisno o stupnju i vrsti zagađenosti, upotreba takve vode može izazvati razne učinke na živi svijet i djelovati štetno na zdravlje (na primjer, preko hrane (biljaka i životinja) koja je proizvedena korištenjem kontaminirane vode) [5].

Same tvari koje mogu dovesti do zagađenja voda podjeljene su u nekoliko skupina: nitrati, fluoridi, kemijski elementi (arsen, selen, živa, olovo, kadmij, nikal, krom, kobalt i dr.), organoklorni spojevi (insekticidi (DDT, aldrin, endosulfan), herbicidi (klorirani aromati, fenoksiacetična kiselina), fungicidi (heksaklorbenzen, pentaklor fenol), polinuklearni aromatski ugljikovodici, anionski deterdženti, radionuklidi. Osim ove podjele, na Konferenciji Ujedinjenih naroda u Stockholmu 1972. godine zagađivači vode su podijeljeni na infektivne, mikrobiotske i virusne agense (potencijalni uzročnici bolesti); umjetna gnjojiva ili deterdženti (mogu dovesti do pretjeranog širenja vegetacije); kemijski proizvodi organskog podrijetla (otpad nastao nakon proizvodnje kemijskih organskih proizvoda ili pesticidi koji su potencijalno otrovni za biljke i životinje te uzrokuju loš miris ili okus vode); kemijski proizvodi anorganskog podrijetla (toksični anorganski proizvodi ili teški metali); sedimenti i ostali čvrsti materijali (zemlja i ostale tvari nošene erozijom); radioaktivne tvari proizvedene od strane nuklearnih reaktora i drugih izvora [6].



Izvori zagađenja vode mogu se svrstati u dvije glavne kategorije, a to su točkasti i raspršeni izvori. Točkaste izvore zagađenja uzrokuju brojne čovjekove djelatnosti prilikom kojih dolazi do proizvodnje otpadnih tvari. Pokazatelji onečišćenja voda iz točkastih izvora baziraju se na procjeni onečišćenja od stanovništva priključenog na sustave javne odvodnje i onečišćenja od gospodarskih subjekata koji otpadne vode ispuštaju u sustave javne odvodnje ili direktno u okoliš. Onečišćenje od stanovništva moguće je pratiti preko pokazatelja onečišćenja organskim tvarima (BPK<sub>5</sub>) i hranjivim tvarima (ukupni dušik, ukupni fosfor). Onečišćenje iz gospodarstva prati se pomoću većeg broja onečišćujućih tvari koje se nalaze u otpadnim vodama. Odlagališta otpada dio su točkastih izvora onečišćenja, budući da dio procjednih voda iz navedenih odlagališta završava u okolišu i na taj način narušava kakvoću voda. Također, prilikom redovitog održavanja željezničkih pruga upotrebljavaju se opasne tvari poput ulja i pesticida, što može uzrokovati onečišćenje voda, posebno u područjima sanitarne zaštite izvorišta vode za piće. Ostali značajniji ili potencijalni izvori onečišćenja su: cjevovodi, naftovodi i plinovodi koji služe za transport opasnih tvari i energenata, zatim spremišta opasnih tvari i izvori termalnog onečišćenja [7, 8].

Izvori raspršenog onečišćenja su: poljoprivreda (gnojiva i sredstva za zaštitu), erozija zemljišta, oborinsko otjecanje s urbanih i ruralnih područja, prometnica, neuređena odlagališta otpada i dr. Procjena onečišćenja iz raspršenih izvora nije jednostavan postupak iz razloga što se ne mogu u potpunosti objasniti svi procesi koji se ovdje odvijaju i točno odrediti što potječe iz kojeg izvora. Procjena se vrši na temelju rezultata monitoringa kakvoće voda [8, 9].

## **2.2. Pokazatelji kakvoće površinskih voda**

Kakvoća vode prati se kako bi se na adekvatan način ocjenila ekološka uloga voda te utvrdili uvjeti korištenja u svrhu određene namjene. Ocjenjivanje kakvoće utemeljeno je na *Uredbi o klasifikaciji voda* (NN 77/98, 137/08). gdje su prema graničnim vrijednostima pokazatelja vode svrstane u pet vrsta, od I do V. Ispitivanje kakvoće voda vrši se na vodotocima čija voda se upotrebljava ili se planira upotrebljavati za javnu vodoopskrbu te na vodama u nacionalnim parkovima i parkovima prirode. Također se može vršiti u dijelovima vodotoka gdje se nalaze važniji utoci državnih i prekograničnih voda te ispusti tehnoloških i komunalnih otpadnih voda i u dijelovima gdje se vodni resursi upotrebljavaju ili planiraju upotrebljavati u svrhu gospodarskih potreba [8].

Osim obaveznih pokazatelja (režim kisika, hranjive tvari, mikrobiološki i biološki pokazatelji), koji određuju opću ekološku funkciju voda, također se ispituju i dodatni pokazatelji kao što su metali, organski spojevi i radioaktivnost. Pokazatelji kakvoće voda su fizikalni, kemijski i biološki. Fizikalni pokazatelji određuju svojstva vode u odnosu na izgled, boju, miris, okus i temperaturu. Na temelju kemijskih pokazatelja određuje se upotrebljivost vode, a to su: ukupno otopljene tvari, koncentracija vodikovih iona (pH), alkalitet, tvrdoća, otopljeni plinovi, organske i hranjive tvari i metali. Biološki pokazatelji kakvoće vode su stupanj saprobnosti, stupanj biološke proizvodnje, mikrobiološki pokazatelji, stupanj otrovnosti i indeks razlike. Pomoću njih se ocjenjuju oni organizmi na kojima se dovoljno brzo mogu primjetiti promjene staništa [9, 10].

### **2.3. Kratki pregled zakonskih propisa o kakvoći vode**

Na temelju *Uredbe o standardu kakvoća voda* (NN 73/2013, 151/2014, 78/2015, 61/2016, 40/18, 66/19) definira se standard kakvoće voda za sve površinske, podzemne, priobalne te vode teritorijalnog mora. Također se utvrđuju određeni ciljevi zaštite voda, kriteriji za utvrđivanje ciljeva zaštite voda, uvjeti za produženje rokova za postizanje ciljeva zaštite voda, elementi za ocjenjivanje stanja voda, monitoring stanja voda i izvještavanje o stanju voda. *Uredba* se ne odnosi na vode namjenjene za ljudsku potrošnju, ali odnosi se na vode u vodnim tijelima iz članka 100. *Zakona o vodama* te na prirodne mineralne, prirodne izvorske i stolne vode koje se na tržištu nalaze u bocama i drugoj ambalaži. Na temelju članka 11. *Uredbe o kakvoći voda*, površinske vode svrstane su prema rezultatima ocjena elemenata kakvoće u kategorije ekološkog stanja: vrlo dobro ekološko stanje, dobro ekološko stanje, umjereno ekološko stanje, loše ekološko stanje i vrlo loše ekološko stanje [11].

*Zakon o vodama* (NN 153/09, 130/11, 56/13, 14/14, 46/18, 66/19) utvrđuje pravni status voda, vodnoga dobra i vodnih građevina, upravljanje kakvoćom i količinom voda, zaštita od štetnog djelovanja voda, detaljna melioracijska odvodnja i navodnjavanje, posebne djelatnosti za upravljanje vodama, institucionalni ustroj obavljanja tih djelatnosti i druga pitanja vezana uz vode i vodno dobro [12].

*Uredba o klasifikaciji voda* (NN 77/98, 137/08), utvrđuje vrste voda koje odgovaraju uvjetima kakvoće voda u smislu njihove opće ekološke funkcije, kao i uvjetima korištenja voda za određene namjene, a odnosi se na sve površinske vode, podzemne vode i mora u svrhu zaštite od onečišćenja s kopna i otoka. Postoje dvije skupine pokazatelja za

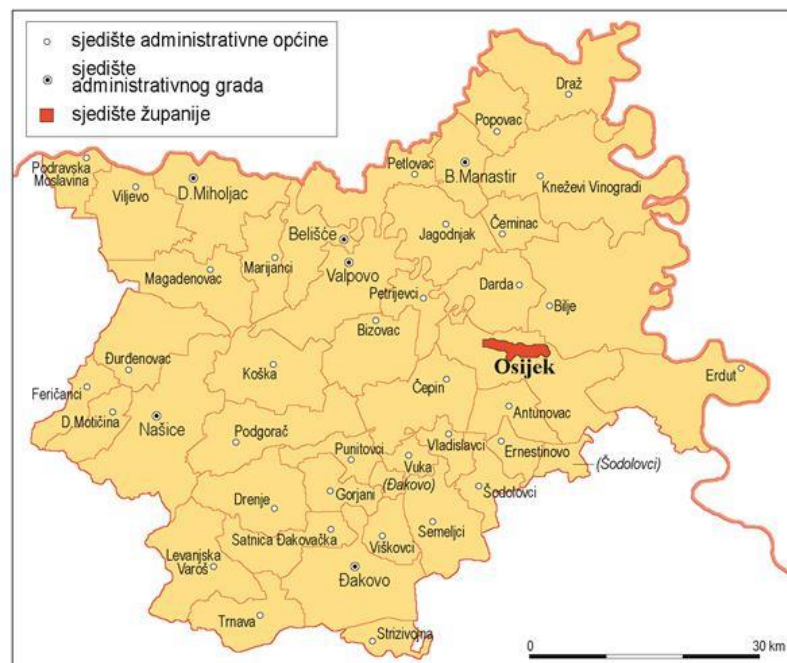
klasifikaciju voda. Prva skupina pokazatelja služi za ocjenu opće ekološke funkcije voda i tu se ubrajaju: fizikalno-kemijski, režim kisika, hranjive tvari, mikrobiološki i biološki. Pomoću druge skupine pokazatelja određuju se uvjeti korištenja voda za određene namjene te tu pripadaju: metali, organski spojevi i radioaktivnost [13].

*Okvirna direktiva Europske unije o vodama* (Direktiva 2000/60/EC) nalaže zaštitu kopnenih površinskih voda, prijelaznih voda, priobalnih voda i podzemnih voda, tako što se onemogućava daljnja degradacija, štiti i učvršćuje stanje vodenih ekosustava i osigurava održivo korištenje voda. Svrha *Direktive* je održati i unaprijediti vodeni okoliš, osigurati smanjenje onečišćenja podzemnih voda i spriječiti daljnje onečišćenje te utjecati na ublažavanje posljedica od poplava i suša [14].

*Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda* (NN 80/13) propisane su granične vrijednosti emisija u industrijskim te pročišćenim i nepročišćenim otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode, zatim uvjeti u kojima je dopušteno ispuštati otpadne vode iznad propisanih količina i graničnih vrijednosti emisija, parametri prikupljanja, pročišćavanja i ispuštanja komunalnih otpadnih voda, metoda uzorkovanja i ispitivanja sastava otpadnih voda, učestalost uzorkovanja i ispitivanja, obrazac očevidnika ispuštenih otpadnih voda, obrazac očevidnika kemikalija koje se nalaze na tržištu u svrhu primjene u Republici Hrvatskoj i koje nakon uporabe dopijevaju u vodu, oblik i način vođenja očevidnika, rokovi, detaljniji sadržaj i način dostave podataka itd. [15].



Istraživanje se odnosi na lokaciju na području Osječko-baranjske županije (Slika 3.) u mjestu Batina (Slika 2.). Površina Osječko-baranjske županije iznosi 4.149 km<sup>2</sup>, a prema posljednjem službenom popisu stanovništva iz 2011. godine ima 305.032 stanovnika. Navedena županija na sjeveru graniči s Mađarskom, na istoku s Vukovarsko-srijemskom županijom, na zapadu s Virovitičko-podravskom i Požeško-slavonskom županijom, na jugu s Brodsko-posavskom te na istoku sa Srbijom. S obzirom na geopolitički položaj odlikuje se brojnim prednostima kao što su brojni prirodni resursi dostupni zbog položaja u plodnoj Panonskoj nizini, s dvije velike rijeke, odnosno velike površine kvalitetnog poljoprivrednog zemljišta, stoga poljoprivreda čini jedan od najvažnijih elemenata gospodarstva. Osim poljoprivrede, od ostalih djelatnosti također dominiraju šumarstvo, prehrambena industrija, prerada kemijskih proizvoda, metalno-prerađivačka te građevinska industrija. Na području županije prevladava umjereno topla, kišna klima bez izrazito sušnih razdoblja. Dobro obradiva tla protežu se kroz sjeverozapadni i središnji dio Baranje te jugoistočno od Osijeka. Što se vodoopskrbe tiče, u Osječko-baranjskoj županiji 96 % vode osigurava se iz podzemnih voda, dok se 4 % osigurava zahvatom na površinskom vodotoku (Drava) [18, 19].

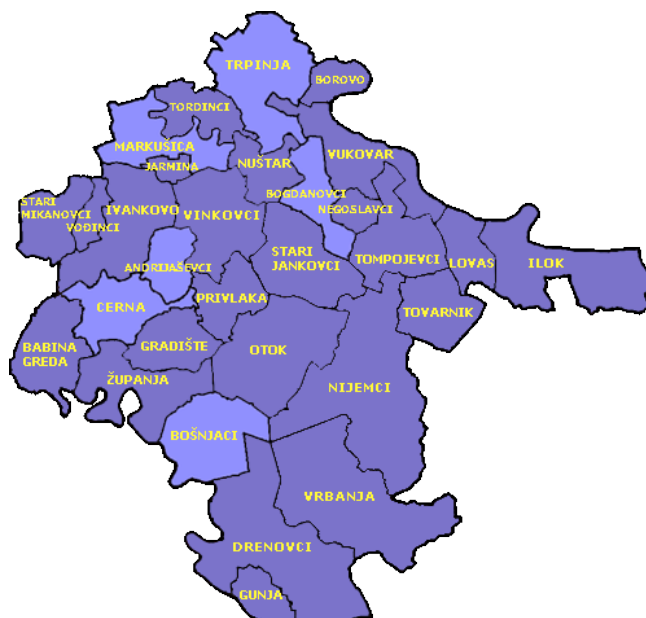


Slika 3. Prikaz Osječko-baranjske županije [20].

Druga lokacija na kojoj se istraživanje provodi je vodno tijelo Gaboška Vučica u mjestu Ostrovo. Gaboška Vučica je 16.118 km dugačak pritok rijeke Vuke (Slika 4.) smješten u Vukovarsko-srijemskoj županiji (Slika 5.). Županija se nalazi na samom kraju sjeveroistoka Republike Hrvatske, a površina iznosi 2.448 km<sup>2</sup>. Prema popisu stanovništva iz 2011. godine glasi kako Vukovarsko-srijemska županija ima 180.117 stanovnika. S obzirom da se nalazi u međurječju, između Dunava i Save, ovim područjem vode važni riječni i kopneni putovi i križaju se međunarodni prometni pravci. Najveća gospodarska djelatnost je poljoprivreda, a također prevladavaju i vinogradi, vožnjaci i šume. Naime, plodno tlo, umjerena kontinentalna klima te povoljan godišnji raspored klima osiguravaju kvalitetnu poljoprivrednu proizvodnju [21].



Slika 4. Satelitski prikaz rijeke Vuke [22].



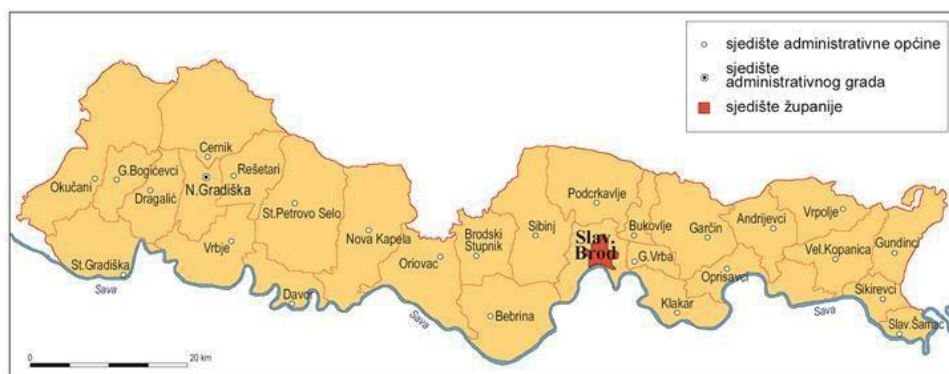
Slika 5. Prikaz Vukovarsko-srijemske županije [23].

Zatim, sljedeća lokacija na kojima se provodi istraživanje je malo vodno tijelo Trnava (Slika 6.) u Visokoj Gredi smještenoj u Brodsko-posavskoj županiji (Slika 7.). Županija se

nalazi na južnom dijelu slavonske nizine, između planina Psunja, Požeškog i Diljskog gorja sa sjevera te rijeke Save s juga. Površina joj iznosi 2.043 km<sup>2</sup>, a prema popisu stanovništva iz 2011. godine sveukupno broji 158.575 stanovnika. Dijeli se na tri reljefne cjeline: brdsku, ravničarsku i nizinsku. Brdsko područje uglavnom je prekriveno šumom, dok ravničarski dio čini plodna ravnica. U nizinskom području Brodsko-posavske županije nalaze se potoci, kanalska mreža i močvare. Bogata je vodom, šumama, plodnim tlom, plovnim rijekama i europskim putnim koridorima koji omogućuju razvoj gospodarstva, prometa, trgovine i kulture. Klima je umjereno kontinentalna, s blagim zimama i toplim ljetima. Ispust u vodotok Trnava okružen je poljoprivrednim površinama koje mogu biti razlog onečišćenja [24, 25].



Slika 6. Satelitski prikaz vodotoka Trnave u Visokoj Gredi [25].



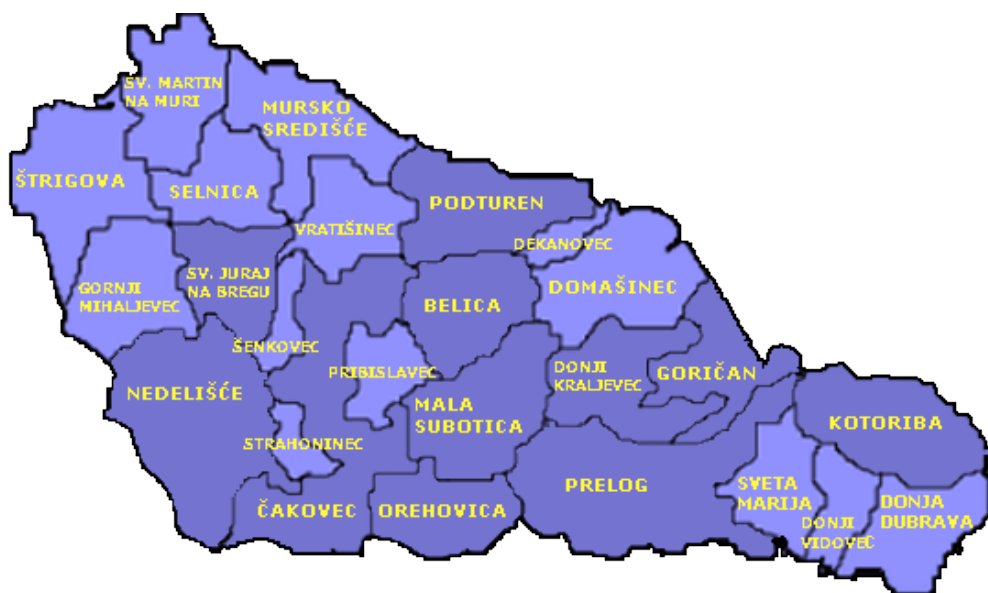
Slika 7. Prikaz Brodsko-posavske županije [26].

Posljednje dvije lokacije na kojima se provode istraživanja nalaze se u Međimurskoj županiji, a to su Trnava III ispod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan (Slika 8.) i Trnava smještena uzvodno od Lateralnog kanala. Vodno tijelo Trnava, nakon Mure i Drave, po veličini najveća je tekućica u Međimurju. Gornji tok Trnave ostatak je najstarijeg toka rijeke Drave, dok je donji tok rezultat daljnjeg pomicanja rijeke Drave. Veličina sliva vodnog tijela Trnave iznosi 250 km<sup>2</sup>. Međimurska županija (Slika 9.) smjestila se na krajnjem sjeveru Hrvatske između dviju rijeka, Mure i Drave. Prema posljednjem popisu stanovništva iz 2011. godine županija broji 113.804 stanovnika, a površina iznosi 729,58 km<sup>2</sup>. Klima je umjereno kontinentalna s vrućim ljetima i hladnim zimama. Gornje Međimurje sadrži lesivirana i lesivirana pseudoglejna tla na praporu. Lesivirana tla uglavnom su nastala krčenjem šuma na strmijim dijelovima brežuljaka, a pogodna su za uzgoj vinogradarsko-voćarskih kultura. U središnjem dijelu Donjeg Međimurja prevladavaju eutrično smeđe tlo i aluvijalno tlo koja se koriste za poljoprivrednu proizvodnju ratarskih kultura. Međimurska županija sveukupno sadrži 51.477 ha poljoprivrednih površina [27-29].





Slika 8. Most preko Trnave na cesti Čakovec – GP Goričan [30].



Slika 9. Prikaz Međimurske županije [31].

### 3.2. Uzorkovanje površinske vode i analizirani parametri

Uzorkovanje površinskih voda odnosi se na period od 2013. do 2020. godine. Uzorkovanje se provodilo u prosjeku jednom mjesečno na pet lokacija, a to su Batina (21000), Ostrovo (21311), Visoka Greda (10442), most na cesti Čakovec – GP Goričan (21041) i uzvodno od Lateralnog kanala (21140).

Fizikalno-kemijski parametri kakvoće vode analizirani u uzorcima vodnih tijela Baranjske Karašice, Gaboške Vučice i Trnave te standardizirane metode za određivanje ovih parametara su:

- pH vrijednost – metoda HRN EN ISO 10523:2012
- nitrati – metoda HRN ISO 780-3:1998 TE SM 4500–NO3-B
- ukupni dušik – metoda ISO/TR 11905-2:1997
- ortofosfati – metoda HRN EN ISO 6878:2008
- KPK-Mn – metoda HRN EN ISO 8467:2001
- BKP<sub>5</sub> – metoda HR EN ISO 5815:1998

Hrvatske vode provode monitoring stanja površinskih, priobalnih, voda teritorijalnog mora i podzemnih voda, a metode i tehnike za određivanje fizikalno-kemijskih parametara koje se u tu svrhu koriste definirane su u *Uredbi o klasifikaciji voda* (NN 77/98, 137/08). Primjena standardiziranih metoda osigurava ispravnost analitičkog postupka, kao i točnost i preciznost dobivenih rezultata.

### 3.3. Obrada podataka

Za statističku obradu podataka korišten je R program i Microsoft Excel. Osim osnovne statistike za analizu velikog broja podataka korištene su analiza glavnih komponenta i klaster analiza. Za analizu glavnih komponenta, klaster analizu i grafičko prikazivanje korišteni su R paketi *factoextra* i *cluster*.

Analiza glavnih komponenta je tehnika za smanjenje velikih skupova podataka koje je teško interpretirati uz očuvanje što više „varijabilnosti“, odnosno statističkih podataka. Drugim riječima „očuvanje što je moguće više varijabilnosti“ označava pronalaženje novih varijabli, koje su linearne funkcije onih u izvornom skupu podataka i koje uzastopno povećavaju varijance te nisu međusobno povezane. Klaster analiza jedna je od glavnih metoda za analizu multivarijantnih podataka. Upotreba ove analize široko je rasprostranjena i brzo raste. Pomoću nje podaci su organizirani u homogene skupine i dobiveni rezultati mogu pružiti trenutni uvid na temelju kojih će se izgraditi druge analize [32, 33].

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Pokazatelji ekološkog stanja vodnih tijela

Ocjena stanja kakvoće vode nekog vodnog tijela temelji se na vrijednosti 50-tog percentila osnovnih fizikalno-kemijskih parametara. Kao što je već spomenuto u Uvodu, to su – režim kisika izražen preko biokemijske potrošnje kisika (BPK<sub>5</sub>) i kemijske potrošnje kisika (KPK) te nutrijenti – prikazani kao spojevi dušika (amonij, nitrati, ukupni dušik) i kao spojevi fosfora (ortofosfati i ukupni fosfor). Svi ovi parametri su zakonom definirani kao osnovni fizikalno-kemijski pokazatelji ekološkog stanja nekog vodnog tijela.

U Tablicama 1.-5. dane su vrijednosti minimuma, maksimuma, srednje vrijednosti i vrijednost standardne devijacije za sve ove parametre (izraženo po godini) površinske vode uzorkovane na pet lokacija, koje radi jednostavnosti praćena rezultata prikazujemo još jednom (lokacija i vodno tijelo na koje se odnosi):

- 21000 – Baranjska Karašica (Batina),
- 21311 – Gaboška Vučica (Ostrovo),
- 10442 – Trnava (Visoka Greda),
- 21041 – Murska Trnava (most na cesti Čakovec – GP Goričan) i
- 21140 – Murska Trnava (uzvodno od Laternalnog kanala).

Na Slikama 10.-17. prikazan je po godini i lokaciji 50-ti percentil za svaki od promatranih parametara, kao i granične vrijednosti tih parametara koje su definirane zakonom. Zatim su dobiveni rezultati kategorizirani na temelju graničnih vrijednosti za pojedinu kategoriju ekološkog stanja, koje su propisane *Uredbom o standardu kakvoće voda*. Oznaka tipa vodnog tijela, prema *Uredbi* iz 2013. godine, za Baranjsku Karašicu je HR-R\_3B, za Gabošku Vučicu HR-R\_2B, Trnavu kod Visoke Grede HR-R-2A, a za Mursku Trnavu HR-R\_3B. Sve ove oznake odnose se na panonsku ekoregiju. Sve tri oznake odnose se na rijeke panonske ekoregije. Oznaka HR-R\_3B je oznaka za nizinske male, srednje velike i velike aluvijalne tekućice s glinovito-pjeskovitom podlogom. Oznaka HR-R\_2B odnosi se na nizinske male tekućice sa šljunkovito-valutičastom podlogom, dok se oznaka HR-R\_2A odnosi na nizinske male tekućice s glinovito-pjeskovitom podlogom [34].

Za 2013. godinu dostupni su podaci samo za lokaciju 21041, dok za lokaciju 10422 nisu dostupni podaci ni za 2014. godinu. Za lokaciju 21140 dostupni su podaci samo za 2015. godinu.

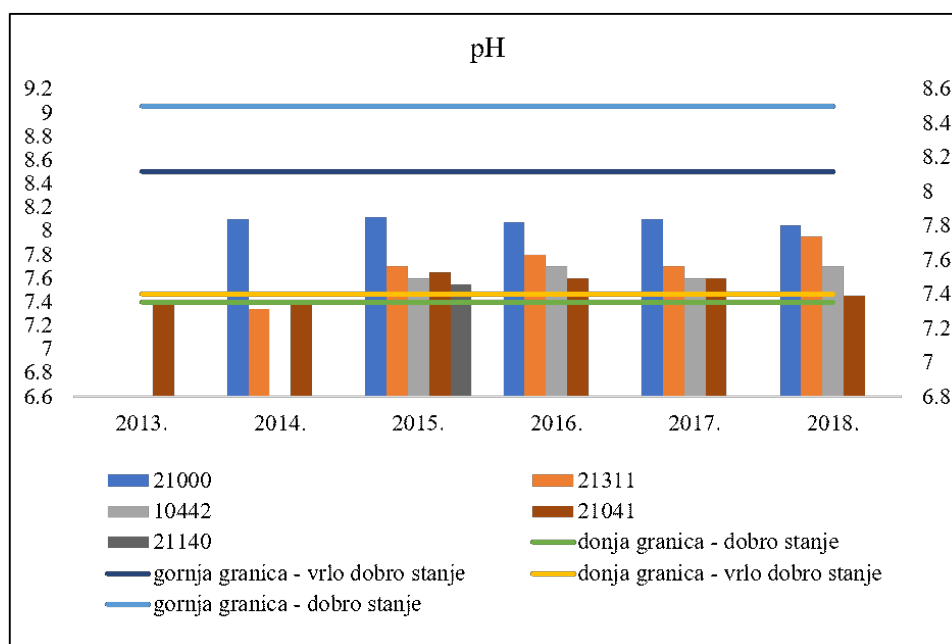
Prema našem saznanju, radova o ovoj tematici i na ovim lokacijama nema. Znanstveni radovi koji se bave ovom tematikom nisu česti, a vodna tijela koja se obrađuju obično se odnose na velike vodne sustave ili na vodna tijela koja su izložena znatnim izvorima zagađenja. Budući da su u ovom radu prikazani i analizirani podaci koji se odnose na manja vodna tijela, kao takvi ne mogu se uspoređivati s dostupnom znanstvenom literaturom.

Tablica 1. Vrijednosti pH izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Legenda: max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost, sr.vr. – srednja vrijednost, st.dev. – standardna devijacija.

<b>pH</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>
<b>2013</b>	21041	7,20	7,60	7,40	0,16
<b>2014</b>	21000	7,90	8,30	8,10	0,13
	21311	7,25	7,39	7,33	0,07
	21041	7,20	7,70	7,39	0,12
<b>2015</b>	21000	7,87	8,26	8,07	0,13
	21311	7,30	7,90	7,65	0,20
	10442	7,30	7,90	7,67	0,21
	21041	7,30	8,30	7,68	0,27
	21140	7,40	7,50	7,65	0,29
<b>2016</b>	21000	7,77	8,22	8,07	0,12
	21311	7,50	8,10	7,78	0,20
	10442	7,50	7,90	7,71	0,15
	21041	7,50	8,00	7,64	0,14
<b>2017</b>	21000	7,90	8,40	8,16	0,18
	21311	7,50	8,00	7,74	0,17
	10442	7,40	8,10	7,69	0,23
	21041	7,50	8,20	7,73	0,24
<b>2018</b>	21000	7,90	8,30	8,08	0,14
	21311	7,20	8,30	7,96	0,27
	10442	6,90	7,90	7,68	0,27
	21041	7,40	7,50	7,45	0,05

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjoj razini, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode s obzirom na pH vrijednost na svih pet lokacija može se ocijeniti dobrom do vrlo dobrom. Ocjena stanja vodnog tijela varira obzirom o kojem se vodnom tijelu radi i o godini. Budući da su za Trnavu Mursku dostupni podaci za dvije lokacije, za

ovo vodno tijelo može se napraviti i usporedba dobivenih vrijednosti 50-tog percentila i uočene ocjene kakvoće vode između lokacija.



Slika 10. Graf 50-tog percentila pH vrijednosti. Vrijednosti pH izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Granične vrijednosti dobrog i vrlo dobrog stanja za sva tri tipa vodnih tijela su u slučaju pH vrijednosti iste i prikazane su na slici.

Kao što se može vidjeti na Slici 10., pH vrijednost Baranjske Karašice znatno odskaače od pH vrijednosti ostalih promatranih vodnih tijela ali je svejedno unutar granica vrlo dobrog stanja u cijelom ispitanom periodu. 50-ti percentil pH vrijednosti u slučaju Baranjske Karašice ne pokazuje velike oscilacije u promatranom vremenskom razdoblju, već se radi o blagom padu pH vrijednosti u iznosu od 0,2 pH jedinica.

Također se može primjetiti kako je 50-ti percentil pH vrijednost Gaboške Vučice iz godine u godinu rastao te je tako pH vrijednost u promatranom vremenskom razoblju porasla u iznosu od 0,4 pH jedinice. Tako je stanje Gaboške Vučice obzirom na pH 2014. godine bilo ispod granica dobrog stanja (što ukazuje na prekiselu vodu), ali sve godine nakon te ono postaje vrlo dobro.

U Trnavi kod Visoke Grede prikazani su podaci u vremenskom razdoblju od 2015. do 2018. godine te se može primjetiti kako godišnji 50-ti percetil pH vrijednosti blago oscilira.

Stanje ovog vodnog tijela, obzirom na 50-ti percentil pH na godišnjem nivou u cijelom promatranom periodu je vrlo dobro.

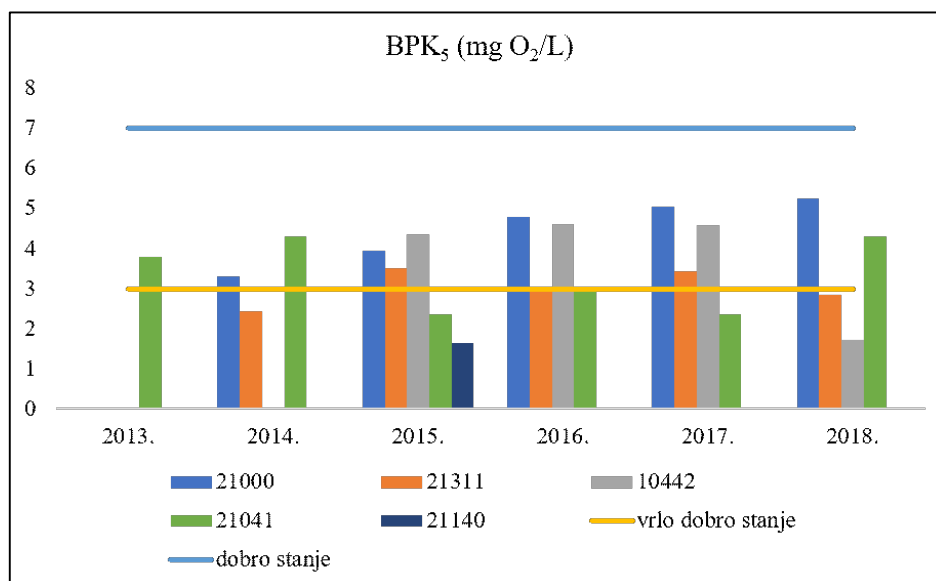
Za Trnavu Mursku, na lokaciji kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan vidimo kako 50-ti percentil pH od 2015. lagano porastao u odnosu na 2013. i 2014., a 2016.-2018. blago pada, pa se kakvoća vode obzirom na pH na ovoj lokaciji može se ocijeniti prvo dobrom a zatim vrlo dobrom. Što se tiče preostale lokacije Trnave Murske (uzvodno od Lateralnog kanala), na raspolaganju su samo podaci za 2015. godinu a ta vrijednost godišnjeg 50-tog percentila se nalazi unutar granica vrlo dobrog stanja (kao što je utvrđeno i na prethodno opisanoj lokaciji Trnave Murske). S obzirom na to kako optimalan pH za vodene organizme iznosi od 7,2 do 8. Obzirom na ovdje prikazane rezultate vidimo da površinska voda ovih vodnih tijela, obzirom na pH, ne bi trebala imati negativan utjecaj na vodeni živi svijet.

Tablica 2. Vrijednosti BPK<sub>5</sub> i KPK-Mn izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Legenda: max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost, sr.vr. – srednja vrijednost, st.dev. – standardna devijacija.

<b>BPK<sub>5</sub></b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>	<b>KPK-Mn</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>
<b>2013</b>	21041	2,20	8,60	4,60	2,85	<b>2013</b>	21041	2,53	12,32	6,88	4,29
<b>2014</b>	21000	2,10	8,10	3,57	1,57	<b>2014</b>	21000	3,20	10,90	6,75	2,15
	21311	1,72	4,05	2,66	1,08		21311	3,10	4,80	3,60	0,80
	21041	2,51	6,50	4,18	1,18		21041	2,53	12,64	5,84	2,72
<b>2015</b>	21000	2,92	8,02	4,43	1,47	<b>2015</b>	21000	3,70	8,80	5,61	1,32
	21311	1,99	5,92	3,60	1,23		21311	2,31	11,90	5,53	3,39
	10442	2,29	19,15	7,12	6,08		10442	6,97	24,70	15,00	6,46
	21041	1,60	8,00	2,72	1,70		21041	2,80	14,20	4,49	3,15
	21140	1,00	8,50	3,22	2,86		21140	1,60	5,90	2,85	1,32
<b>2016</b>	21000	2,60	8,60	4,88	1,55	<b>2016</b>	21000	4,00	10,20	5,77	1,68
	21311	0,58	9,50	3,51	2,22		21311	2,31	11,57	5,34	3,39
	10442	1,74	7,65	4,89	1,79		10442	0,89	18,48	9,75	4,54
	21041	1,20	10,60	3,53	2,63		21041	2,80	7,30	4,27	1,29
<b>2017</b>	21000	4,00	7,90	5,69	1,43	<b>2017</b>	21000	4,20	9,00	7,03	1,53



<b>BPKs</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>	<b>KPK-Mn</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>
<b>2017</b>	21311	1,26	7,15	3,56	1,61	<b>2017</b>	21311	2,33	12,23	5,01	2,95
	10442	0,40	24,25	7,39	7,83		10442	2,55	45,02	15,20	13,22
	21041	1,30	8,30	3,28	2,18		21041	2,40	8,50	4,51	1,92
<b>2018</b>	21000	2,70	6,70	4,92	1,25	<b>2018</b>	21000	4,60	10,40	6,79	1,42
	21311	0,40	5,79	2,59	1,82		21311	1,81	8,28	3,51	1,78
	10442	0,40	17,02	3,91	5,27		10442	8,32	24,84	13,40	4,31
	21041	2,00	10,50	5,22	3,28		21041	4,30	7,10	5,33	1,03

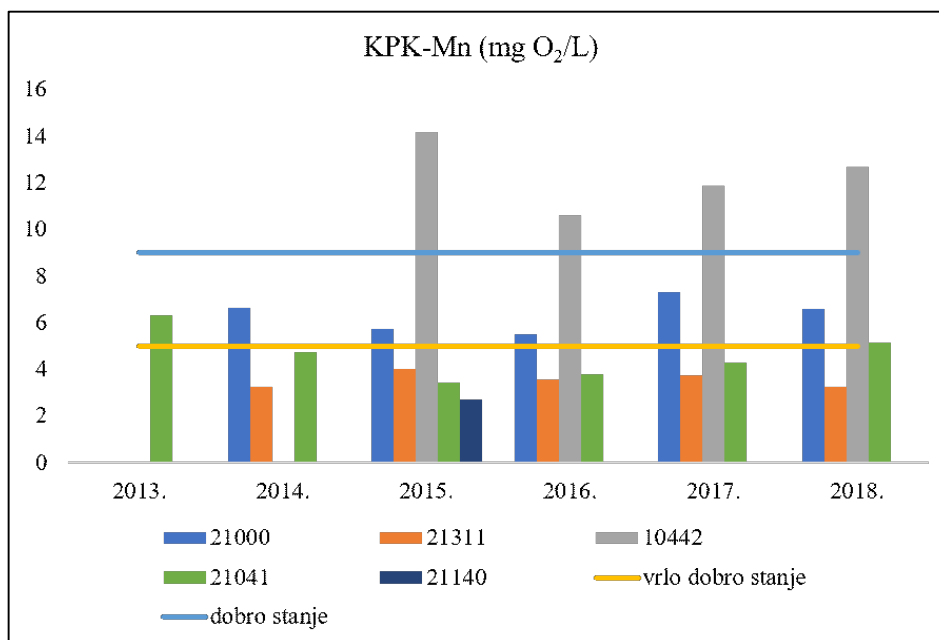


Slika 11. Graf 50-tog percentila BPK<sub>5</sub> vrijednosti. Vrijednosti su izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Granična vrijednost za dobro i vrlo dobro stanje za vodno tijelo HR-R\_3B (Baranjska Karašica i Trnava Murska) prikazane su na slici. Ostale granične vrijednosti nalaze se unutar ovog raspona, a radi jednostavnosti prikaza, nisu navedene na slici. One iznose, za vodno tijelo HR-R\_2B (Gaboška Vučica): 1,2 i 3,3, a za HR-R\_2A (Trnava kod Visoke Grede): 2 i 5.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjoj razini u promatranom vremenskom periodu sumarno se stanje vodnih tijela obzirom na vrijednost BPK<sub>5</sub> može ocijeniti dobro i vrlo dobro, ovisno o godini i lokaciji. Kao što je prikazano na Slici 11., BPK<sub>5</sub> vrijednost pokazuje znatne oscilacije na svim ispitivanim lokacijama u promatranom vremenskom razdoblju.

U slučaju Baranjske Karašice 50-ti percentil BPK<sub>5</sub> vrijednosti kroz promatrano vremensko razdoblje konstantno raste, dok kod Gaboške Vučice 2016. godine dolazi do pada, zatim 2017. godine do blagog porasta te na kraju 2018. ponovno do pada. Na lokaciji Trnava kod Visoke Grede 50-ti percentil BPK<sub>5</sub> vrijednosti 2015.-2017. godine blago oscilira, dok 2018. godine dolazi do naglog pada. Zatim, 50-ti percentil BPK<sub>5</sub> vrijednosti za Trnavu Mursku kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan, 2014. pokazuje blagi porast u odnosu na 2013., dok 2015. dolazi do pada. Potom, 2016. godine vrijednost ovog parametra ponovno raste, ali 2017. godine pada te 2018. ponovno dolazi do naglog porasta.

Sumarno, obzirom na 50-ti percentil BPK<sub>5</sub> stanje Baranjske Karašice u promatranom periodu je dobro. Gaboška Vučica 2014., 2016. i ponovo 2018. godine ima dobro stanje, a 2015. i 2017. loše stanje (granične vrijednosti u ovom slučaju su 1,2 za vrlo dobro stanje i 3,3 za dobro stanje). Trnava kod Visoke Grede ima dobro stanje sve do 2018. kada stanje postaje vrlo dobro (i u ovom slučaju treba paziti na granične vrijednosti za pojedino stanje, a one su 2 i 5). A Trnava Murska pokazuje „šaroliku“ sliku i obzirom na godinu i obzirom na lokaciju. Kod lokacije 21041 stanje je dobro, 2015.-2017. vrlo dobro, a 2018. opet dobro. Na lokaciji 21140, stanje je vrlo dobro. Međutim, bitno je napomenuti da je za ovu lokaciju dostupna vrijednost za samo jednu godinu a te godine stanje je ocijenjeno jednako i na drugoj lokaciji ovog vodnog tijela.



Slika 12. Graf 50-tog percentila KPK-Mn vrijednosti. Vrijednosti su izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Granična vrijednost za dobro i vrlo dobro stanje za vodno tijelo HR-R\_3B (Baranjska Karašica i Trnava Murska) prikazane su na slici. Ostale granične vrijednosti nalaze se unutar ovog raspona, a radi jednostavnosti prikaza, nisu navedene na slici. One iznose, za vodno tijelo HR-R\_2B (Gaboška Vučica): 2 i 6, a za HR-R\_2A (Trnava kod Visoke Grede): 2,5 i 5,5.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjoj razini, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode s obzirom na KPK vrijednost može se ocijeniti vrlo dobrom, dobrom

i lošom (ovisno o lokaciji i godini). Kao što je prikazano na slici 12., KPK-Mn vrijednost pokazuje znatne oscilacije u promatranom vremenskom razdoblju.

Na lokaciji Trnava kod Visoke Grede vrijednosti 50-tog percentila za KPK-Mn znatno su veće nego u slučaju ostalih vodnih tijela te se stanje ocjenjuju kao loše (napomena: granične vrijednosti su 2,5 i 5,5). Može se primjetiti kako 50-ti percentil pokazuje pik 2015. godine, kada pada i pokazuje najnižu vrijednost 2016. godinom, nakon koje opet raste.

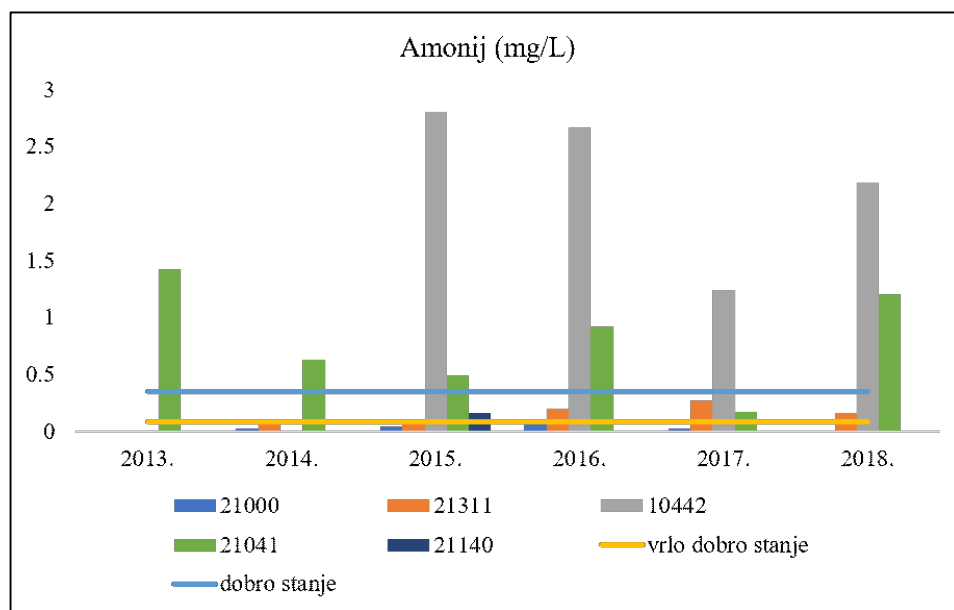
50-ti percentil KPK-Mn vrijednosti u slučaju Baranjske Karašice 2015. i 2016. godine blago pada, dok 2017. godine dolazi do naglog porasta vrijednosti te na kraju 2018. godine do blagog pada vrijednosti ovog parametra. Neovisno o tome, u promatranom periodu stanje ovog vodnog tijela obzirom na ovaj parametar je dobro.

Na slici 12. se može vidjeti da u slučaju Gaboške Vučice i Trnave Murske, na lokaciji kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan, u promatranom vremenskom razdoblju 50-ti percentil KPK-Mn vrijednosti blago oscilira. Tako se za Gabošku Vučicu, stanje može ocijeniti dobrim (napomena: granične vrijednosti u 2 i 6), a za Trnavu Mursku 2013. dobrim i nakon nje vrlo dobrim (na obje lokacije). 2018. vrijednost 50-tog percentila KPK-Mn ponovo raste i približava se dobrom stanju (21041, most na cesti Čakovec – GP Goričan).

Biokemijska potreba za kisikom (BKP) predstavlja količinu kisika koju troše bakterije i drugi organizmi dok razlažu organsku tvar u aerobnim uvjetima na određenoj temperaturi. Kemijska potreba za kisikom (KPK) je količina otopljenog kisika koja mora biti prisutna u vodi za oksidaciju kemijskih organskih materijala. Kada se otpadne vode ispuštaju u okoliš, one mogu unijeti onečišćenje u obliku organskog sadržaja, te visoke koncentracije organskih tvari mogu iscrpiti razinu otopljenog kisika u vodi što dovodi do negativnih posljedica na okoliš. U slučaju da BPK i KPK prelaze graničnu vrijednost znači da je vodno tijelo onečišćeno [35, 36]. Promatrane vrijednosti parametra BPK<sub>5</sub> ne prelaze granične vrijednosti dobrog stanja, dok se vrijednosti parametra KPK-Mn Trnave kod Visoke Grede nalaze iznad graničnih vrijednosti dobrog stanja. Stoga, stanja vodnih tijela u odnosu na parametar KPK-Mn u slučaju Baranjske Karašice, Gaboške Vučice i Trnava mogu se ocijeniti dobrim, osim Trnave Murske na lokaciji kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan gdje se stanje ocjenjuje lošim.

Tablica 3. Vrijednosti koncentracije amonija izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Legenda: max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost, sr.vr. – srednja vrijednost, st.dev. – standardna devijacija.

<b>NH3</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>
<b>2013</b>	21041	0,49	1,74	1,27	0,56
<b>2014</b>	21000	0,03	0,61	0,20	0,20
	21311	0,03	0,09	0,04	0,03
	21041	0,03	1,28	0,62	0,45
<b>2015</b>	21000	0,03	0,35	0,12	0,09
	21311	0,04	0,25	0,09	0,09
	10442	0,13	8,01	3,42	2,49
	21041	0,04	1,67	0,59	0,46
	21140	0,03	0,81	0,26	0,26
<b>2016</b>	21000	0,06	0,81	0,27	0,21
	21311	0,03	0,37	0,10	0,10
	10442	0,49	6,03	2,47	1,41
	21041	0,06	2,51	0,93	0,81
<b>2017</b>	21000	0,08	0,96	0,37	0,29
	21311	0,01	0,32	0,10	0,12
	10442	0,03	6,40	2,02	2,06
	21041	0,02	2,52	0,72	0,97
<b>2018</b>	21000	0,05	0,45	0,19	0,12
	21311	0,01	0,24	0,03	0,07
	10442	0,01	13,84	2,74	3,79
	21041	0,12	1,49	0,98	0,52



Slika 13. Graf 50-tog percentila vrijednosti koncentracije amonija. Vrijednosti su izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Granična vrijednost za dobro i vrlo dobro stanje za vodno tijelo HR-R\_3B (Baranjska Karašica i Murska Trnava) prikazane su na slici. Ostale granične vrijednosti nalaze se unutar ovog raspona, a radi jednostavnosti prikaza, nisu navedene na slici. One iznose, za vodno tijelo HR-R\_2B (Gaboška Vučica): 0,04 i 0,16, a za HR-R\_2A (Trnava kod Visoke Grede): 0,1 i 0,3.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjoj razini, u pomatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode s obzirom na sadržaj amonija može se ocijeniti vrlo dobrom, dobrom i lošom (ovisno o lokaciji i godini).

Kao što je prikazano na Slici 13., vrijednosti amonija u vodnim tijelima Trnava kod Visoke Grede i Trnava Murska kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan u promatranom vremenskom razdoblju prelaze granične vrijednosti dobrog stanja (u slučaju Trnave kod Visoke Grede radi se o drugim graničnim vrijednostima, a one su napisane ispod slike 13.), što jasno ukazuje na loše stanje kakvoće površinske vode na ove dvije lokacije. Na obje lokacije mogu se vidjeti velike oslilacije sadržaja amonija, s tim da je 2017. godine došlo do naglog pada sadržaja amonija u Trnavi Murskoj kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan pa se vrijednosti ispitivanog parametra (samo te godine) nalaze ispod graničnih vrijednosti dobrog stanja, nakon čega 2018. godine ponovno dolazi do njegovog porasta.

U Trnavi smještenoj uzvodno od Lateralnog kanala sadržaj amonija nalazi se unutar granične vrijednosti dobrog stanje te se stanje ovog vodnog tijela ocjenjuje dobro. Međutim, ponovno je potrebno naglasiti da su za ovu lokaciju dostupni podaci samo za jednu godinu.

U Baranjskoj Karašici sadržaj izmjerenog parametra nalazi se ispod granične vrijednosti vrlo dobrog stanja te se stanje ovog vodnog tijela ocjenjuje kao vrlo dobro. U slučaju Gaboške Vučice 2016. i 2017. godine može se zamijetiti lagani porast sadržaja amonija pa je stanje vodnog tijela ocjenjeno kao loše, dok 2018. godine ponovno dolazi do pada vrijednosti ovog promatranog parametra i stanje ovog vodnog tijela ocjenjuje se dobrim (dobro stanje bilo je i 2014. i 2015. godine, napomena – druge granične vrijednosti u odnosu na one označene na slici 13., a navdene su nakon naslova te slike).

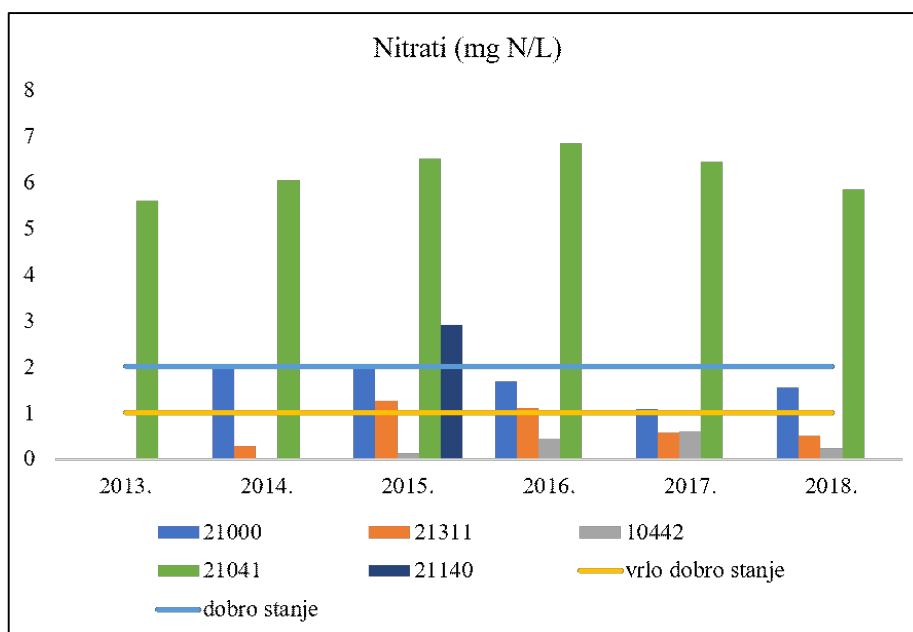
Velike koncentracije amonija u vodi upućuju na kućanska, industrijska i poljoprivredna zagađenja od otpadnih voda koje sadrže gnojiva, organske ili fekalne tvari. Toksičnost amonija ovisi o pH i temperaturi. Neionizirani oblik ( $\text{NH}_3$ ) otrovniji je od ioniziranog oblika ( $\text{NH}_4^+$ ). S povećanjem pH i temperature,  $\text{NH}_4^+$  pretvara se u  $\text{NH}_3$ , a toksičnost se povećava [37]. Trnava kod Visoke Grede i Trnava kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan sadrže velike količine amonija koje ukazuju na zagađenje od otpadnih voda te se stanje ovih vodnih tijela ocjenjuje lošim.

Tablica 4. Vrijednosti koncentracije nitrata i ukupnog dušika izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Legenda: max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost, sr.vr. – srednja vrijednost, st.dev. – standardna devijacija.

<b>Nitrati</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>	<b>Ukupni N</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>
<b>2013</b>	21041	3,30	6,20	5,18	1,37	<b>2013</b>	21041	5,10	7,84	7,01	1,28
<b>2014</b>	21000	0,41	3,79	2,16	1,18	<b>2014</b>	21000	1,23	4,28	2,85	1,15
	21311	0,18	0,88	0,41	0,33		21311	0,40	1,02	0,64	0,27
	21041	4,30	6,84	5,79	0,85		21041	5,04	8,43	7,25	0,99
<b>2015</b>	21000	0,70	5,42	2,60	1,71	<b>2015</b>	21000	1,96	5,68	3,45	1,33
	21311	0,13	6,10	1,83	2,00		21311	0,41	6,43	2,21	1,96
	10442	0,13	1,70	0,38	0,53		10442	2,28	18,80	9,79	5,11
	21041	5,12	7,56	6,44	0,72		21041	6,76	8,82	7,84	0,70
	21140	0,48	3,88	2,35	1,28		21140	1,31	4,60	3,12	1,26
<b>2016</b>	21000	0,15	4,30	2,10	1,36	<b>2016</b>	21000	1,40	5,10	3,30	1,13
	21311	0,15	5,42	1,78	1,91		21311	0,44	5,88	2,20	1,78
	10442	0,13	1,20	0,49	0,35		10442	1,58	13,00	5,79	3,04
	21041	4,05	9,01	6,89	1,41		21041	6,90	11,13	8,86	1,53



<b>Nitrati</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>	<b>Ukupni N</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>
<b>2017</b>	21000	0,22	2,70	1,30	0,87	<b>2017</b>	21000	1,00	3,31	2,02	0,82
	21311	0,14	3,43	0,92	1,07		21311	0,43	6,93	2,23	2,49
	10442	0,14	6,35	1,28	1,83		10442	1,95	14,71	9,54	4,74
	21041	3,82	8,65	6,44	1,59		21041	5,46	11,32	8,31	1,79
<b>2018</b>	21000	0,23	3,80	1,87	1,31	<b>2018</b>	21000	1,00	4,50	2,60	1,16
	21311	0,11	3,93	1,13	1,42		21311	0,62	11,90	3,79	3,84
	10442	0,11	1,93	0,52	0,58		10442	3,32	27,00	12,95	7,84
	21041	1,24	6,76	5,23	2,01		21041	7,56	10,50	8,52	1,23



Slika 14. Graf 50-tog percentila vrijednosti koncentracije nitrata. Vrijednosti su izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Granična vrijednost za dobro i vrlo dobro stanje za vodno tijelo HR-R\_3B (Baranjska Karašica i Murska Trnava) i za vodno tijelo HR-R\_2A (Trnava kod Visoke Grede) su iste i prikazane su na slici. U ovom slučaju samo vodno tijelo HR-R\_2B (Gaboška Vučica) ima druge granične vrijednosti i one iznose 0,5 i 1,5.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjoj razini, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode s obzirom na sadržaj nitrata može se ocijeniti vrlo dobrom, dobrom i lošom (ovisno o lokaciji).

Kao što je prikazano na Slici 14., sadržaj nitrata na lokacijama Trnava kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan i uzvodno od Lateralnog kanala (koje se obje odnose na Trnavu Mursku) prelazi granične vrijednosti dobrog stanja, što ukazuje na loše stanje površinske vode obzirom na ovaj nutijent. Od 2013. do 2016. godine može se vidjeti lagani porast sadržaja nitrata u Trnavi Murskoj kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan, dok 2017. i 2018. godine dolazi do pada vrijednosti ovog parametra, ali ni blizu dovoljno da stanje vodnog tijela pređe iz lošeg u dobro stanje.

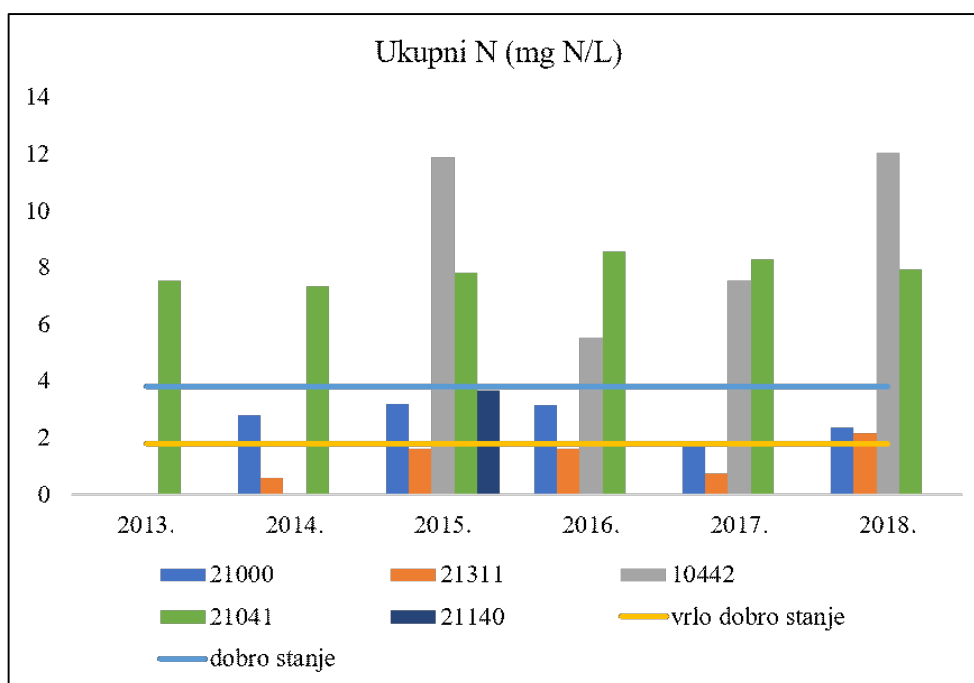
Dobiveni podaci ukazuju kako je iznos 50-tog percentila za sadržaj nitrata u Baranjskoj Karašici 2014. i 2015. godine bio sličan i unutar granice dobrog stanja. U periodu od 2016. do 2017. godine njegova vrijednost polagano pada, dok 2018. godine ponovno raste. Ipak, u tom je periodu stanje Baranjske Karašice obzirom na ovaj parametar i dalje unutar granica

dobrog stanja. Stoga možemo reći da je stanje ovog vodnog tijela u cijelom promatranom periodu dobro.

Sadržaj nitrata u Gaboškoj Vučici 2015. godine naglo je porastao u odnosu na 2014. godinu, a od 2016. godine može se vidjeti kako vrijednost ovog parametra lagano pada. Ocjena ovog vodnog tijela 2014. je bila vrlo dobra, 2015. i 2016. je postala dobra, a od 2017. je ponovo vrlo dobra (50-ti percentil je na samoj granici vrlo dobrog i dobrog stanja, napomena – granične vrijednosti su 0,5 i 1,5, kao što je navedeno ispod slike 14.).

U Trnavi kod Visoke Grede sadržaj nitrata od 2015. do 2017. godine blago raste, a 2018. godine može se vidjeti kako je vrijednost ovog parametra pala. Ipak, ocjena stanja ovog vodnog tijela u cijelom promatranom periodu je vrlo dobra.

Nitrati se mogu pojaviti u površinskim i podzemnim vodama zbog prekomjerne upotrebe kemijskih gnojiva ili nepravilnog odlaganja ljudskog i životinjskog otpada [38]. Trnava Murska na obje promatrane lokacije pokazuje veliki godišnji 50-ti percentil za količinu nitrata zbog čega se stanje vodnog tijela ocjenjuje lošim. Uočeno zagađenje vjerojatno je posljedica nepročišćavanja (ili nedovoljnog pročišćavanja, zastarjelog sustava za pročišćavanje i sl.) otpadnih voda iz kućanstava i industrije te pretjerane upotrebe umjetnih gnojiva u poljoprivredi.



Slika 15. Graf 50-tog percentila vrijednosti ukupnog dušika. Vrijednosti su izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica,

Trnave), za period 2013.-2018. godine. Granična vrijednost za dobro i vrlo dobro stanje za vodno tijelo HR-R\_3B (Baranjska Karašica i Murska Trnava) prikazane su na slici. Ostale granične vrijednosti nalaze se unutar ovog raspona, a radi jednostavnosti prikaza, nisu navedene na slici. One iznose, za vodno tijelo HR-R\_2B (Gaboška Vučica): 1 i 2, a za HR-R\_2A (Trnava kod Visoke Grede): 1,4 i 2,6.

Slično rezultatima za 50-ti percentil za sadržaj nitrata, i prema 50-tom percentilu koji se odnosi na sadržaj ukupnog dušika stanje vodnih tijela može se ocijeniti vrlo dobrim, dobrim i lošim (ovisno o lokaciji).

Kao što je prikazano na Slici 15., sadržaj ukupnog dušika u Trnavi Murskoj kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan i Trnavi kod Visoke Grede prelazi graničnu vrijednost dobrog stanja te se stanje ovih vodnih tijela može ocijeniti kao loše. Sadržaj ukupnog dušika u Trnavi Murskoj kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan kroz promatrano vremensko razdoblje lagano oscilira te su vrijednosti slične. Međutim, u slučaju Trnave kod Visoke Grede, 2015. godine je uočen pik, 2016. uočen je pad, nakon čega 2017. godine vrijednost 50-tog percentila ovog parametra ponovno počinje rasti. Ipak, cijelo vrijeme se stanje može ocijeniti lošim (granične vrijednosti napisane ispod slike 15.).

Iznos 50-tog percentila ukupnog dušika u Trnavi Murskoj smještenoj uzvodno od Lateralnog kanala nalazi se unutar granične vrijednosti dobrog stanja te se stanje ovog vodnog tijela može ocijeniti dobrim. Međutim, vrijednost 50-tog percentila je jako blizu granici dobrog stanja prema lošem, a osim toga, dostupna je vrijednost samo za jednu godinu te se ocjena stanja vodnog tijela obzirom na ovu lokaciju ne može smatrati mjerodavnom.

U Baranjskoj Karašici iznos 50-tog percentila u slučaju parametra ukupnog dušika od 2014. do 2016. godine prelazi graničnu vrijednost vrlo dobrog stanja, dok 2017. godine dolazi do pada godišnjeg 50-tog percentila ovog parametra ispod granične vrijednosti vrlo dobrog stanja. Zatim, 2018. godine iznos 50-tog percentila ponovno raste te se stanje ovog vodnog tijela ocijenjuje dobrim.

U slučaju Gaboške Vučice iznos 50-tog percentila ukupnog dušika 2014. i 2017. godine nalazi se ispod granične vrijednosti vrlo dobrog stanja, međutim 2018. godine dolazi do porasta godišnje vrijednosti 50-tog percentila ovog parametra stoga se stanje ovog vodnog tijela ocijenjuje dobrim. Stanje ovog vodnog tijela je 2015. i 2016., obzirom na 50-ti percentil ovog parametra, također bilo dobro (granične vrijednosti napisane ispod slike 15.)

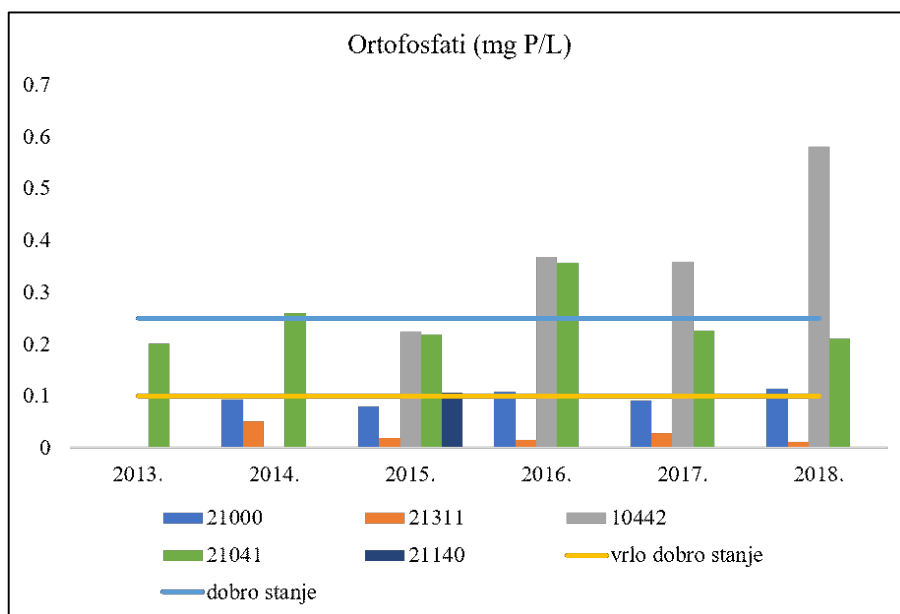
Primarni izvori ukupnog dušika u vodi su kemijska gnojiva potrebna za uzgoj usjeva, otpadne vode iz kanalizacije i kućanstava te otpad iz industrija, koje sadrže dušik a ne koriste

se i ne odlažu na pravilan način [39]. Trnava kod mosta na cesti Čakovec –GP Goričan i Trnava kod Visoke Grede sadrže velike količine ukupnog dušika, a razlog tome mogu biti prekomjerna upotreba kemijskih gnojiva u poljoprivredi te otpadne vode iz kanalizacije i kućanstava.

Tablica 5. Vrijednosti koncentracije ortofosfata (u tablici označen kao OrtoP) i ukupnog fosfora izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Legenda: max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost, sr.vr. – srednja vrijednost, st.dev. – standardna devijacija. Podaci za ukupni fosfor za lokaciju 21041 nisu dostupni za 2017. i za 2018. godinu.

<b>OrtoP</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>	<b>Ukupni P</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>
<b>2013</b>	21041	0,10	0,42	0,23	0,15	<b>2013</b>	21041	0,33	0,63	0,46	0,13
<b>2014</b>	21000	0,03	0,19	0,10	0,04	<b>2014</b>	21000	0,12	0,42	0,25	0,10
	21311	0,02	0,09	0,05	0,03		21311	0,05	0,10	0,08	0,02
	21041	0,03	0,63	0,30	0,19		21041	0,20	0,74	0,46	0,19
<b>2015</b>	21000	0,01	0,30	0,11	0,10	<b>2015</b>	21000	0,05	0,32	0,16	0,10
	21311	0,02	0,15	0,03	0,04		21311	0,02	0,15	0,06	0,04
	10442	0,02	1,78	0,57	0,71		10442	0,10	1,97	0,76	0,71
	21041	0,12	0,49	0,25	0,11		21041	0,21	0,69	0,40	0,17
	21140	0,03	0,29	0,11	0,08		21140	0,10	0,46	0,22	0,12
<b>2016</b>	21000	0,04	0,36	0,15	0,11	<b>2016</b>	21000	0,06	0,44	0,19	0,11
	21311	0,01	0,24	0,04	0,07		21311	0,00	0,54	0,11	0,17
	10442	0,05	0,77	0,32	0,24		10442	0,08	0,88	0,51	0,27
	21041	0,20	0,68	0,39	0,17		21041	0,257	1,018	0,55	0,22

<b>OrtoP</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>	<b>Ukupni P</b>	<b>lokacija</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>sr.vr.</b>	<b>st.dev.</b>
<b>2017</b>	21000	0,02	0,33	0,13	0,10	<b>2017</b>	21000	0,07	0,37	0,19	0,10
	21311	0,01	0,81	0,12	0,23		21311	0,03	2,53	0,45	0,72
	10442	0,03	1,75	0,52	0,51		10442	0,09	2,63	1,20	0,89
	21041	0,09	0,53	0,23	0,14		21041	-	-	-	-
<b>2018</b>	21000	0,01	0,57	0,21	0,20	<b>2018</b>	21000	0,08	0,61	0,27	0,21
	21311	0,01	3,73	0,33	1,07		21311	0,01	3,73	0,41	1,07
	10442	0,01	3,38	0,88	0,99		10442	0,09	3,51	1,12	0,99
	21041	0,13	0,25	0,20	0,05		21041	-	-	-	-



Slika 16. Graf 50-tog percentila vrijednosti koncentracije ortofosfata. Vrijednosti su izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Granična vrijednost za dobro i vrlo dobro stanje za vodno tijelo HR-R\_3B (Baranjska Karašica i Murska Trnava) prikazane su na slici. Ostale granične vrijednosti nalaze se unutar ovog raspona, a radi jednostavnosti prikaza, nisu navedene na slici. One iznose, za vodno tijelo HR-R\_2B (Gaboška Vučica): 0,03 i 0,1, a za HR-R\_2A (Trnava kod Visoke Grede): 0,09 i 0,2.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjoj razini, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode s obzirom na sadržaj ortofosfata može se dobiti ista ocjena kakvoće vode promatranih vodnih tijela, odnosno stanje vode se može ocijeniti vrlo dobrim, dobrim i lošim (ovisno o lokaciji ali i godini).

Kao što je prikazano na Slici 16., sadržaj ortofosfata u Trnavi Murskoj na lokaciji kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan i Trnavi kod Visoke Grede prelazi graničnu vrijednost dobrog stanja, dok na ostalim ispitivanim lokacijama vrijednost promatranog parametra ostaje ispod granične vrijednosti dobrog stanja (u pojedinim slučajevima i vrlo dobrog stanja). Iznos 50-tog percentila za sadržaj ortofosfata u Trnavi Murskoj kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan 2013. godine nalazi se ispod granične vrijednosti dobrog stanja te se stanje ovog vodnog tijela moglo ocijeniti dobrim. Nakon toga, sadržaj ortofosfata stalno oscilira te tako 2014. godine raste iznad granične vrijednosti dobrog stanja (loše stanje),



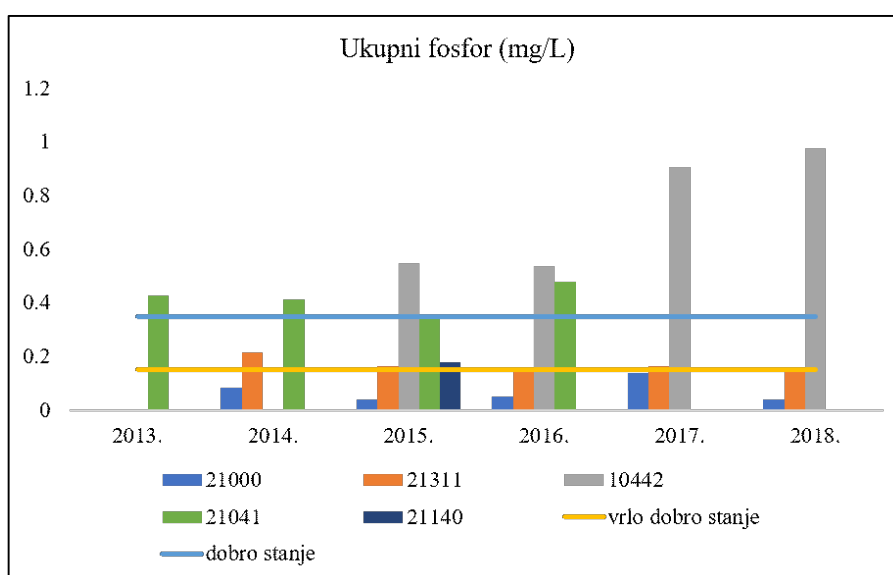
zatim 2015. godine ponovno pada (dobro stanje), dok 2016. godine opet naglo raste iznad granične vrijednosti dobrog stanja (loše stanje). Od 2017. godine iznos 50-tog percentila pada i taj pada nastavlja se u 2018.-toj godini pa se stanje ovog vodnog tijela (u obje godine) može ocijeniti dobrim. Na lokaciji uzvodno od Lateralnog kanala, iznos 50-tog percentila odgovara dobrom stanju.

Godišnja vrijednost 50-tog percentila za ortofosfate u Trnavi kod Visoke Grede u cjelokupnom promatranom periodu prelazi granice dobrog stanja što upućuje na loše stanje površinske vode obzirom na ovaj parametar. Granične vrijednosti razlikuju se od onih prikazanih na slici 16., a navedene su u nastavku naslova te slike.

Vrijednosti 50-tog percentila za sadržaj ortofosfata u Baranjskoj Karašici kroz promatrano vremensko razdoblje blago osciliraju prelazeći tako granične vrijednosti dobrog i vrlo dobrog stanja. Stanje 2014., 2015. i 2017. može se ocijeniti vrlo dobrim, a 2016. i 2018. dobrim.

Iznos 50-tog percentila za sadržaj ortofosfata u Gaboškoj Vučici 2014. godine upućuje na dobro stanje, a u preostalim godinama na vrlo dobro stanje. Bitno je napomenuti da su granične vrijednosti za ovaj parametar i ovo vodno tijelo drugačije od onih prikazanih na slici 16., a iste su napisane u nastavku naslova te slike.

Ortofosfatni oblici nastaju prirodnim procesima, ali glavni izvori pod utjecajem čovjeka uključuju: djelomično pročišćenu i neočišćenu kanalizaciju, otjecanje s poljoprivrednih površina i primjenu gnojiva. Vrlo niske koncentracije ortofosfata prisutne su u nezagađenim vodama [40].



Slika 17. Graf 50-tog percentila vrijednosti koncentracije ukupnog fosfora. Vrijednosti su izražene na godišnjem nivou za četiri mala vodna tijela (Baranjska Karašica, Gaboška Vučica, Trnave), za period 2013.-2018. godine. Granična vrijednost za dobro i vrlo dobro stanje za vodno tijelo HR-R\_3B (Baranjska Karašica i Murska Trnava) prikazane su na slici. Ostale granične vrijednosti nalaze se unutar ovog raspona, a radi jednostavnosti prikaza, nisu navedene na slici. One iznose, za vodno tijelo HR-R\_2B (Gaboška Vučica): 0,05 i 0,2, a za HR-R\_2A (Trnava kod Visoke Grede): 0,13 i 0,3.

Prema 50-tom percentilu koji se odnosi na sadržaj ukupnog fosfora, kakvoća površinske vode ovih vodnih tijela, ovisno o lokaciji i godini, i u ovom se slučaju može ocijeniti vrlo dobrom, dobrom i lošom. Ocjena ponovo ovisi o godini i lokaciji.

Kao što je prikazano na Slici 17., iznos utvrđenog 50-tog percentila u slučaju ukupnog fosfora u Trnavi Murskoj kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan i Trnavi kod Visoke Grede nalazi se iznad granične vrijednosti dobrog stanja, što ukazuje na loše stanje. U slučaju lokacije za Trnavu Mursku koja je smještena uzvodno od Lateralnog kanala, iznos 50-tog percentila ukazuje na dobro stanje. Međutim, kako je dostupna samo jedna vrijednost, ovu ocjenu treba promatrati s rezervom.

Iznos 50-tog percentila promatranog parametra u Baranjskoj Karašici kroz promatrano vremensko razdoblje nalazi se ispod granične vrijednosti vrlo dobrog stanja stoga se stanje ovog vodnog tijela ocijenuje vrlo dobrim. U slučaju Gaboške Vučice, stanje vodnog tijela obzirom na ovaj parametar je dobro, osim 2017. godine kada je utvrđeno loše stanje.

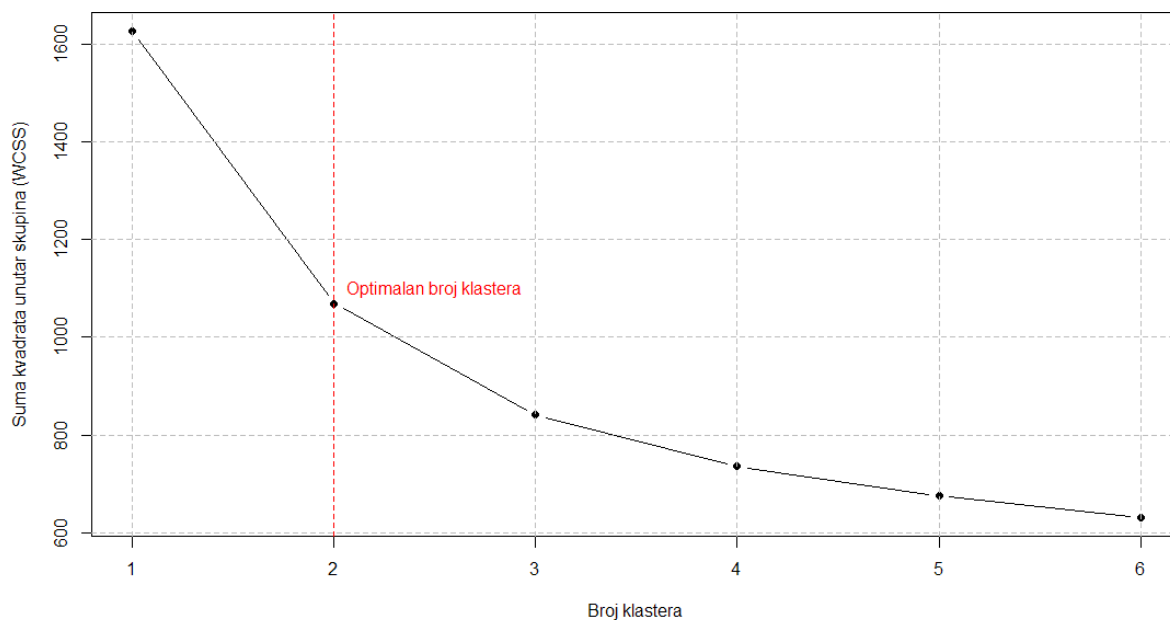
Fosfor je uobičajeni sastojak poljoprivrednih gnojiva, stajskog gnoja i organskog otpada u kanalizacijskim i industrijskim otpadnim vodama. To je bitan element za život biljaka, ali kada ga ima previše u vodi, može ubrzati eutrofizaciju rijeka i jezera [41].

## 4.2. Klaster analiza

Za ovu i iduću statističku analizu podataka i grafičko prikazivanje korišten je program otvorenog koda za statističku obradu i vizualizaciju podataka R, verzija 3.6.3 (R Development Core Team, 2019), koji predstavlja implementaciju S-programa (Ihaka i Gentleman, 1996) uz integrirano razvojno okruženje RStudio (2019) verzija 1.2.5033. Za analizu glavnih komponenata i grafičko prikazivanje korišteni su R paketi *factoextra* i *cluster* [42, 43].

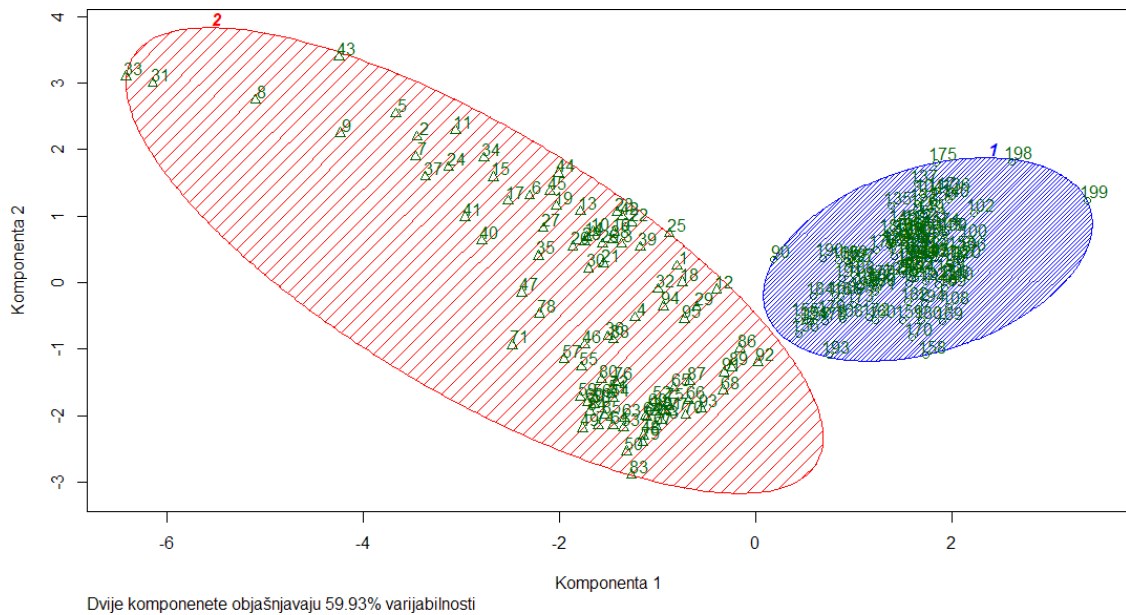
U svrhu klaster analize podatci su organizirani po mjernim postajama te je zanemaren utjecaj vremenskog uzorkovanja.

Za analizu korišten je nehijerarjski algoritam k-srednjih vrijednosti. Problem kod ove analize je određivanje optimalnog broja klastera. Postoji više matematičkih metoda, no u ovom radu korišten je WCSS (suma kvadrata unutar skupina – engl. *Within Cluster Sum of Squares*) graf. WCSS graf definiran je kao zbroj kvadratne udaljenosti između svakog člana klastera i njegovog centroida, a metoda je dobila ime po samom konačnom izgledu grafa tzv. „Elbow“ metoda. WCSS graf prikazuje odnos između podatkovnih točaka i zbroja klastera unutar klastera, a optimalan broj klastera je onaj kod kojih se WCSS počinje izravnavati (Slika 18.).



Slika 18. Odnos broja klastera i ukupne sume kvadrata unutar skupina (WCSS).

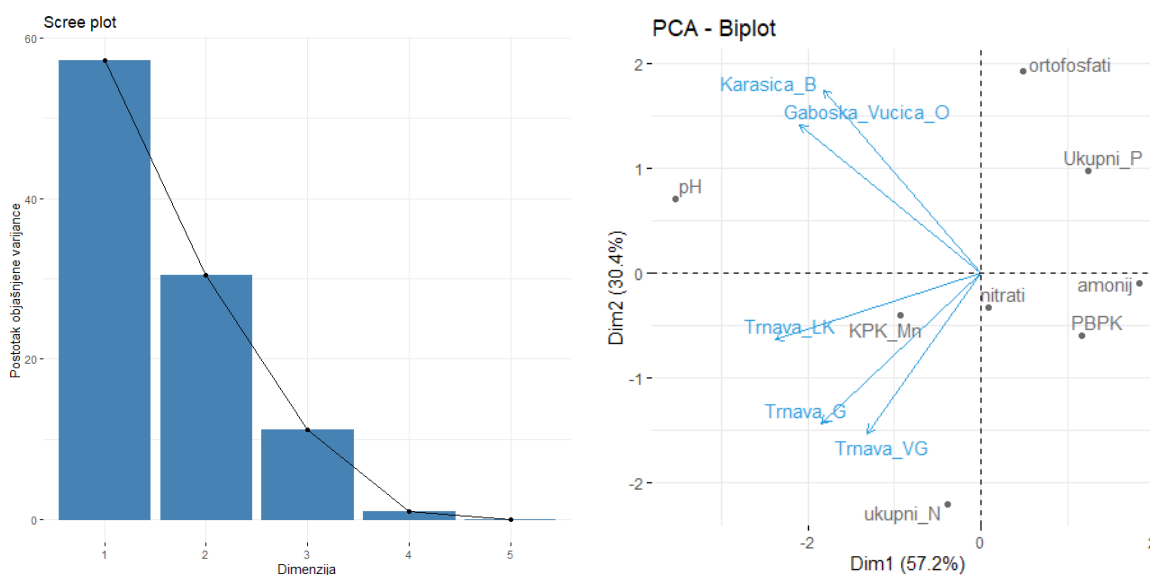
Na temelju izgleda WCSS grafa („Elbow“ metoda) optimalan broj klastera je 2. Nakon provedne analize (Slika 19.) vidljivo je da se podatci vrlo jasno grupiraju u dva klastera. Klaster 1 (crveno na Slici 19) čine točke uzorkovanja na svim lokacijama Trnave, dok se u drugom klasteru (plavo na Slici 19) nalaze sve točke mjerenja sa lokacija Baranjska Karašica i Gaboška Vučica.



Slika 19. Grupiranje klastera k-means algoritmom.

### 4.3. Analiza glavnih komponenata

Nakon provedne klaster analize u svrhu identificiranja varijabli koje najbolje opisuju pojedine lokacije, napravljena je analiza glavnih komponenata (Slika 20.). Analiza glavnih komponenata napravljena je za 2014., 2015., 2016., 2017. i 2018. godinu, iako je potpun set podataka bio dostupan samo za 2015. godinu.



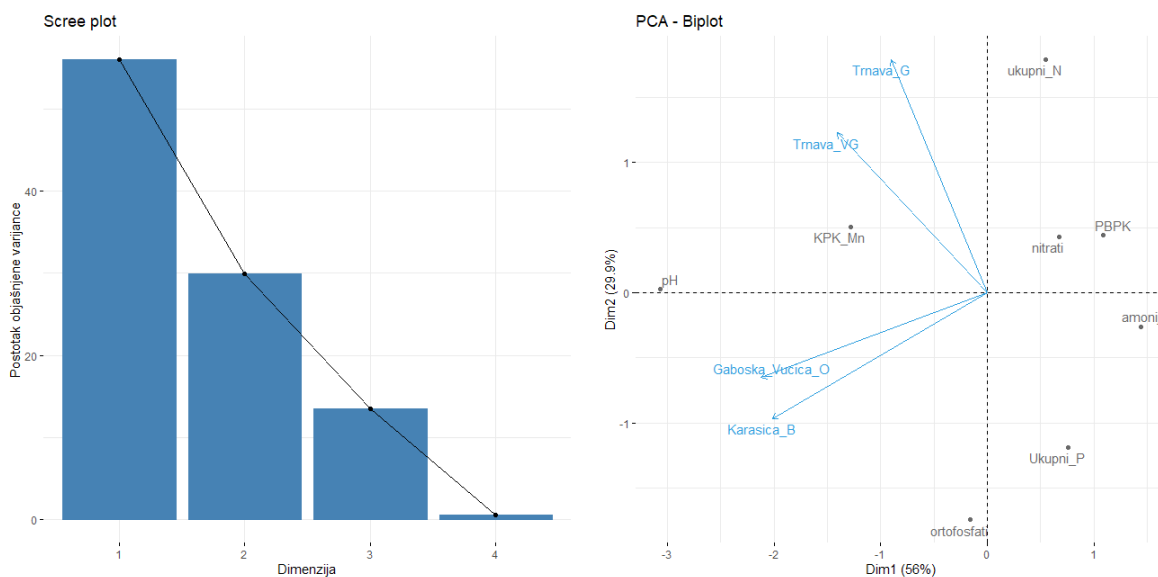
Slika 20. Postotak objašnjene varijance po principalnim osima i PCA –biplot za 2015. godinu.

Općenito, iz grafičkih prikaza PCA analize za sve godine vidljivo je da prve dvije osi objašnjavaju više od 90 % varijabilnosti. Lokacije se grupiraju vrlo logično, pri čemu su sve lokacije na Trnavi slične, a zajedno različite od Gaboške Vučice i Karašice (Slike 20.-23.). U 2015. godini, za koju je bio dostupan cjelokupni set podataka, pokazuje da za prvu principalnu os pH objašnjava čak 54,46 % varijabilnosti u podacima, dok je drugi po važnosti amonijak s 14,72 % objašnjene varijabilnosti. Najveći doprinos varijabilnosti na drugoj principalnoj osi ima ukupni dušik s 39,85 % objašnjene varijabilnosti.

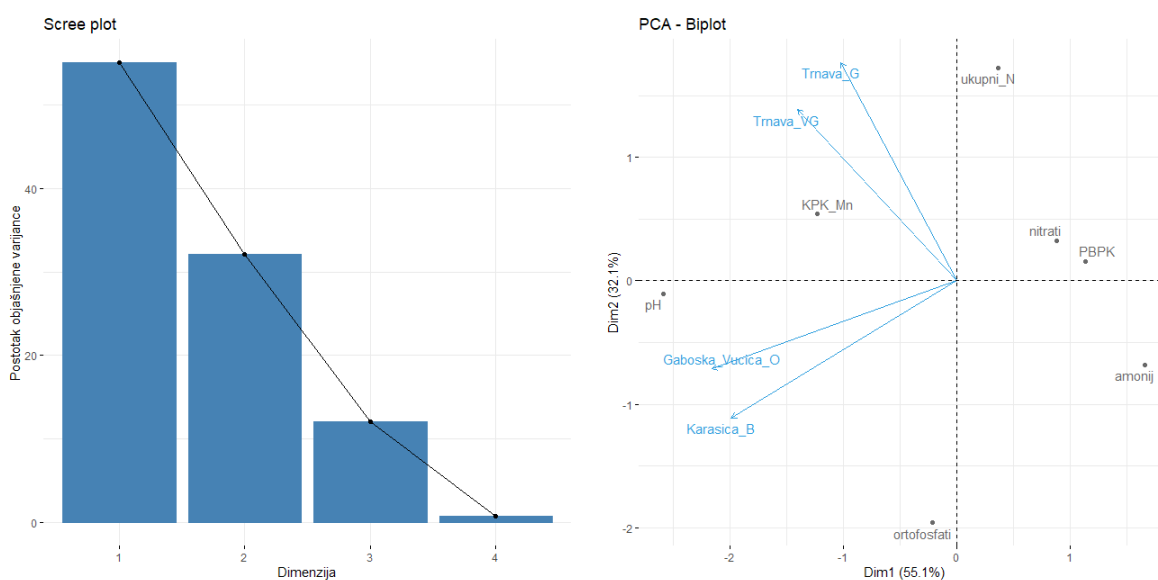
Na PCA-biplotu opet se jasno razlikuju dvije grupe podataka: Trnava (sve lokacije) na jednoj strani te Baranjska Karašica i Gaboška Vučica na drugoj strani. Glavna varijabla koja razlikuje ove dvije skupine je koncentracija ukupnog dušika. Općenito, Trnava je karakterizirana znatno većim koncentracijama ukupnog dušika u odnosu na Baranjsku karašicu i Gabošku Vučicu – u prosjeku koncentracije su čak 156 puta veće. Baranjska

Karašica i Gaboška Vučica karakterizirane su znatno većim koncentracijama ortofosfata (26 puta veće u prosjeku) i ukupnog dušika (6,6 puta veće) u odnosu na lokacije na Trnavi.

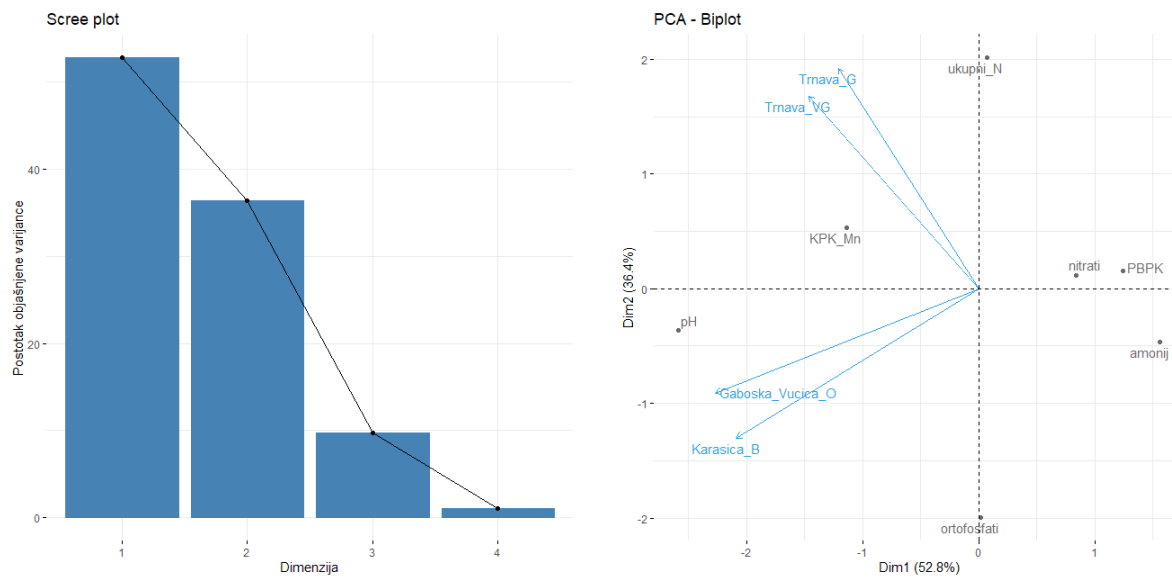
U svim ostalim godinama rezultat je gotovo identičan (Slika 20.-23.), no kako za pojedine lokacije nisu bila dostupna sva mjerenja ona nisu uzeta u obzir tijekom analize te grafički prikazi izgledaju drugačije.



Slika 21. Postotak objašnjene varijance po principalnim osima i PCA-biplot za 2016.



Slika 22. Postotak objašnjene varijance po principalnim osima i PCA-biplot za 2017. godinu.



Slika 23. Postotak objašnjene varijance po principalnim osima i PCA –biplot za 2018. godinu.

## 5. ZAKLJUČAK

U okviru analize osnovnih fizikalno-kemijskih parametara kakvoće površinske vode manjih vodnih tijela Baranjske Karašice na lokaciji Batina (21000), Gaboške Vučice na lokaciji Ostrovo (21311), Trnave kod Visoke Grede (10442), Trnave Murske kod mosta na cesti Čakovec – GP Goričan (21041) i uzvodno od Lateralnog kanala (21140) utvrđenih za razdoblje od 2013. do 2018. godine (Hrvatske vode) i usporedbom izračunatih godišnjih vrijednosti 50-tog percentila sa zakonskom legislativom izvodimo slijedeće zaključke:

- pH vrijednost – kroz promatrano vremensko razdoblje pH vrijednost ispitivanih vodnih tijela nalazi se unutar graničnih vrijednosti dobrog i vrlo dobrog stanja (ovisno o lokaciji, odnosno vodnom tijelu, i godini); 2018. godine se stanje vode u svim ovim vodnim tijelima može ocijeniti kao vrlo dobro;
- $BPK_5$  – kroz promatrano vremensko razdoblje stanje ovih vodnih tijela se obzirom na  $BPK_5$  vrijednost može se ocijeniti dobro i vrlo dobro (ovisno o godini i lokaciji); tako je 2018. godine stanje Baranjske Karašice, Gaboške Vučice i Murske Trnave dobro, a Trnava kod Visoke Grede ima ocjenu vrlo dobrog stanja;
- $KPK-Mn$  – kroz promatrano vremensko razdoblje kakvoća vode s obzirom na  $KPK-Mn$  vrijednost može se ocijeniti vrlo dobrom, dobrom i lošom (ovisno o godini i lokaciji); pa je 2018. godine stanje Baranjske Karašice, Gaboške Vučice i Murske Trnave dobro, ali je stanje Trnave kod Visoke Grede loše;
- amonij – kroz promatrano vremensko razdoblje kakvoća vode s obzirom na sadržaj amonija može se ocijeniti vrlo dobrom, dobrom i lošom (ovisno o godini i lokaciji); pa se 2018. godine stanje samo u Baranjskoj Karašici može ocijeniti vrlo dobrim, u Gaboškoj Vučici dobrim, a u slučaju Trnave kod Visoke Grede i Murske Trnave lošim;
- nitrati – kroz promatrano vremensko razdoblje kakvoća vode s obzirom na sadržaj nitrata može se ocijeniti vrlo dobrom, dobrom i lošom (ovisno o godini i lokaciji); tako je stanje Gaboške Vučice i Trnave kod Visoke Grede 2018. godine vrlo dobro, Baranjske Karašice dobro, a Trnave Murske loše;
- ukupni dušik – kroz promatrano vremensko razdoblje kakvoća vode s obzirom na sadržaj ukupnog dušika može se ocijeniti vrlo dobrim, dobrim i lošim (ovisno o



godini i lokaciji); 2018. godine je stanje Baranjske Karašice i Gaboške Vučice dobro, a Murske Trnave i Trnave kod Visoke Grede je loše;

- ortofosfati – kroz promatrano vremensko razdoblje kakvoća vode s obzirom na sadržaj ortofosfata može se ocijeniti vrlo dobrom, dobrom i lošom (ovisno o godini i lokaciji); samo je stanje Gaboške Vučice 2018. godine bilo vrlo dobro, stanje Murske Trnave i Baranjske Karašice je bilo dobro, dok je stanje Trnave kod Visoke Grede bilo loše;
- ukupni fosfor – kroz promatrano vremensko razdoblje kakvoća vode s obzirom na sadržaj ukupnog fosfora može se ocijeniti vrlo dobrom, dobrom i lošom (ovisno o godini i lokaciji); 2018. godine je stanje Baranjske Karašice bilo vrlo dobro, Gaboške Vučice dobro, a Trnave Murske i Trnave kod Visoke Grede loše;
- sumarno, gledano u zadnjoj godini prikazanoj u ovom radu, stanje kakvoće površinske vode Baranjske Karašice i Gaboške Vučice uglavnom je dobro (za pojedine parametre i vrlo dobro), stanje kakvoće površinske vode Murske Trnave je loše (za pojedine parametre dobro) kao i Trnave kod Visoke Grede (iako su pojedini parametri dobri, pa čak i vrlo dobri).

## 6. LITERATURNI VIRELI

- [1] [https://www.hdki.hr/images/50012542/Reaktor\\_ideja\\_3\\_4\\_2019.pdf](https://www.hdki.hr/images/50012542/Reaktor_ideja_3_4_2019.pdf) (13. 9. 2021.)
- [2] D. Mayer, Voda od nastanka do upotrebe, Prosvjeta, Zagreb, 2004.
- [3] Š. Ivoš, *MLJEAU*, 3 (1953), 261-263.
- [4] <https://www.voda.hr/en/node/379> (24. 8. 2021.)
- [5] <https://www.eea.europa.eu/hr/signals/signali-2020/articles/osiguravanje-cistih-voda-za-ljude> (20.8. 2021.)
- [6] F. Kovačević, Hrvatske vode i sigurnost, Defimi, Zagreb, 1998.
- [7] <https://vdocuments.site/documents/izvori-oneciscivaca-voda.html> (29. 7. 2021.)
- [8] Strategija upravljanja vodama, Hrvatske vode, Zagreb, 2009.
- [9] V. Grizelj Šimić, Hrvatske vode, Zagreb, 2016.
- [10] S. Tedeschi, Zaštita voda, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 1997.
- [11] Uredba o standardu kakvoće voda (NN 73/2013, 151/2014, 78/2015, 61/2016, 40/18, 66/19).
- [12] Zakon o vodama (NN 153/09, 130/11, 56/13, 14/14, 46/18, 66/19).
- [13] Uredba o klasifikaciji voda (NN 77/98, 137/08).
- [14] Okvirna direktiva Europske unije o vodama (Direktiva 2000/60/EC).
- [15] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13).
- [16] <https://www.google.com/maps/place/Batina/@45.8416191,18.8524954,15z/data=!4m5!3m4!1s0x475cd3167006b42b:0x2600ad5153374112!8m2!3d45.8416463!4d18.8456514> (17. 9. 2021.)
- [17] <https://mapio.net/pic/p-21521760/> (3. 8. 2021.)
- [18] <http://www.obz.hr/hr/pdf/zastitaokolisa/Osnova%20obiljezja.pdf> (3. 8. 2021.)
- [19] <http://www.obz.hr/index.php/stanovnistvo> (3.8.2021.)
- [20] <https://proleksis.lzmk.hr/57833/> (9. 9. 2021.)
- [21] <http://www.vusz.hr/info/osnovni-podaci> (3.8.2021.)
- [22] <https://www.google.com/maps/place/Vuka/@45.3525068,18.9700238,8813m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x475c8f8e86753d6f:0xb1f7df27c563de21!8m2!3d45.3524926!4d19.0050428> (17. 9. 2021.)
- [23] <https://ford-wallpapers-pictures.blogspot.com/2019/07/vukovarsko-srijemska-zupanija-karta.html> (9. 9. 2021.)
- [24] <https://www.bpz.hr/op%C4%87i-podaci/polo%C5%BEaj> (3. 8. 2021.)

- [25] [https://mingor.gov.hr/UserDocsImages//UPRAVA-ZA-PROCJENU-UTJECAJA-NA-OKOLIS-ODRZIVO-GOSPODARENJE-OTPADOM/Opuo//14\\_11\\_2019\\_Elaborat\\_Izmjena\\_sustava\\_odvodnje\\_Nova\\_Gradiska.pdf](https://mingor.gov.hr/UserDocsImages//UPRAVA-ZA-PROCJENU-UTJECAJA-NA-OKOLIS-ODRZIVO-GOSPODARENJE-OTPADOM/Opuo//14_11_2019_Elaborat_Izmjena_sustava_odvodnje_Nova_Gradiska.pdf) (3. 8. 2021.)
- [26] <https://sites.google.com/site/hrvatskiogradovimm/home/brodsko-posavska> (9. 9. 2021.)
- [27] [https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/UPRAVA-ZA-PROCJENU-UTJECAJA-NA-OKOLIS-ODRZIVO-GOSPODARENJE-OTPADOM/Opuo/09\\_08\\_2019\\_Elaborat\\_EZ-1\\_Cakovec.pdf](https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/UPRAVA-ZA-PROCJENU-UTJECAJA-NA-OKOLIS-ODRZIVO-GOSPODARENJE-OTPADOM/Opuo/09_08_2019_Elaborat_EZ-1_Cakovec.pdf) (9. 9. 2021.)
- [28] <https://medjimurska-zupanija.hr/> (9. 9. 2021)
- [29] [http://www.redea.hr/wpcontent/uploads/2015/07/SPUO\\_RS\\_Medjimurska\\_20171128.pdf](http://www.redea.hr/wpcontent/uploads/2015/07/SPUO_RS_Medjimurska_20171128.pdf) (9. 9. 2021)
- [30] <https://www.wikiwand.com/hr/Gori%C4%8Dan> (9. 9. 2021.)
- [31] <https://medjimurjepress.net/politika-i-drustvo/izbori/izbor-za-nacelnike-opcina-u-medimurju/> (9. 9. 2021)
- [32] I.T. Jolliffe, J. Cadima, *Phil. Trans. R. Soc.*, 374 (2016), 20150202.
- [33] J.R. Kettenring, *J Classif*, 23 (2006), 3-30.
- [34] [https://www.voda.hr/sites/default/files/plan\\_upravljanja\\_vodnim\\_podrucjima\\_2016.\\_-\\_2021.pdf](https://www.voda.hr/sites/default/files/plan_upravljanja_vodnim_podrucjima_2016._-_2021.pdf) (21.9.2021.)
- [35] <https://www.hach.com/parameters/biochemical-oxygen-demand> (21.9.2016.)
- [36] <https://www.hach.com/parameters/chemical-oxygen-demand> (21. 9. 2021.)
- [37] [https://www.waterboards.ca.gov/water\\_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3310en.pdf](https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3310en.pdf) (21. 9. 2021.)
- [38] <https://www.cdc.gov/healthywater/drinking/private/wells/disease/nitrate.html> (22. 9. 2021.)
- [39] <https://www.epa.gov/nutrientpollution/sources-and-solutions> (22. 9. 2021.)
- [40] <https://www.water-research.net/index.php/phosphate-in-water> (22. 9. 2021.)
- [41] [https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/phosphorus-and-water?qt-science\\_center\\_objects=0#qt-science\\_center\\_objects](https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/phosphorus-and-water?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects) (22. 9. 2021.)
- [42] A. Kassambara, F. Mundt, factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses. R package version 1.0.7. <https://CRAN.R-project.org/package=factoextra> (2020)
- [43] M. Maechler, P. Rousseeuw, A. Struyf, M. Hubert, K. Hornik, cluster: Cluster Analysis Basics and Extensions. R package version 2.1.0. (2019)

## 7. ŽIVOTOPIS

<b>Osobni podaci</b>	
Ime i prezime	<b>Ines Pintarić</b>
Datum i mjesto rođenja	3. 7. 1996., Koprivnica
Adresa	Čarda 45a
e-mail	<a href="mailto:ines.pintaric16@gmail.com">ines.pintaric16@gmail.com</a>
<b>Obrazovanje</b>	
2019.-2021.	<b>Diplomski sveučilišni studij kemije; istraživački smjer</b>  Sveučilište Josip Juraj Strossmayer u Osijeku, Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek
2016.-2019.	<b>Preddiplomski sveučilišni studij kemije</b>  Sveučilište Josip Juraj Strossmayer u Osijeku, Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek  Završni rad: Ispitivanje odzivnih karakteristika senzora s funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama na anionske tenzide  Mentor: doc.dr.sc. Mirela Samardžić
2011.-2015.	<b>Srednja škola Koprivnica (Farmaceutski tehničar)</b>
<b>Osobne vještine</b>	
Materinski jezik	Hrvatski jezik
Strani jezici	Engleski jezik – aktivno u govoru i pismu
Računalne vještine	MS Office sustav, služenje internetom i mailom

Vozačka dozvola	B kategorija
-----------------	--------------

## 8. PRILOG

### 8.1. Popis kratica

BOD	engl. <i>Biochemical Oxygen Demand</i>
BPK	biokemijska potrošnja kisika
BPK5	biokemijska potrošnja kisika nakon 5 dana
COD	engl. <i>Chemical Oxygen Demand</i>
DDT	diklorodifeniltrikloroetan
KPK	kemijska potrošnja kiska
KPK-Mn	kemijska potrošnja kiska izražena preko potrošnje kalijevod permanganata
max.	maksimum
min.	minimum
mg/L	miligram po litri
NH <sub>3</sub>	amonij
NN	Narodne novine
ortoP	ortofosfati
pH	mjera kiselosti otopine
st.dev.	standardna devijacija
sr.vr.	srednja vrijednost
ukupni N	ukupni dušik
ukupni P	ukupni fosfora