

Praćenje odabranih parametara kakvoće površinske vode Karašice i Vučice

Penić, Petra

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:182:265133>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-29**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Petra Penić

**PRAĆENJE ODABRANIH PARAMETARA KAKVOĆE
POVRŠINSKE VODE KARAŠICE I VUČICE**

Diplomski rad

Osijek, 2021.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Petra Penić

**PRAĆENJE ODABRANIH PARAMETARA KAKVOĆE
POVRŠINSKE VODE KARAŠICE I VUČICE**

Diplomski rad

Mentor: doc. dr. sc. Ana Amić

Komentor: izv. prof. dr. sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, 2021.

Zahvale

Ponajprije zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ani Amić na razumijevanju, trudu, pomoći i vodstvu prilikom izrade ovog diplomskog rada. Stvorili ste ugodnu i prijateljsku atmosferu koja me je dodatno motivirala i usjepšala završetak studija. Izvrsna ste mentorica.

Zahvaljujem i komentorici izv. prof. dr. sc. Vlatki Gvozdić na savjetima i svesrđnoj pomoći oko statističke obrade podataka i neparametrijskih testova.

Hvala svim prijateljima koji su mi učinili ovaj studentski život zabavnijim i bili uz mene tijekom cijelog studiranja.

Najveće HVALA tati, mami i sestri. Hvala na bezuvjetnoj ljubavi, podršci i strpljenju. Hvala što ste vjerovali u mene kada ni sama nisam. Znam da ponekad nije bilo lako, ali uvijek ste bili tu za mene. Završili smo i ovo studentsko razdoblje, a sada idemo u nove pobjede.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**Odjel za kemiju****Diplomski studij kemije****Znanstveno područje: Prirodne znanosti****Znanstveno polje: Kemija****PRAĆENJE ODABRANIH PARAMETARA KAKVOĆE POVRŠINSKE VODE****KARAŠICE I VUČICE****Petra Penić****Rad je izrađen na:** Odjelu za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**Mentor:** doc. dr. sc. Ana Amić**Komentor:** izv. prof. dr. sc. Vlatka Gvozdić**Sažetak**

Sliv Karašice i Vučice smješten je u Slavonskoj podravini koje je izloženo različitim izvorima zagađenja. Cilj ovog rada bio je analizirati kakvoću površinske vode rijeka Karašice i Vučice na temelju izmjerениh odabranih fizikalno-kemijskih parametara i važećih zakonskih regulativa i propisa. Naglasak je stavljen na zadnjih sedam godina, ali se statistička obrada odabranih parametara odnosi i na duži period. Uzorci su prikupljeni najčešće u mjesecnim intervalima, na lokacijama Petrijevci i Marijančaci na Vučici, a na rijeci Karašici na lokacijama cesta Crnac Krčenik, nizvodno od Valpova i Črnkovci. Od fizikalno-kemijskih parametara promatrani su pH, biokemijska potrošnja kisika (BPK₅), kemijska potrošnja kisika (KPK), spojevi dušika i fosfora. Dobiveni rezultati upućuju na lošu do vrlo dobru kakvoću vode ovisno o parametru i godini. Potrebno je nastaviti kontinuirano praćenje kakvoće površinske vode sliva Karašice i Vučice kako bi se pratilo stanje vode i primjena mjera zaštite voda od daljnog zagađenja. Da bi se dobio bolji uvid u stanje vode, u ispitivanje je potrebno uključiti i ostale parametre kojima se može procijeniti kakvoća vode.

Diplomski rad obuhvaća: 88 stranica, 104 slike, 5 tablica, 47 literaturnih navoda i 1 prilog**Jezik izvornika:** hrvatski**Ključne riječi:** fosfati / kakvoća vode / Karašica / nitrati / pH / statistička obrada / Vučica**Rad prihvaćen:** 23. 7. 2021.**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. doc. dr. sc. Olivera Galović, predsjednica

2. doc. dr. sc. Ana Amić, mentorica i članica

3. izv. prof. dr. sc. Vlatka Gvozdić, komentorica i članica

4. doc. dr. sc. Brunislav Matasović, zamjena člana

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

BASIC DOCUMENTATION CARD**Diploma Thesis****Josip Juraj Strossmayer University of Osijek****Department of Chemistry****Graduate Study of Chemistry****Scientific Area: Natural Sciences****Field: Chemistry****MONITORING OF SELECTED WATER QUALITY PARAMETERS OF
KARAŠICA AND VUČICA SURFACE WATER****Petra Penić****Thesis completed at:** Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**Supervisor:** Assist. Prof. Ana Amić, PhD**Cosupervisor:** Assoc. Prof. Vlatka Gvozdić, PhD**Abstract**

Karašica and Vučica catchment area is located in the Slavonian Podravina, which is exposed to various sources of pollution. Hence, the aim of this thesis was to give an overview and assessment of water quality of Karašica and Vučica River based on the analysis of selected water physico-chemical parameters according to the national regulations and laws. The main focus was on the last seven years, but statistical analysis included a longer period. Water samples were collected usually on a monthly basis, on the Vučica River at Petrijevci and Marijančaci location, and on the Karašica River at road Crnac Krčenik, downstream from Valpovo and Črnkovci location. pH value, biochemical oxygen demand (BOD_5), chemical oxygen demand (COD-Mn), nitrogen and phosphorus compounds were analyzed. The obtained results indicate bad to very good water quality depending on the observed parameter and year. Continuous monitoring of water quality is necessary in order to insure adequate implementation of measures for water quality protection. For a better insight regarding water quality, other parameters that could indicate the condition of a water body should also be included in the study.

Thesis includes: 88 pages, 104 figures, 5 tables, 47 references, 1 appendix**Original in:** croatian**Keywords:** Karašica / nitrates / pH / phosphates / statistical analysis / Vučica / water quality**Thesis accepted:** 23. 7. 2021.**Reviewers:**

1. Assist. Prof. Olivera Galović, PhD, chair
2. Assist. Prof. Ana Amić, PhD, supervisor and member
3. Assoc. Prof. Vlatka Gvozdić, PhD, cosupervisor and member
4. Assist. Prof. Brunislav Matasović, 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. Slivno područje Karačica-Vučica	2
2.1.1. Karakteristike slivnog područja Karašica-Vučica	4
2.2. Sažeti pregled zakona i propisa te fizikalno-kemijskih parametara kakvoće vode	5
3. MATERIJALI I METODE	9
3.1. Područje istraživanja	9
3.1.1. Uzorkovanje površinske vode	12
3.1.2. Analiza uzoraka	13
3.2. Obrada podataka	13
4. REZULTATI I RASPRAVA	17
4.1. Pokazatelji ekološkog stanja vode rijeka Karašice i Vučice	19
4.1.1. Prikaz fizikalno-kemijskih parametara zasebno za svaki tok	39
4.1.2. Usporedba fizikalno-kemijskih parametara između toka Karašice i Vučice	51
4.2. Test predznaka (engl. <i>Sign test</i>)	55
4.3. Friedman ANOVA i Kendallov koeficijent korelacije	59
4.4. Kruskal-Wallis ANOVA i medijan test	62
4.5. Mann-Whitney U test	78
5. ZAKLJUČAK	82
6. LITERATURNA VRELA	84
7. DODACI	87
7.1. Životopis	87

1. UVOD

Voda je jedan od najvažnijih sastojaka ekosustava. Zbog povećane ljudske populacije, industrijalizacije te upotrebe gnojiva u poljoprivredi, voda je često zagađena različitim štetnim kontaminantima [1]. Industrijski razvoj rezultira stvaranjem industrijskih otpadnih voda, koje često sadrže prekomjerne količine teških metala kao što su olovo, krom, željezo i teški metali. Visoke razine tih ali i ostalih onečišćujućih tvari, kao što su organske tvari, u riječnim vodama uzrokuju povećanje biološke potrošnje kisika (BPK_5), kemijske potrošnje kisika (KPK), ukupnih otopljenih tvari i ukupnih suspendiranih tvari. Oni čine vodu neprikladnom za piće, navodnjavanje ili za bilo koju drugu uporabu [2]. Stoga je potrebno kvalitetu vode provjeravati u redovitim vremenskim intervalima.

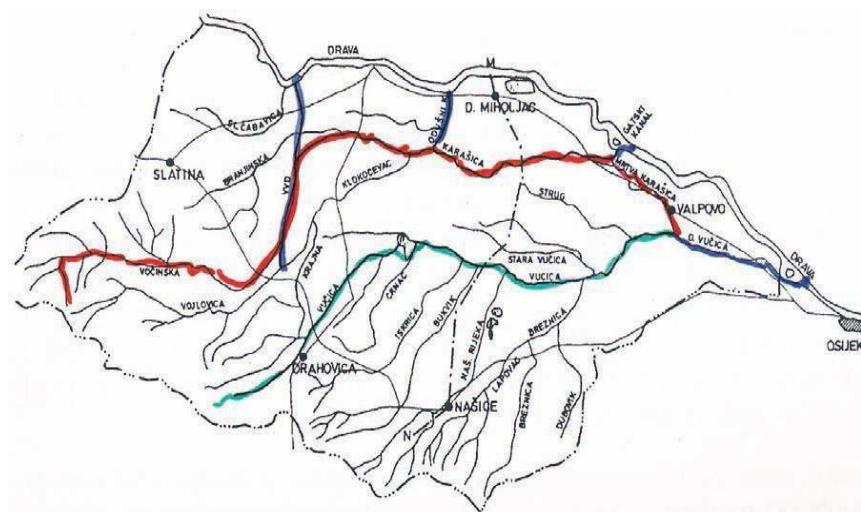
Praćenjem različitih pokazatelja kakvoće vode, kao što su fizikalno-kemijski parametri, režim kisika, koncentracija hranjivih tvari i biološki parametri, može se utvrditi kakvoća vode, a time i mogućnost primjene vode u različite svrhe. Glavni cilj ovog rada je analizirati odabrane pokazatelje kakvoće površinske vode rijeka Karašice i Vučice kako bi se dobila slika o zagađenju površinske vode ovog sliva.

Sliv Karašice i Vučice je mali sliv smješten u Slavonskoj podravini, na području od Papuka i Krndije na jugu, do Drave na sjeveru i od Petrijevaca na istoku do Slatine i Voćina na zapadu. Pripada slivovima Drave i Dunava i može se podijeliti u dva osnovna toka – tok Vučice, koji skuplja vodu s Krndije, i tok Karašice, koji sakuplja vodu iz Papuka i nizinskog područja [3]. U radu su analizirani podaci uzorkovani na dvije mjerne postaje na Vučici (Petrijevci i Marijančaci) i tri mjerne postaje na Karašici (cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova). Dobiveni podaci obrađeni su statističkim metodama (deskriptivna statistička obrada, *Sign* test, Friedman ANOVA i Kendallov koeficijent korelacije, Mann Whitney U test, Kruskal-Wallis ANOVA i medijan test), prikazani u obliku tablica i grafova i usporedeni sa zakonskim normama kako bi se utvrdila i usporedila kakvoća površinske vode na svakoj lokaciji ovog sliva. Cilj rada bio je i utvrditi postoji li korelacija između odabranih parametara i opterećenje okoliša tim parametrima, utvrditi kakvoću površinske vode u pojedinoj godini te uvrđiti postoji li povezanost između određene godine i nekog od proučavanih parametara.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Slivno područje Karašica-Vučica

Kao što je prethodno spomenuto, mali sliv Karašice i Vučice nalazi se u Slavonskoj podravini, na sjeveru Slavonije, odnosno na području općina Osijek, Donji Miholjac, Našice, Orahovica, Podravska Slatina i Valpovo (**Slika 1.**). Površina koju obuhvaća sliv iznosi 2357 km² od čega je u Osječko-baranjskoj županiji 1163,4 km², u Virovitičko-podravskoj 930,6 km², a u Požeško-slavonskoj samo 21,2 km² [4].



Slika 1. Skica sliva Karašice i Vučice [4].

Legenda: Karašica (crveno), Vučica (zeleno) i zajednički tok, kanal Vojlovica-Voćinka-Drava, spojni kanal Karašica-Drava i Gatski kanal (plavo)

Karašica i Vučica izviru na sjevernim obroncima Papuka, čine donji dio toka Drave s kojom teku gotovo paralelno prije zajedničkog utoka u Dravu kod Petrijevaca (**Slika 2.**). Karašica je duža, izvire na zapadnoj strani Papuka i teče bliže Dravi. Vučicu čine potoci koji izviru sa srednje i istočne strane Papuka i Krndije, a zbog povećanja površine sliva (Gatski kanal koji je napravljen 1881.) Vučica u svom donjem toku ima više vode [4].



Slika 2. Ušće zajedničkog toka Karašice i Vučice u Dravu [4].

Sliv je smješten dijelom u nizinskom i dijelom u brdskom području, koje je ispresjecano brojnim prirodnim potocima i umjetnim kanalima [4, 5]. Radi se o području Panonske nizine koja je nastala tektonskim ulegnućem u tercijaru a sastoji se od aluvijalnih i diluvijalnih ravnica. Nizinski dio sliva nastao je erozijom tla i plavljenjem. Tla u nizinskom dijelu sliva uglavnom su ilovasta i glinasta, dok su od ušća Drave prema zapadu tla smeđa, lesivirana i hidromorfna [6].

Ukupna površina sliva iznosi $2352,63 \text{ km}^2$, od toga su na $1419,87 \text{ km}^2$ poljoprivredna zemljišta (oranice čine $1222,13 \text{ km}^2$), a ostalo su šume, ribnjaci i dr. Od 1990. godine ovom slivu pripada i Čađavica Slatinska, budući da je ta rječica često u prošlosti plavila ovo područje. U slivu je izgrađeno i više od 4000 km kanala, nasipa, mostova, betonskih propusta i drugih hidrotehničkih struktura [4].

Karašica (**Slika 3.**) je duga 91 km (prema nekim izvorima 93 km) s površinom porječja oko 936 km^2 [4]. Pripada crnomorskom slivu i nije plovna, ima nivalno-pluvijalni režim s najvišim vodostajem u kasno proljeće i u jesen, a njena najveća pritoka je Vučica [5]. Važno je napomenuti da se u Baranji nalazi još jedna rijeka Karašica, duga 81 km (u Republici Hrvatskoj (RH) samo $30,46 \text{ km}$) koja izvire u Mađarskoj, a utječe u Dunav pokraj Batine [4].



Slika 3. Rijeka Karašica prije mosta u Črnkovicima [4].

Vučica je kroz povijest imala važnu ulogu, npr. pokretala je električnu centralu i valjaonicu bakrenih limova. Na njenim obalama bilo je nebrojeno mnogo mlinova kao i na kanalima koji se ulijevaju u samu rijeku. Današnja Vučica je usmjeren vodotok ozidan kamenim obalama (**Slika 4.**), a uz vodotok izgrađena je brana čime se riješio problem poplava u području Orahovice. Ipak opasnost od poplave postoji u Doljanima i „Vučinić kraju“ gdje se rijeka prilikom obilnih padalina može izliti [7].



Slika 4. Rijeka Vučica u Orahovici [7].

2.1.1. Karakteristike slivnog područja Karašica-Vučica

Biljni pokrov slivnog područja se sastoji od oranica i pašnjaka, voćnjaka i vinograda te livada i bjelogoričnih šuma. Tla su uglavnom ilovasta i glinasta, pa je nizinsko područje

bogato podzemnom vodom. Ovakva tla imaju slabe procjedne karakteristike, tako da padaline često stvaraju višak vode u tlu i nastane prevlaženje tla [3]. Najzastupljenije jedinice tla su automorfna tla (brdska regija), hidromeliorirana tla (nizina Drave), pseudoglej zaravni (terase) te hipoglejna i amfiglejna tla (riječne doline i potoci) [8].

Klima ovog područja je tipična kontinentalna, zime su hladne i relativno duge a ljeta su topla pa čak i vruća. Srednje siječanske temperature kreću se između -3 i 2 °C, a srpanjske između 20 i 25 °C. Vjetrovi su uglavnom sjeverozapadni a rjeđe zapadni. Oborine nisu jednolikoraspoređene po području i mijenjaju se od istoka prema zapadu, a prosjek za ovo područje iznosi oko 720 mm godišnje. Mjesečni maksimumi oborina javljaju se u lipnju i listopadu, a minimumi u veljači i studenom [3, 9].

Osnovna gospodarska djelatnost ovog područja je poljoprivreda, a u brdskom dijelu sliva šumarstvo. Razvijeno je ratarstvo, stočarstvo i ribarstvo te prehrambena industrija. U Našicama je cementara, u Belišću ambalažna industrija (papir i karton) te u Slatini drvna industrija. Na području sliva nalazi se naftno-plinsko polje Beničanci [8], dok se u Črnkovcima nalazila kudeljara koja sada više ne radi [4].

2.2. Sažeti pregled zakona i propisa te fizikalno-kemijskih parametara kakvoće vode

Stanje vodnih tijela na području RH definirano je putem nekoliko zakona i propisa. Glavni od njih navedeni su u nastavku rada. Uzorkovanjem i analizom uzoraka vode u RH bave se laboratoriji koji su dobili ovlaštenje Ministarstva nadležnog za vodno gospodarstvo, a koji udovoljavaju *Pravilniku o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda* (NN 03/20) [10]. Nadzor nad stanjem voda provodi se kontinuiranim monitoringom, koji provode Hrvatske vode. Na temelju rezultata monitoringa donosi se ocjena stanja pojedinog vodnog tijela te se ono svrstava u odgovarajuću kategoriju.

Zakonom o vodama (NN 153/09, 130/11, 56/13, 14/14, 46/18, 66/19) uređuju se pravni status voda, vodnih građevina i vodnoga dobra, upravljanje količinom i kakvoćom voda, zaštita od štetnog učinka voda sustavima navodnjavanja i odvodnje, posebne djelatnosti za korištenje voda, institucionalni ustroj vezan za vodno dobro i vode. Odredbe *Zakona* odnose se na površinske i podzemne vode, uključujući i priobalne vode [11].

Uredbom o klasifikaciji voda (NN 77/98, 137/08) određuju se kategorije voda koje zadovoljavaju uvjete kakvoće voda u vidu ekološke funkcije, korištenja vode za potrebne namjene i odnose se na sve podzemne i površinske vode (vodotoci, prirodna jezera, akumulacije i drugo). Klasifikacijom voda ocjenjuje se kakvoća voda i svrstavanje u vrste

na temelju dopuštenih graničnih vrijednosti pojedinih pokazatelja, koji obilježavaju izvore i uzročnike onečišćenja voda [12].

Prema *Uredbi*, pokazatelji za klasifikaciju voda se svrstavaju u dvije skupine:

a) Prvu skupinu pokazatelja čine obvezni pokazatelji ocjene opće ekološke funkcije voda. Ovu skupinu pokazatelja čine fizikalno-kemijski (pH, alkalitet, električna vodljivost), režim kisika (otopljeni kisik, zasićenje kisikom, kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika, (BPK)), hranjive tvari (amonij, nitriti, nitrati, ukupni dušik, ukupni fosfor, ortofosfati) te mikrobiološki i biološki pokazatelji.

b) Drugu skupinu pokazatelja čine pokazatelji ispitivani temeljem posebnih programa prema planovima za zaštitu voda i ispitivanja kakvoće voda. Ovu skupinu pokazatelja čine organski spojevi, metali i radioaktivnost [12].

Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 96/19) propisan je standard kakvoće voda za površinske, priobalne i vode teritorijalnog mora ali i podzemne vode, kriteriji i ciljevi za zaštitu voda, rokovi za postizanje ciljeva zaštite voda, elementi za ocjenjivanje stanja voda, monitoring stanja voda i izvještavanje o stanju voda [13].

Stanje površinskih voda određuje se na temelju ekološkog i kemijskog stanja tijela površinskih voda. Ekološko stanje površinskih voda ocjenjuje se u odnosu na biološke, hidromorfološke te osnovne fizikalno-kemijske i kemijske elemente. Površinske vode razvrstavaju se na temelju rezultata ocjene elemenata kakvoće u kategorije ekološkog stanja: vrlo dobro ekološko stanje, dobro ekološko stanje, umjereni ekološko stanje, loše ekološko stanje ili vrlo loše ekološko stanje. Površinske vode razvrstavaju se na temelju rezultata ocjene elemenata kakvoće u kategorije kemijskog stanja i to: dobro kemijsko stanje ili nije postignuto dobro kemijsko stanje [13].

Osnovni fizikalno-kemijski parametri na kojima se temelji kategorija ekološkog stanja vode su pH, BPK₅, KPK-Mn, amonij, nitrati, ukupni dušik, ortofosfati i ukupni fosfor. Njihove granične vrijednosti određene su Prilogom 3. *Uredbe o standardu kakvoće vode*, a odnose se na vrlo dobro i dobro stanje.

pH vrijednost je mjera kiselosti otopine, a određuje se prema koncentraciji vodikovih iona. Obzirom na pH vrijednost otopine se dijele na kisele (pH < 7), neutralne (pH = 7), te bazične (pH > 7). U prirodnim vodama moguća je skala od 4,5 do 8,5 pH jedinica [14]. pH kiše je između 5 i 6 (kisele kiše imaju pH oko 4). Prirodne vode sa nižim pH vezane su uz određeni tip sedimenta (sulfidi), a bazne vode su prisutne na podlogama od vapnenca. pH ispod 4 i iznad 10 općenito predstavlja nepovoljne uvjete za život u vodi [15].

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) jedan je od najčešće korištenih parametara određivanja organskog onečišćenja prirodnih i otpadnih voda [16]. BPK predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organskih tvari u vodi djelovanjem mikroorganizama pri 20°C , a izražava se u mg O₂/L. Najčešće se određuje za vrijeme inkubacije tijekom 5 dana pa se označava kao BPK₅. Vrijeme od 5 dana i temperatura od 20°C su uzeti kao definirani čimbenici za provedbu ovog testa [17]. Tijekom petodnevног razdoblja razgradi se oko 60-70 % ugljikovih spojeva. BPK nije uvijek pouzdan pokazatelj količine organske tvari u vodi, posebno kada voda sadrži nerazgradive organske tvari ili tvari koje ometaju rast mikroorganizama. Međutim, BPK se uvijek primjenjuje kao parametar kakvoće vode jer približno određuje sadržaj organske tvar u vodi. Općenito, vode s visokom vrijednošću BPK nepovoljne su za žive organizme [18].

Kemijska potrošnja kisika (KPK) mjera je kisikovog ekvivalenta sadržaja organskih i anorganskih tvari u vodi koje su podložne oksidaciji jakim oksidansom i izražava se u mg O₂/L. Metoda određivanja KPK temelji se na određivanju udjela kisika koji će se potrošiti na oksidaciju neke tvari u vodi, na osnovu redukcije otopine bikromata ili mangana pod posebnim uvjetima [19]. KPK u vodi obuhvaća sve spojeve koji se mogu oksidirati jakim kemijskim oksidansom tj. sve topljive organske tvari u vodi bez obzira jesu li biorazgradive te prisutne anorganske soli (osim amonijaka i ugljikovodika netopljivih u vodi). Kad tvari u vodi nisu biorazgradive, KPK vrijednost je realniji pokazatelj onečišćenja vode od BPK₅ vrijednosti. KPK vrijednost je u pravilu za 2,5 puta veća od BPK₅ vrijednosti [20].

Dušik i fosfor su glavni ograničavajući čimbenici rasta vodene vegetacije. Dušik je jedan od najrasprostranjenijih elemenata u prirodi, dolazi u anorganskim i organskim oblicima. Najčešći oblici dušika u prirodi su elementarni dušik, nitrati, nitriti i amonij, a koncentracija svih dušikovih spojeva izražava u mg N/L [18]. Amonij se u vodama javlja kao produkt kemijskih i bioloških procesa, najčešće uslijed mikrobiološkog razlaganja proteina. U prisutnosti kisika vrlo brzo oksidira do nitrita a potom i do nitrata. Prisutnost amonija u vodi govori o mogućem svježem fekalnom zagađenju, ali to ne mora nužno biti tako jer dio amonija može potjecati i od sastava tla [21].

Nitrati su soli nitratne kiseline i uobičajeni su sastojak svih prirodnih voda u kojoj nastaju kao rezultat bakteriološke oksidacije tvari u tlu koje sadrže dušik. Zbog toga se koncentracija tih aniona brzo povećava ljeti kada se proces nitrifikacije odvija vrlo intenzivno. Drugi važan izvor nitrata su oborine koje apsorbiraju dušikove okside i pretvaraju ih u dušičnu kiselinu. Osim toga, veliki izvor dušikovih spojeva i nitrata su poljoprivredna gnojiva [14, 22].

Prirodne vode sadrže veliku količinu fosfora i njegovih spojeva koji u vode dospijevaju razgradnjom organske tvari, ispiranjem poljoprivrednog zemljišta (umjetna gnojiva), otapanjem fosfatnih stijena te putem otpadnih voda iz kućanstva i industrije [22]. Koncentracija fosfora izražava se u mg P/L [23]. Povećana koncentracija organskih tvari u vodi rezultira povećanjem fosfora te smanjenjem kisika u vodi što doprinosi ubrzavanju procesa eutrofikacije [24]. Ortofosfati su najvažniji anorganski oblik fosfora u površinskim vodama jer se u tom obliku fosfor akumulira u vegetaciji i tlu, biološki ugrađuje u žive organizme ili kemijski veže u okolišu [25]. Ortofosfat je kemijski aktivan, otopljeni oblik fosfora, a koncentracija ortofosfata se mijenja ovisno o danu i vodnom sustavu. Količinu fosfora moguće je izraziti kao koncentraciju ukupnog fosfora u vodenom sustavu jer se pri tome u obzir uzimaju i ortofosfati i fosfor suspendiran u vodi [26]. Na temelju udjela ukupnog fosfora moguće je definiranje kakvoće i trofičkog stanja vodnog sustava [27].

3. MATERIJALI I METODE

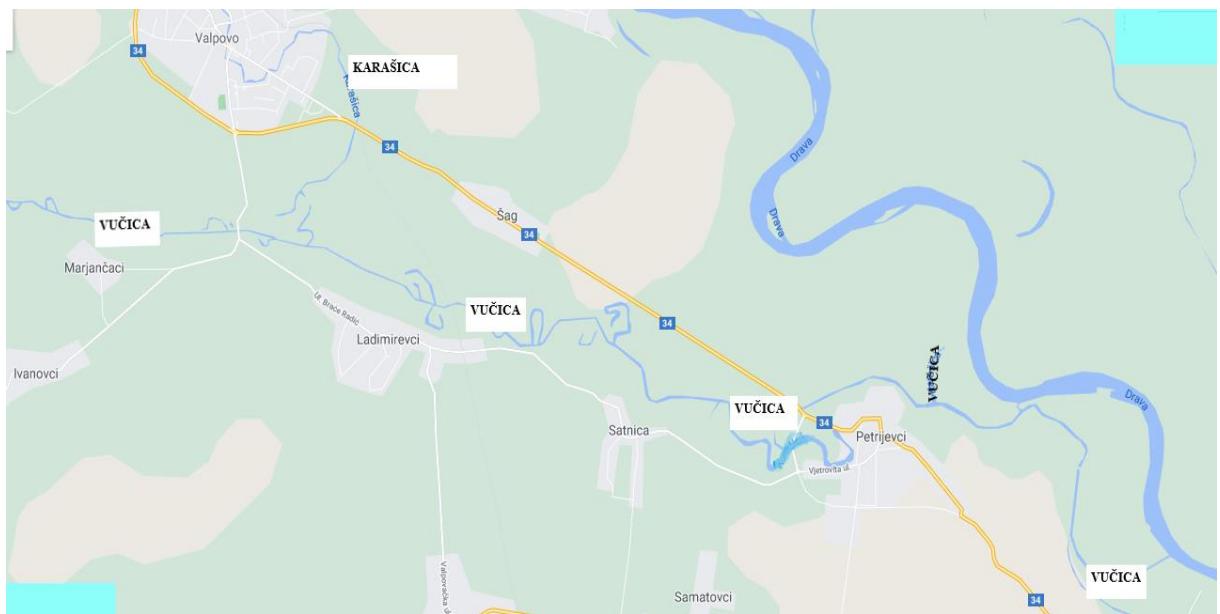
3.1. Područje istraživanja

Područje istraživanja je slivno područje vodotoka Karašice i Vučice (**Slika 5.**). Prema teritorijalnim osnovama za upravljanje vodama područje ovog malog sliva pripada većim slivovima rijeka Drave i Dunava te je smješteno na prostoru Osječko-baranjske i Virovitičko-podravske županije. Prema hidrografskim karakteristikama glavni recipijenti su prirodni vodotoci Karašice i Vučice, koji prikupljaju vodu s obronaka brdskog dijela ovog slivnog područja i odvode ju uz znatno smanjeni pad u rijeku Dravu te odušni kanali Karašica-Drava između Donjeg Miholjca i Viljeva i Gatski kanal. Hidrografska mreža vodotoka može se podijeliti u dva osnovna toka prema glavnim recipijentima, a to su tok Vučice s pritocima Pištanac, Zdenačka Rijeka, Marjanac, Iskrica, Bukvik, Pribiševačka Rijeka, Našička Rijeka, Breznica i Dubovik te tok Karašice s pritocima Vojlovica, Voćinska, Pištanačka Rijeka, Seginac i Krajna [3].

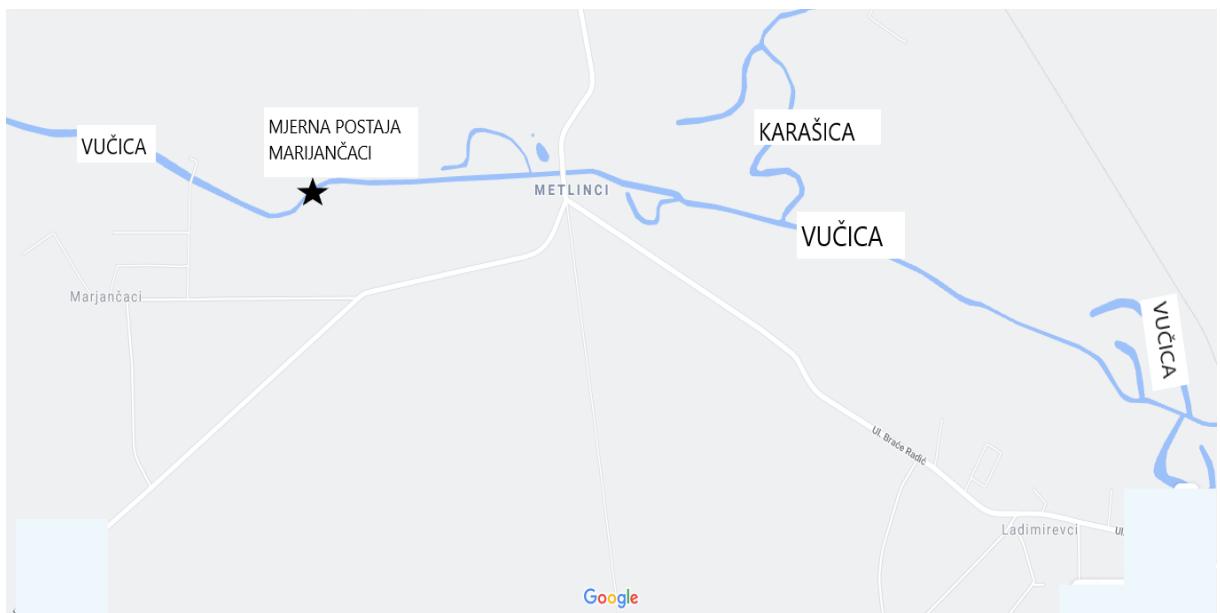
Prva dionica rijeke Vučice pripada nizinskom dijelu sliva rijeke, a prolazi kroz područje općina Petrijevci i Marijanci te gradova Valpova i Belišća s pripadajućim naseljima Šag, Satnica, Ladimirevci, Marjančaci, Gorica Valpovačka, Bocanjevci, Ivanovci i Zelčin (**Slika 5.-7.**). Proteže se od utoka u rijeku Dravu do utoka potoka Breznica u dužini od 32,40 km. Ljeva obala korita najvećim dijelom je iskrčena i donekle se održava, dok je desna obala najvećim dijelom obrasla stablima, šibljem i drugom vegetacijom, što za vrijeme višeg vodostaja usporava protok i jedan je od uzroka mjestimičnog izljevanja vode u okolne depresije na poljoprivrednom zemljištu. Uz obale rijeke u donjem i gornjem dijelu dionice nalazi se dijelom poljoprivredno zemljište, a dijelom šume, dok na srednjem dijelu dionice rijeke prolazi poljoprivrednim zemljištem. Veće pritoke rijeke Vučice na ovoj dionici su Karašica i Strug koji utječe na lijevoj obali te Miloševac, Piškorjevo-Položna, Poznanac, Donja Jasenovica i na kraju dionice potok Breznica, koji utječu u Vučicu na desnoj obali [3].

Druga dionica rijeke Vučice također pripada nizinskom dijelu sliva, a nalazi se na području općina Marijanci, Magadenovac, Koška, Đurđenovac, Zdenci te grada Orahovice, na potezu Vučice od utoka kanala Breznica do utoka kanala Radlovačka rijeka ukupne duljine od 45,58 km. Korito Vučice na lijevoj obali donekle je uređeno, tj. iskrčeno, ali desna obala zarasla je gustim šibljem, stablima i drugim raslinjem što spriječava normalno protjecanje velikih voda te izaziva izljevanje iz korita. Sve veće pritoke rijeke Vučice na

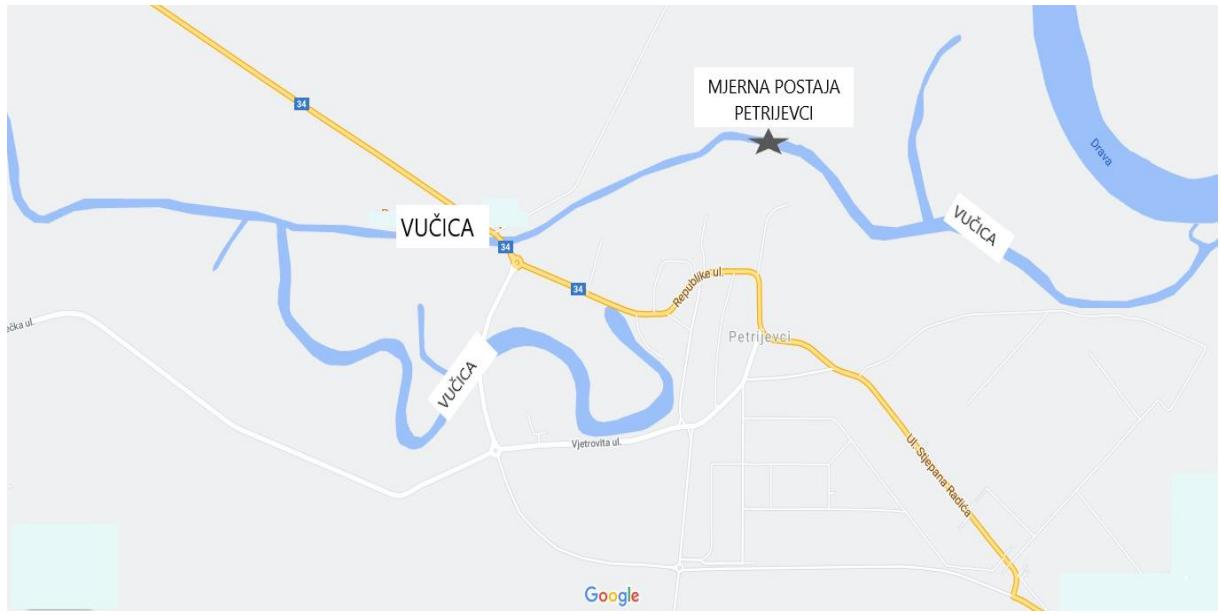
ovoj dionici (Zdenačka rijeka, Marjanac, Crnac, Iskrica, Bukvik i Našićka rijeka) utječu u Vučicu s južne strane, tj. na desnoj obali [3].



Slika 5. Kartografski prikaz toka rijeke Vučice [28].



Slika 6. Kartografski prikaz toka rijeke Vučice oko mjerne postaje Marijančaci [28].



Slika 7. Kartografski prikaz toka rijeke Vučice oko mjerne postaje Petrijevci [28].

Rijeka Karašica prostire se od ušća u Vučicu do utoka Donje Branjinske i Donje Voćinske, ukupne dužine 91,754 km. Nalazi se na području Valpova, Belišća, Kitišanaca, Gata, Črnkovaca, Bočkinaca te Miholjačkog Poreča (**Slika 8.**). Uz obalu rijeke nalazi se uglavnom poljoprivredno zemljište i dijelom šume [3].



Slika 8. Kartografski prikaz toka rijeke Karašice [28].

Područje sliva Karašica-Vučica je urbanizirano i gospodarski dosta razvijeno te ima intenzivnu poljoprivrednu proizvodnju, što znači da se na ovom području nalaze potencijalni izvori onečišćenja slivnog područja. Stoga je cilj rada bio ispitati stanje površinske vode sliva rijeka Karašice i Vučice, utvrditi kakvoću vode prema zakonskim normama u zadnjih sedam godina, uočiti kako kakvoća vode varira ovisno o određenom parametru i/ili godini te dobivene rezultate usporediti s prethodno objavljenima.

3.1.1. Uzorkovanje površinske vode

Na rijeci Karašici proučavana je kakvoća vode na tri lokacije: cesta Crnac Krčenik (21019) u vremenskom razdoblju 2010. do 2020., Črnkovci (21012) u vremenskom razdoblju od 1998. do 2020. te na lokaciji nizvodno od Valpova (21021) u vremenskom razdoblju 2010. do 2020. Uzorkovanje na lokacijama cesta Crnac Krčenik i nizvodno od Valpova provedeno je 6 puta tijekom 2010. i 2012. godine, 8 puta tijekom 2011. godine, 4 puta tijekom 2013. i 2014. godine te 12 puta u razdoblju od 2015. do 2020. godine. Uzorkovanje na lokaciji Črnkovci provedeno je 2 puta tijekom 1998. i 1999. godine, 4 puta godišnje tijekom 2000., 2001. i 2002. godine. 2003. godine provedeno je 8 uzorkovanja dok je 2004. i 2005. godine provedeno 9 uzorkovanja. U razdoblju od 2006.-2008. godine napravljeno je 10 uzorkovanja godišnje. 2009. godine provedeno je 13 uzorkovanja, a u razdoblju 2010.-2020. godine 12 uzorkovanja godišnje.

Na rijeci Vučici proučavana je kakvoća površinske vode na dvije lokacije: Marijančaci (21020) u vremenskom razdoblju 2010. do 2020., te na lokaciji Petrijevci (21007) u vremenskom razdoblju od 1998. do 2020. Uzorkovanje na lokaciji Marijančaci provedeno je 6 puta tijekom 2010. i 2012. godine, 8 puta tijekom 2011. godine, 4 puta tijekom 2013. i 2014. godine te 12 puta u razdoblju od 2015. do 2020. godine. Uzorkovanje na lokaciji Petrijevci provedeno je 2 puta tijekom 1998. i 1999. godine, 4 puta godišnje u razdoblju od 2000. do 2003. godine. 2004. godinjenje bilo uzorkovanja, a 2005. godine provedeno je 7 uzorkovanja. U razdoblju od 2006.-2008. godine napravljeno je 10 uzorkovanja godišnje. 2009. i 2010. godine provedeno je 13 uzorkovanja, a u razdoblju 2011.-2020. 12 uzorkovanja godišnje.

3.1.2. Analiza uzorka

Svi podaci dobiveni su od Hrvatskih voda. Broj uzoraka varirao je ovisno o lokaciji i godini, a u prosjeku je iznosio jedan put mjesечно. Prikupljeni uzorci analizirani su primjenom standardiziranih metoda: pH – HRN ISO 10523:2009; KPK-Mn – HR EN ISO 8467:2001; BPK₅ – HRN EN ISO 1899-1:2004, HRN EN ISO 1899-2:2004; koncentracije nitrata – HRN ISO 7890-1:1998, HRN ISO 7890-3:1998, HRN ISO 10304-1:1998; ukupni dušik – HRN ISO 5663:2001+(NO₂⁻+NO₃⁻), HRN EN ISO 119505-1:2001, HRN EN 12260:2008; ukupni fosfor – HRN ISO 6878: 2001; amonij – HRN ISO 5664:1998, HRN ISO 7150-1:1998, HRN RN ISO 14911:2001; koncentracija ortofosfata – metoda HRN EN ISO 6878:2001. Metode su određene u *Uredbi o klasifikaciji voda* (NN 137/08). *Uredbom* (NN 77/98 i 137/08) se određuju i 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 (vodotoci, prirodna jezera, akumulacije i drugo) te podzemne vode [12].

3.2. Obrada podataka

U ovom radu, za obradu podataka primjenjena je osnovna opisna statistika i neparametrijski testovi. Korišteni neparametrijski testovi su test predznaka (engl. *Sign test*), Friedman ANOVA i Kendallov koeficijent korelacije (engl. *Friedman ANOVA & Kendall's Coefficient Of Concordance*), Mann-Whitney U test te Kruskal-Wallis ANOVA i medijan test (engl. *Kruskal-Wallis ANOVA & median test*). Za obradu podataka korišten je program *Statistica 13.3.* i *Microsoft Excel 2016*. Na temelju tako obrađenih podataka moguće je donositi preliminarne zaključke koji se mogu iskoristiti u svrhu predviđanja, raspoznavanja uzorka, njihove klasifikacije, sažimanja podataka, objedinjenja opažanja te predlaganja rješenja postavljenog problema.

Test predznaka je test koji se koristi za uspoređivanje veličina dviju skupina. To je neparametrijski ili test bez distribucije, što znači da test ne prepostavlja da podaci dolaze iz određene distribucije, poput normalne distribucije. Koristi se kada su ovisni uzorci poredani u parovima, gdje su dvovarijantne slučajne varijable međusobno neovisne. Test predznaka testira je li medijan skupa podataka znatno veći ili manji od određene vrijednosti. Alternativa je t testu jednog uzorka ili uparenom t testu. Također se može koristiti za poredane (rangirane) kategoričke podatke [29-30]. Jedina prepostavka koju zahtijeva ovaj test je da

je temeljna raspodjela promatrane varijable kontinuirana; nisu potrebne pretpostavke o prirodi ili obliku osnovne distribucije. Test jednostavno izračunava koliko je puta vrijednost prve varijable (A) veća od vrijednosti druge varijable (B) [31].

Test predznaka definiran je preko p vrijednosti, vjerojatnosti pronalaska promatranog broja pozitivnih razlika. Zadana p vrijednost za „isticanje“ kod ovog testa je $p < 0,0500$ što znači da postoje značajne razlike između promatranih varijabli. Ako je $p > 0,0500$ smatra se da ne postoje značajne razlike između promatranih varijabli.

Gafički se rezultati testa predznaka prikazuju u obliku *Box&Whisker* dijagrama. Navedeni dijagram jedan je od načina prikazivanja širenja i središta skupa podataka. Mjere širenja uključuju minimalnu i maksimalnu vrijednost te raspon 25 %-75 % vrijednosti. Mjere središta uključuju medijan (sredina skupa podataka) [32].

Test predznaka je neparametarski test koji donosi vrlo malo pretpostavki o prirodi ispitivanih raspodjela, to znači da ima opću primjenjivost, ali mu može nedostajati statistička snaga alternativnih testova. Smatra se slabijim testom, jer testira vrijednost para ispod ili iznad medijana i ne mjeri razliku u paru [30].

Friedman ANOVA i Kendallov koeficijent korelacijske je neparametrijski test značaja za više od dva ovisna uzorka, a poznat je i kao Friedmanova dvosmjerna analiza varijance. Koristi se za provjeru nulte hipoteze, drugim riječima, koristi se za ispitivanje da ne postoji značajna razlika između veličine uzoraka i populacije iz koje su ti uzorci dobiveni [33].

Friedmanov ANOVA test po redoslijedu pretpostavlja da su varijable koje su razmatrane izmjerene na barem rednoj ljestvici. Nulta hipoteza postupka je da različiti stupci podataka (tj. varijable u programu *Statistica*) sadrže uzorke izvučene iz iste populacije, ili posebno, populacija s identičnim medijanima [34].

Kendallov koeficijent korelacijske izražava istodobnu povezanost između skupova koreliranih uzoraka. Raspon Kendallove podudarnosti je od 0 do +1. Vrijednosti blizu nule predstavljaju neslaganje u rangiranju varijabli dok vrijednosti blizu 1 predstavljaju savršeno slaganje u rangiranju varijabli [34]. Friedman ANOVA i Kendallov koeficijent korelacijske definiran je i pomoću p vrijednosti. Zadana p vrijednost za „isticanje“ kod ovog testa je $p < 0,0500$ što znači da postoje značajne razlike između promatranih varijabli. Ako je $p > 0,0500$ smatra se da ne postoje značajne razlike između promatranih varijabli [34]. Gafički se rezultati ovog testa prikazuju u obliku *Box&Whisker* dijagrama.

Mann-Whitney U test je neparametrijski test koji se koristi za usporedbu razlika između dvije neovisne skupine kada je zavisna varijabla redna ili kontinuirana, ali nije normalno raspoređena. Podatkovna datoteka trebala bi sadržavati varijablu kodiranja

(neovisnu varijablu) s najmanje dva različita koda koji jedinstveno identificiraju članstvo u grupi svakog slučaja u podatkovnoj datoteci. Mann-Whitneyev U test često se smatra neparametrijskom alternativom neovisnom t-testu, iako to nije uvijek slučaj [35].

Ako je broj uzoraka veći od 20, raspodjela uzoraka U statistike brzo se približava normalnoj raspodjeli. Stoga će U statistika biti popraćena vrijednošću z (vrijednost varijable normalne raspodjele) i odgovarajućom p vrijednošću. Zadana p vrijednost za „isticanje“ kod ovog testa je $p < 0,0500$ što znači da postoje značajne razlike između promatranih varijabli. Za uzorce male do umjerene veličine, *Statistica* izračunava točnu vjerojatnost povezану с одgovarajućom U statistikom a ta se vjerojatnost temelji na nabranju svih mogućih vrijednosti U, s obzirom na broj opažanja u dva uzorka [34]. Gafički se rezultati ovog testa prikazuju u obliku *Box&Whisker* dijagrama.

Za razliku od t-testa neovisnih uzoraka, Mann-Whitney U test omogućuje donošenje različitih zaključaka o podacima, ovisno o prepostavkama o distribuciji podataka. Ti se zaključci mogu kretati od jednostavnog utvrđivanja razlikuju li se dvije populacije do utvrđivanja postoje li razlike u medijanima između skupina. Ovi različiti zaključci ovise o obliku distribucije podataka [36].

Kruskal-Wallis ANOVA i medijan test neparametrijski je test za nezavisne uzorce u situaciji kada imamo više od dva nezavisna uzorka a jednu zavisnu varijablu tj. predmet mjerjenja [37]. Podatkovna datoteka trebala bi sadržavati varijablu kodiranja s kodovima kako bi se jedinstveno identificiralo članstvo u grupi za svaki slučaj, a moguće je usporediti do 10 skupina. Potrebno je odabrati varijablu kodiranja i popis ovisnih varijabli (varijable na kojima će se grupe uspoređivati) te kodove koji se koriste u varijabli kodiranja za identificiranje različitih skupina koje se uspoređuju [34].

Test ispituje nultu hipotezu da nema razlike između tri ili više grupnih medijana, naspram alternativne hipoteze da postoji značajna razlika između medijana. Kruskal-Wallis ANOVA i medijan test uzima cijele podatke, kombinira ih u jedan uzorak, razvrstava zapažanja od najmanjih do najvećih, a zatim razgrađuje sada rangirane podatke u svoje izvorne skupine. Potom se provodi izravna ANOVA na rangiranim podacima [38]. Medijanski test je „sirova“ verzija Kruskal-Wallisove ANOVE jer uokviruje izračunavanje u obliku tablice nepredviđenih događaja. Točnije, *Statistica* će jednostavno izbrojati broj slučajeva u svakom uzorku koji padnu iznad ili ispod zajedničkog medijana. Medijanski test osobito je koristan kada ljestvica sadrži umjetne granice, a mnogi slučajevi padaju na bilo koji kraj ljestvice („izvan skale“). U ovom je slučaju test medijana zapravo jedina prikladna metoda za usporedbu uzoraka [34].

Kruskal-Wallis ANOVA i medijan test definiran je p vrijednošću. Zadana p vrijednost za „isticanje“ je $p < 0,0500$ što znači da postoje zančajne razlike između promatranih varijabli. Ako je $p > 0,0500$ smatra se da ne postoje značajne razlike između promatranih varijabli. Gafički se rezultati ovog testa prikazuju u obliku *Box&Whisker* dijagrama [32].

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom poglavlju prikazani su i raspravljeni rezultati statističke obrade odabralih fizikalno-kemijskih parametara kakvoće površinske vode rijeka Karašice i Vučice. Kako bi se dobila stvarna slika stanja vodnog tijela, rezultati statističke obrade originalnih podataka za praćene fizikalno-kemijske parametre uspoređeni su sa zakonskim normama (budući da nacionalna legislativa definira granične vrijednosti za praćene parametre).

Cilj rada bio je i vrijednosti parametara kakvoće vode usporediti s literaturnim podacima kako bi se dobila informacija o stanju vode Karašice i Vučice na određenoj lokaciji i u određenom vremenskom periodu, naravno ukoliko literaturni podaci postoje. Pregled literature je pokazao da Karašica i Vučica nisu čest predmet istraživanja. Još 1980. godine, Munjko i sur. su proučavali sadržaj eutrofnih soli u vodi ovoga sliva. Pokazali su da je voda Karašice uglavnom čista do Črnkovaca, gdje ju zagađuju otpadne vode kudeljare. Nakon Valpova, voda je jako opterećena (an)organskim tvarima. Izmjerena je KPK od 5-105 mg O₂/L i BPK od 1,4-26 mg O₂/L. Uzorci su uzimani u periodu 1972.-1980. godine. Za Vučicu su pokazali da je pH vode 7,4-8,1, s KPK 6-22 mg O₂/L, BPK 3-7 mg O₂/L te da imaju povišenu koncentraciju fosfata [39].

Munjko i sur. (1980.) spominju da sliv u nizinskom dijelu ima spor tok, da se na sliv nadovezuju brojni odvodni kanali koji odvode višak padalina s oranica. Utvrđili su i manji sadržaj nitrata od sadržaja nitrata u podzemnim vodama. Izmjerene vrijednosti nitrata u površinskim vodama Karašice kretale su se u rasponu 1,9-76 mg/L, a u Vučici u rasponu od 2,5-45 mg/L. Smatraju da sadržaj nitrata ovisi o vrsti kultura koje se uzgajaju i o gnojidbi oranica, voćnjaka i vinograda. Nadalje, u mnoge drenažne kanale baca se otpad iz domaćinstava i otpadne vode (Bizovačke toplice), zbog čega je voda sliva mikrobiološki neispravna (previsoka koncentracija heterotrofnih i koliformnih bakterija) [39].

Ovaj sliv ispitivali su i Vidaček i sur. (1999.), koji su 1997. i 1998. godine pratili sadržaj nitrata, bakra, kadmija, cinka, olova i herbicida (atrazin, klortoluron) u tlu, površinskoj i podzemnoj vodi. Istraživanja su provedena na agroekološkoj postaji Kapelna kod Donjeg Miholjca, a kulture u pokusu bile su kukuruz i ozima pšenica na kojima su primjenjivane dvije razine gnojidbe dušikom: ekstenzivna i intenzivna. Sadržaj nitrata u tlu varirao je ovisno o gnojidbi dušikom, vremenskim prilikama, drenaži i korištenju nitrata od strane biljaka. Utvrđene koncentracije nitrata u tlu iznosile su 0,56-5,06 mg NO₃⁻/100 g tla i bile su veće na varijantama intenzivne gnojidbe [40].

Nitrati u površinskoj i podzemnoj vodi povremeno su prelazili maksimalno dozvoljene koncentracije za sve kategorije voda. Koncentracije nitrata u površinskoj vodi varirale su u rasponu 7,6-74,2 mg/L, a u podzemnoj vodi 21,2-126,0 mg/L. Veće koncentracije nitrata zabilježene su u hladnom i vlažnom vanvegetacijskom periodu godine, a one su posljedica ispiranja nitrata iz tla. Na varijantama intenzivne gnojidbe dreniranog i nedreniranog tla izmjerene su i veće koncentracije nitrata u podzemnoj vodi [40].

Prema informacijama o stanju i kvaliteti voda te izvorima onečišćenja voda od 2013.-2018. godine u Osječko-baranjskoj županiji (2014.-2019.) prikazane su mjerodavne vrijednosti pokazatelja kakvoće vode rijeka na području županije, uključujući i Karašicu i Vučicu. Za navedene rijeke također je prikazana i ocjena stanja voda na temelju vrijednosti pokazatelja kakvoće vode [41-46]. U navedenom razdoblju analizirane su tri lokacije na rijeci Karašici: nizvodno od Valpova, cesta Crnac Krčenik i Črnkovci; dok su na rijeci Vučici analizirane dvije lokacije: Marijančaci i Petrijevci.

pH vrijednost rijeke Karašice od 2013.-2018. godine definirana je kao vrlo dobra. BPK₅ najčešće je tijekom godina bila dobra, samo jednom je bila vrlo dobra, a često je definirana i kao umjerena, dok je KPK uglavnom bila dobra. Amonij i nitrati najčešće su definirani kao dobri i rijetko kao vrlo dobri dok je ukupni dušik podjednako puta definiran kao dobar i vrlo dobar. Ukupni fosfor najčešće je definiran kao dobar, a samo jednom kao umeren. Gledajući ukupnu ocjenu stanja vode rijeke Karašice, lokacije nizvodno od Valpova i Črnkovci kroz godine su definirane kao umjerene dok je lokacija cesta Crnac Krčenik definirana kao dobra [41-46].

pH vrijednost rijeke Vučice od 2013.-2018. godine definirana je uvijek kao vrlo dobra. BPK₅ je tijekom godina bila dobra i samo jednom umjerena, dok je KPK uglavnom definirana kao umjerena. Amonij je najčešće definiran kao dobar, dok su nitrati i ukupni dušik podjednako puta definirani kao dobri i vrlo dobri. Ukupni fosfor najčešće je definiran kao dobar. Gledajući ukupnu ocjenu stanja vode rijeke Vučice obje lokacije, Marijančaci i Petrijevci kroz godine su definirane kao umjerene [41-46].

Vode sliva proučavali su Amić i Tadić (2018.). Kakvoća vode za period 1998.-2015. utvrđena je na temelju analize fizikalno-kemijskih parametara prema *Uredbi o standardima kakvoće vode* iz 2013. godine. Analizirani parametri bili su pH, KPK-Mn, BPK₅, nitrati i ukupni dušik, ortofosfati i ukupni fosfor te sadržaj teških metala [47]. Kakvoća vode rijeke Karašice pokazala se dobrom do umjerenom, dok je kakvoća vode Vučice bila dobra do vrlo dobra (ovisno o parametru i godini). Kvaliteta vode u pogledu eutrofikacije također se može opisati kao dobra te u nekim slučajevima vrlo dobra, dok se kvaliteta vode s obzirom na

sadržaj teških metala može opisati kao dobra. Status kakvoće vode uzimajući u obzir BPK₅, KPK-Mn, ortofosfate i ukupni fosfor varira između dobrog i vrlo dobrog stanja [47].

Iako se može naći poneki znanstveni rad o slivu Karašica-Vučica, istraživanja fizikalno-kemijskih parametara kakvoće površinske vode ovog sliva nema mnogo. Istraživanje koje je provedeno u ovome radu do sada se nije često radilo na ovom području, pa su i literaturni podaci s kojima se mogu usporediti rezultati ovog diplomskog rada oskudni.

4.1. Pokazatelji ekološkog stanja vode rijeka Karašice i Vučice

Stanje vodnog tijela na temelju osnovnih fizikalno-kemijskih parametara određuje se prema vrijednosti 50-tog percentila [12]. U **Tablicama 1.-5.** prikazani su dobiveni rezultati za osnovne fizikalno-kemijske parametre (minimalna vrijednost, maksimalna vrijednost, srednja vrijednost, standardna devijacija izraženo po godini) površinske vode sliva Karašice-Vučice uzorkovane u periodu 2014.-2020. godine.

Podaci u **Tablicama 1.-5.** i na **Slikama 9.-16.** su prikazani prema redoslijedu lokacija na pojednoj rijeci u smjeru toka rijeke. Znači, za Vučicu su podaci prikazani prvo za lokaciju 21020 pa za lokaciju 21007 jer je lokacija 21007 smještena nizvodno od lokacije 21020. Za Karašicu, redoslijed lokacija je 21019 → 21012 → 21021, jer je lokacija 21012 nizvodno od lokacije 21019, dok je lokacija 21021 nizvodno od lokacije 21012. Na taj se način može vidjeti hoće li povišen sadržaj nekog parametra na jednoj lokaciji rezultirati i povišenim sadržajem tog parametra na lokacijama nizvodnjima od te lokacije.

Obje rijeke se nalaze u panonskoj ekoregiji. Rijeka Vučica ima oznaku tipa HR-R_2A, što znači da je klasificirana kao mala rijeka s pješčano-glinenim dnom, a rijeka Karašica ima oznaku HR-R_4, što znači da se ubraja u skupinu srednjih do velikih rijeka. Kao što je već spomenuto, prilog 3. *Uredbe o standardu kakvoće voda* definira granične vrijednosti ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske parametre (vrijednost 50-tog percentila) te je s tim vrijednostima napravljena usporedba.

Tablica 1. Godišnje pH vrijednosti za lokaciju Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007) te cestu Crnac Krčenik (21019), Črnkovce (21012) i nizvodno od Valpova (21021), za 2014.-2020. g. Legenda: max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost, sr.vr. – srednja vrijednost, st.dev. – standardna devijacija. Podaci za 21021 za 2014. g. nisu dostupni.

pH	lokacija	min	max	sr.vr.	st.dev.
2014	21020	7,31	7,83	7,54	0,23
	21007	7,60	8,00	7,84	0,14
	21019	7,23	7,99	7,53	0,35
	21012	7,50	7,90	7,78	0,13
2015	21020	7,70	8,00	7,88	0,09
	21007	7,59	7,90	7,82	0,09
	21019	7,75	8,14	7,96	0,11
	21012	7,50	8,10	7,85	0,16
	21021	7,45	7,93	7,77	0,14
2016	21020	7,50	8,00	7,88	0,15
	21007	7,60	7,96	7,82	0,10
	21019	7,56	8,15	7,89	0,17
	21012	7,50	8,10	7,84	0,16
	21021	7,57	7,94	7,78	0,10
2017	21020	7,50	8,10	7,81	0,15
	21007	7,50	7,90	7,74	0,13
	21019	7,60	8,10	7,88	0,18
	21012	7,60	7,90	7,76	0,11
	21021	7,30	8,12	7,66	0,25
2018	21020	7,60	7,90	7,73	0,10
	21007	7,60	8,00	7,76	0,14
	21019	7,50	8,10	7,88	0,20
	21012	7,60	7,90	7,69	0,11
	21021	7,40	8,00	7,70	0,19
2019	21020	7,70	8,00	7,80	0,09
	21007	7,60	8,00	7,82	0,11
	21019	7,70	8,20	8,00	0,16
	21012	7,50	8,20	7,84	0,19
	21021	7,50	8,10	7,76	0,22
2020	21020	7,70	7,90	7,80	0,09
	21007	7,60	8,00	7,75	0,15
	21019	7,80	8,30	8,03	0,18
	21012	7,50	8,00	7,74	0,17
	21021	7,20	8,10	7,74	0,27

Tablica 2. Godišnje vrijednosti BPK₅ i KPK-Mn za lokaciju Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007) te cestu Crnac Krčenik (21019), Črnkovce (21012) i nizvodno od Valpova (21021), za 2014.-2020. g. Legenda: max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost, sr.vr. – srednja vrijednost, st.dev. – standardna devijacija. Podaci za 21021 za 2014. g. nisu dostupni.

BPK ₅ (mg O ₂ /L)	lokacija	min	max	sr.vr.	st.dev.	KPK-Mn (mgO ₂ /L)	lokacija	min	max	sr.vr.	st.dev.
2014	21020	3,10	7,00	5,43	1,66	2014	21020	5,80	14,50	10,53	4,38
	21007	1,50	6,20	3,07	1,39		21007	2,70	15,10	6,62	3,58
	21019	1,80	6,53	3,86	2,20		21019	4,30	14,00	9,63	4,49
	21012	1,20	10,70	3,36	3,01		21012	2,20	14,60	5,69	3,60
	21020	1,30	7,50	3,58	1,69		21020	4,10	11,00	6,64	2,33
2015	21007	2,86	9,16	4,97	1,68	2015	21007	3,50	12,40	6,44	3,10
	21019	1,40	5,53	3,37	1,29		21019	2,50	8,60	4,52	1,63
	21012	1,10	9,00	3,66	2,14		21012	2,80	12,50	6,64	3,25
	21021	1,47	5,28	3,44	1,07		21021	3,10	7,00	4,88	1,14
	21020	1,70	12,70	4,84	3,40		21020	3,70	17,20	7,48	4,41
2016	21007	2,79	6,40	4,63	1,09	2016	21007	2,90	8,60	5,93	1,68
	21019	3,70	6,38	4,79	0,91		21019	4,20	9,60	5,68	1,48
	21012	1,10	7,50	3,07	2,29		21012	2,60	14,00	5,74	3,28
	21021	0,88	5,40	3,26	1,38		21021	3,10	7,60	4,91	1,30
	21020	1,40	15,50	4,76	4,20		21020	2,40	18,60	8,04	5,36
2017	21007	2,90	6,40	4,59	1,41	2017	21007	3,10	10,00	6,78	2,13
	21019	1,70	5,40	3,62	1,10		21019	3,20	5,50	4,18	0,75
	21012	1,20	5,40	2,29	1,25		21012	3,00	9,00	4,97	1,91
	21021	1,10	4,50	2,86	1,17		21021	3,70	6,10	4,78	0,69

2018	21020	2,10	7,90	3,44	2,03	2018	21020	3,20	8,30	4,97	1,85
	21007	2,80	7,10	4,39	1,49		21007	3,20	10,80	5,42	2,39
	21019	1,50	6,60	3,67	1,44		21019	2,10	7,40	5,13	1,74
	21012	1,10	7,50	2,87	2,13		21012	3,10	7,90	5,14	1,82
	21021	0,35	6,10	3,19	1,85		21021	3,00	9,20	5,08	1,62
2019	21020	1,10	7,50	3,47	1,96	2019	21020	3,90	14,30	6,68	3,23
	21007	2,90	8,90	4,53	1,54		21007	3,10	9,40	5,37	1,60
	21019	2,50	4,00	3,15	0,42		21019	2,60	4,90	3,53	0,71
	21012	0,60	5,00	1,71	1,29		21012	2,70	9,90	4,56	2,37
	21021	1,50	7,20	3,31	1,58		21021	3,50	7,60	4,72	1,21
2020	21020	2,00	14,00	5,14	3,60	2020	21020	4,00	15,00	7,08	3,34
	21007	3,10	5,50	4,45	0,91		21007	5,60	3,30	4,97	1,01
	21019	1,30	5,30	3,41	1,13		21019	1,50	5,50	3,96	1,12
	21012	1,10	5,80	3,06	1,44		21012	3,80	8,80	5,66	1,73
	21021	2,50	5,10	3,84	0,82		21021	2,80	6,20	4,35	1,01

Tablica 3. Godišnje vrijednosti koncentracije amonija za lokaciju Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007) te cestu Crnac Krčenik (21019), Črnkovce (21012) i nizvodno od Valpova (21021), za 2014.-2020. g. Legenda: max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost, sr.vr. – srednja vrijednost, st.dev. – standardna devijacija. Podaci za 21021 za 2014. g. nisu dostupni.

Amonij (mg N/L)	lokacija	min	max	sr.vr.	st.dev.
2014	21020	0,04	0,26	0,11	0,10
	21007	0,02	0,45	0,19	0,10
	21019	0,03	0,03	0,03	0,00
	21012	0,01	0,56	0,15	0,15
2015	21020	0,09	0,34	0,18	0,07
	21007	0,03	0,28	0,09	0,09
	21019	0,03	0,14	0,04	0,03
	21012	0,01	0,28	0,11	0,08
	21021	0,03	0,45	0,07	0,12
2016	21020	0,01	0,26	0,13	0,07
	21007	0,10	0,39	0,20	0,09
	21019	0,04	0,21	0,12	0,05
	21012	0,03	0,59	0,15	0,15
	21021	0,06	0,41	0,14	0,10
2017	21020	0,01	0,41	0,14	0,13
	21007	0,09	0,31	0,19	0,08
	21019	0,06	0,20	0,12	0,04
	21012	0,01	0,78	0,18	0,23
	21021	0,05	0,15	0,10	0,03
2018	21020	0,02	0,18	0,12	0,05
	21007	0,09	0,45	0,22	0,12
	21019	0,04	0,33	0,13	0,09
	21012	0,01	0,20	0,09	0,08
	21021	0,05	0,32	0,14	0,09
2019	21020	0,01	0,22	0,10	0,07
	21007	0,01	1,20	0,26	0,32
	21019	0,01	0,13	0,06	0,04
	21012	0,04	0,20	0,08	0,05
	21021	0,01	0,11	0,04	0,03
2020	21020	0,02	1,70	0,27	0,46
	21007	0,08	0,49	0,19	0,11
	21019	0,04	1,20	0,18	0,32
	21012	0,01	0,41	0,09	0,13
	21021	0,04	0,31	0,12	0,07

Tablica 4. Godišnje vrijednosti koncentracije nitrata i ukupnog dušika za lokaciju Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007) te cestu Crnac Krčenik (21019), Črnkovce (21012) i nizvodno od Valpova (21021), za 2014.-2020. g. Legenda: max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost, sr.vr. – srednja vrijednost, st.dev. – standardna devijacija. Podaci za 21021 za 2014. g. nisu dostupni.

Nitrati (mg N/L)	lokacija	min	max	sr.vr.	st.dev.	Ukupni N (mg N/L)	lokacija	min	max	sr.vr.	st.dev.
2014	21020	0,36	1,69	0,90	0,60	2014	21020	1,23	2,41	1,67	0,54
	21007	0,36	4,26	1,28	1,16		21007	1,02	4,90	1,86	1,13
	21019	0,25	1,06	0,81	0,45		21019	0,54	1,20	1,15	0,66
	21012	0,14	2,95	1,02	0,81		21012	0,50	3,09	1,48	0,81
2015	21020	0,39	2,94	1,25	0,94	2015	21020	0,94	3,56	1,89	0,89
	21007	0,13	2,49	0,95	0,85		21007	0,90	2,70	1,72	0,65
	21019	0,13	1,67	0,69	0,64		21019	0,44	2,09	1,05	0,67
	21012	0,08	2,46	1,05	0,94		21012	0,35	2,95	1,49	1,01
	21021	0,13	2,49	0,88	0,90		21021	0,62	9,58	2,14	2,47
2016	21020	0,37	3,70	1,14	0,90	2016	21020	1,22	4,47	1,90	0,91
	21007	0,43	2,50	1,06	0,74		21007	1,13	3,20	1,81	0,76
	21019	0,13	3,39	0,96	1,08		21019	0,42	5,09	1,72	1,53
	21012	0,18	3,28	1,00	0,88		21012	0,82	3,95	1,63	0,99
	21021	0,18	2,90	0,99	0,92		21021	0,65	3,50	1,55	0,99
2017	21020	0,03	4,30	0,94	1,24	2017	21020	0,95	5,38	1,69	1,34
	21007	0,15	1,70	0,53	0,48		21007	0,77	2,00	1,31	0,44
	21019	0,15	0,59	0,25	0,15		21019	0,38	2,90	1,16	0,88
	21012	0,02	4,04	0,89	1,19		21012	0,34	5,08	1,50	1,38
	21021	0,15	1,00	0,33	0,27		21021	0,57	1,20	0,81	0,21

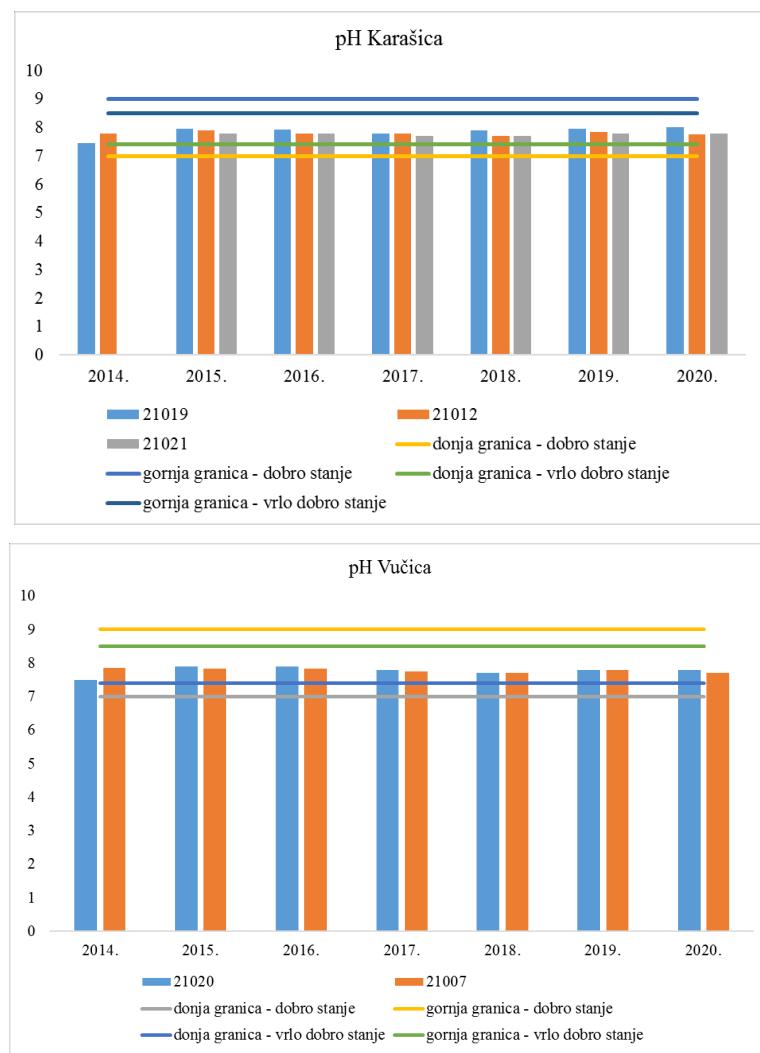
2018	21020	0,43	2,52	1,37	0,92	2018	21020	0,96	2,99	1,91	0,93
	21007	0,13	2,50	0,75	0,82		21007	0,71	3,00	1,36	0,76
	21019	0,13	2,90	0,62	0,91		21019	0,57	3,50	1,31	0,87
	21012	0,08	2,22	1,04	0,96		21012	0,41	2,82	1,49	1,05
	21021	0,13	2,20	0,69	0,83		21021	0,43	2,80	1,03	0,83
2019	21020	0,02	2,05	0,60	0,57	2019	21020	0,89	2,97	1,55	0,75
	21007	0,48	1,50	0,64	0,29		21007	0,82	2,20	1,25	0,42
	21019	0,48	1,70	0,62	0,35		21019	0,34	2,10	0,80	0,47
	21012	0,03	0,70	0,29	0,23		21012	0,31	2,41	0,86	0,63
	21021	0,48	0,54	0,49	0,02		21021	0,38	4,00	0,99	0,97
2020	21020	0,28	1,07	0,60	0,25	2020	21020	0,80	3,52	1,45	0,72
	21007	0,48	1,20	0,59	0,24		21007	0,66	1,90	1,03	0,43
	21019	0,48	0,88	0,51	0,12		21019	0,25	5,40	1,07	1,40
	21012	0,02	1,05	0,30	0,35		21012	0,32	1,75	0,82	0,46
	21021	0,48	1,10	0,55	0,18		21021	0,36	1,30	0,68	0,25

Tablica 5. Godišnje vrijednosti koncentracije ortofosfata i ukupnog fosfora za lokaciju Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007) te cestu Crnac Krčenik (21019), Črnkovce (21012) i nizvodno od Valpova (21021), za 2014.-2020. g. Legenda: max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost, sr.vr. – srednja vrijednost, st.dev. – standardna devijacija. Podaci za 21021 za 2014. g. nisu dostupni.

Ortofosfati (mg P/L)	lokacija	min	max	sr.vr.	st.dev.	Ukupni P (mg P/L)	lokacija	min	max	sr.vr.	st.dev.
2014	21020	0,06	0,26	0,13	0,10	2014	21020	0,08	0,35	0,18	0,13
	21007	0,02	0,15	0,08	0,04		21007	0,11	0,60	0,24	0,15
	21019	0,07	0,14	0,10	0,03		21019	0,10	0,28	0,19	0,08
	21012	0,25	0,32	0,11	0,08		21012	0,11	0,36	0,20	0,08
	21020	0,01	0,11	0,05	0,03		21020	0,10	0,56	0,25	0,12
2015	21007	0,02	0,09	0,05	0,02	2015	21007	0,05	0,72	0,19	0,24
	21019	0,02	0,07	0,04	0,01		21019	0,05	0,14	0,08	0,03
	21012	0,03	0,20	0,10	0,05		21012	0,10	0,55	0,28	0,13
	21021	0,03	0,16	0,09	0,04		21021	0,08	0,80	0,24	0,26
	21020	0,01	0,17	0,06	0,06		21020	0,15	0,55	0,28	0,13
2016	21007	0,02	0,13	0,06	0,03	2016	21007	0,07	0,33	0,16	0,08
	21019	0,02	0,15	0,07	0,04		21019	0,07	0,49	0,15	0,12
	21012	0,05	0,37	0,15	0,10		21012	0,13	0,57	0,29	0,15
	21021	0,03	0,31	0,13			21021	0,06	1,50	0,30	0,39
	21020	0,01	0,18	0,08	0,05		21020	0,11	0,69	0,34	0,17
2017	21007	0,02	0,09	0,04	0,02	2017	21007	0,07	0,30	0,13	0,07
	21019	0,03	0,10	0,06	0,03		21019	0,06	0,16	0,11	0,03
	21012	0,02	0,23	0,10	0,08		21012	0,08	0,38	0,20	0,11
	21021	0,01	0,29	0,11	0,09		21021	0,08	0,33	0,17	0,08

2018	21020	0,00	0,11	0,06	0,04	2018	21020	-	-	-	-
	21007	0,02	0,22	0,08	0,07		21007	0,05	0,34	0,15	0,09
	21019	0,01	0,13	0,07	0,03		21019	0,06	0,27	0,10	0,06
	21012	0,01	0,10	0,06	0,03		21012	-	-	-	-
	21021	0,01	0,18	0,09	0,05		21021	0,06	0,20	0,15	0,05
2019	21020	0,01	0,07	0,04	0,02	2019	21020	-	-	-	-
	21007	0,02	0,22	0,06	0,05		21007	0,06	0,92	0,20	0,24
	21019	0,01	0,13	0,05	0,03		21019	0,07	0,16	0,10	0,03
	21012	0,02	0,14	0,07	0,04		21012	-	-	-	-
	21021	0,04	0,25	0,09	0,07		21021	0,07	3,40	0,74	1,17
2020	21020	0,01	0,06	0,03	0,02	2020	21020	0,07	0,20	0,13	0,04
	21007	0,01	0,10	0,04	0,03		21007	0,04	0,19	0,09	0,04
	21019	0,01	0,08	0,03	0,02		21019	0,05	1,40	0,18	0,38
	21012	0,02	0,16	0,07	0,04		21012	0,06	0,23	0,13	0,06
	21021	0,02	0,14	0,07	0,05		21021	0,04	0,23	0,12	0,06

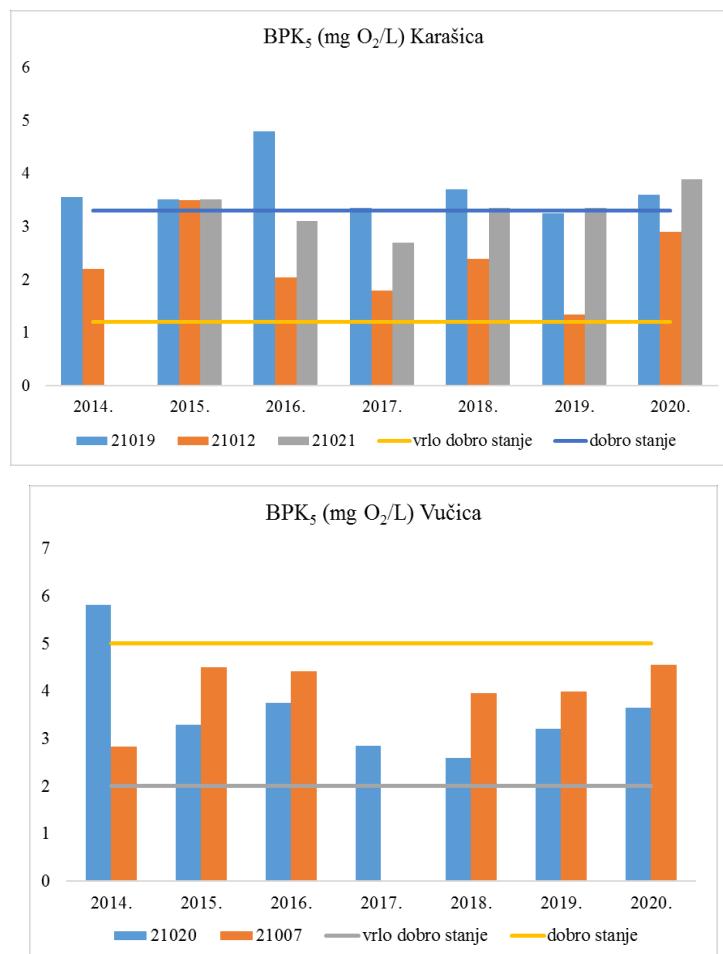
Na **Slikama 9.-16.** prikazan je 50-ti percentil po godini za svaku lokaciju i svaki parametar te zakonski definirane granične vrijednosti za promatrane parametre u površinskoj vodi sliva Karašice-Vučice. Vremenski period se odnosi na period od 2014. do 2020. godine. Vijednosti dobivenih rezultata kategorizirane su prema graničnim vrijednostima kategorija ekološkog stanja propisanima Prilogom 3. *Uredbe*.



Slika 9. Grafički prikaz 50-tog percentila pH vrijednosti površinske vode rijeke Karašice (gore) i Vučice (dolje) na lokaciji cesta Crnac Krčenik (21019), Črnkovci (21012) i nizvodno od Valpova (21021) te Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007), za razdoblje 2014.-2020. godine.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na pH vrijednost u obje rijeke može se ocijeniti vrlo

dobrom. Kao što je prikazano na **Slici 9.**, pH vrijednost ne pokazuje veće oscilacije u promatranom razdoblju te je na obje rijeke slična. Kada se promatra svaka pojedina lokacija za svaku rijeku, može se vidjeti da su vrijednosti međusobno slične te da lokacije smještene nizvodno u toku rijeka ne pokazuju lošije vrijednosti ovog parametra. Vrijednosti pH koje su utvrdili Munjiko i sur. (1980.) slične su vrijednostima u ovom periodu (raspon 7,4-8,1 ostao je gotovo identičan i iznosi 7,2-8,3, **Tablica 1.**), pa možemo reći da se pH vrijednost u periodu od 1980.-tih do 2020.-te godine nije značajnije promijenila. Za većinu vodenih organizama, optimalan pH je u rasponu 7,2-8,7, a kako su vrijednosti pH na obje lokacije u promatranom razdoblju unutar tog raspona možemo reći da pH nema negativan utjecaj na vodenim svijet.

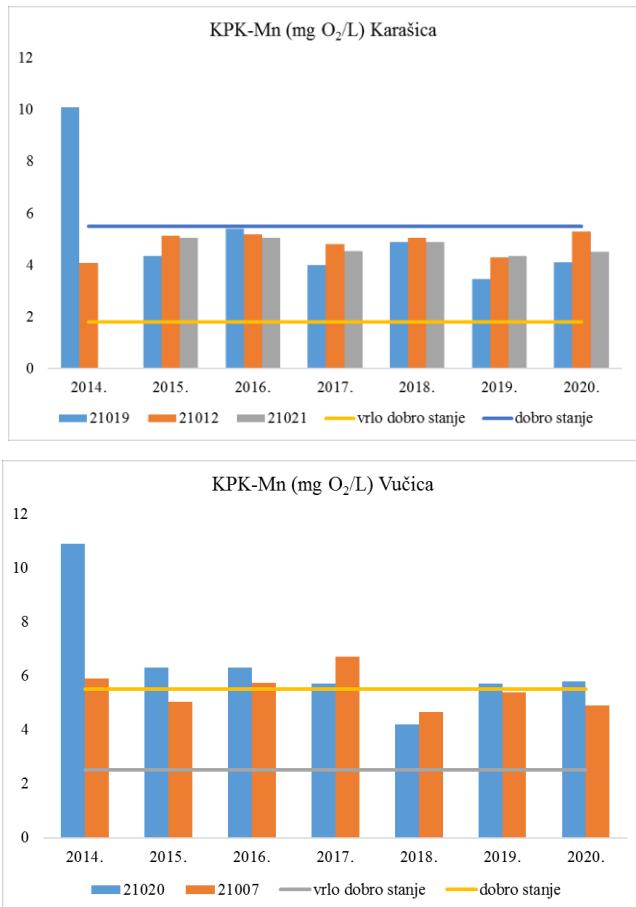


Slika 10. Grafički prikaz 50-tog percentila BPK₅ vrijednosti površinske vode rijeke Karašice (gore) i Vučice (dolje) na lokaciji cesta Crnac Krčenik (21019), Črnkovci (21012) i nizvodno od Valpova (21021) te Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007), za razdoblje 2014.-2020. godine.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na BPK_5 vrijednost u obje rijeke može se ocijeniti dobrom i lošom (ovisno o lokaciji i godini). Kao što je prikazano na **Slici 10.**, BPK_5 vrijednost pokazuje znatne oscilacije u promatranom razdoblju te je u vodi Vučice uočeno malo bolje stanje u odnosu na Karašicu. Uočene oscilacije nisu iste u obje rijeke. U rijeci Karašici uočeno je loše stanje 2014.-2016. godine (izražen pik 2016. godine, lokacija 21019), 2018. i ponovo 2020. godine. Lokacije na Karašici ne pokazuju izraženu sličnost obzirom na ovaj parametar, osim 2015. godine. U Vučici je loše stanje uočeno samo 2014. godine na lokaciji 21020, dok je u ostalim godinama BPK_5 unutar granica dobrog stanja. Zanimljivo je da je stanje na nizvodnoj lokaciji (21007) lošije nego na lokaciji 21020 te da pad vrijednosti parametra na jednoj lokaciji za sobom ne povlači pad tog parametra i na nizvodnoj lokaciji. 2020. godine uočen je porast ovog parametra u obje rijeke u odnosu na vrijednost izmjerenu i 2014. i 2019. godine.

Vrijednosti koje su utvrdili Munjiko i sur. (1980.) dijelom se preklapaju s vrijednostima prikazanima u ovom radu. Međutim, raspon vrijednosti znatno je niži u slučaju Karašice i iznosi 0,35-10,70 mg/L u odnosu na 1,4-26 mg/L [39], a u slučaju Vučice je malo viši i iznosi 1,10-15,50 mg/L u odnosu na 3-7 mg/L [39]. Međutim, u odnosu na podatke iz tog rada, ovdje je uočeno da su maksimalne vrijednosti ovog parametra u obje rijeke dosta slične i malo više u Vučici (**Tablica 2.**). Ako usporedimo vrijednosti iz rada Munjiko i sur. (1980.) i ove podatke, možemo vidjeti da se tijekom godina vrijednost BPK_5 i kakvoća vode obzirom na ovaj parametar nije pogoršala nego eventualno poboljšala ali je ipak stanje u slučaju Karašice u 2020. godini za većinu lokacija loše.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na KPK vrijednost u obje rijeke može se ocijeniti lošom i dobrom, ovisno o lokaciji i godini. Kao što je prikazano na **Slici 11.**, KPK vrijednost pokazuje visoku vrijednost u obje rijeke 2014. godine, nakon koje pokazuje slabije oscilacije u promatranom razdoblju. U Karašici je uočeno loše stanje samo 2014. godine (21019), nakon čega vrijednost KPK pada i 2020. godine je niža nego 2014. na toj lokaciji. Sve tri lokacije pokazuju dosta slične vrijednosti ovog parametra (osim 2014. godine), osobito 2018. godine. U Vučici je slika malo drugačija. Na lokaciji 21020 se stanje vode obizrom na KPK može ocijeniti lošim gotovo u cijelom promatranom periodu, osim 2018. godine kada se može ocijeniti dobrim. Lokacija 21007 je nešto bolja – loše stanje je utvrđeno 2014., 2016. i 2017. godine (stanje 2019. godine je na granici dobrog i lošeg). 2020. godine uočen je pad KPK na obje lokacije rijeke Vučice u odnosu na 2014. godinu.

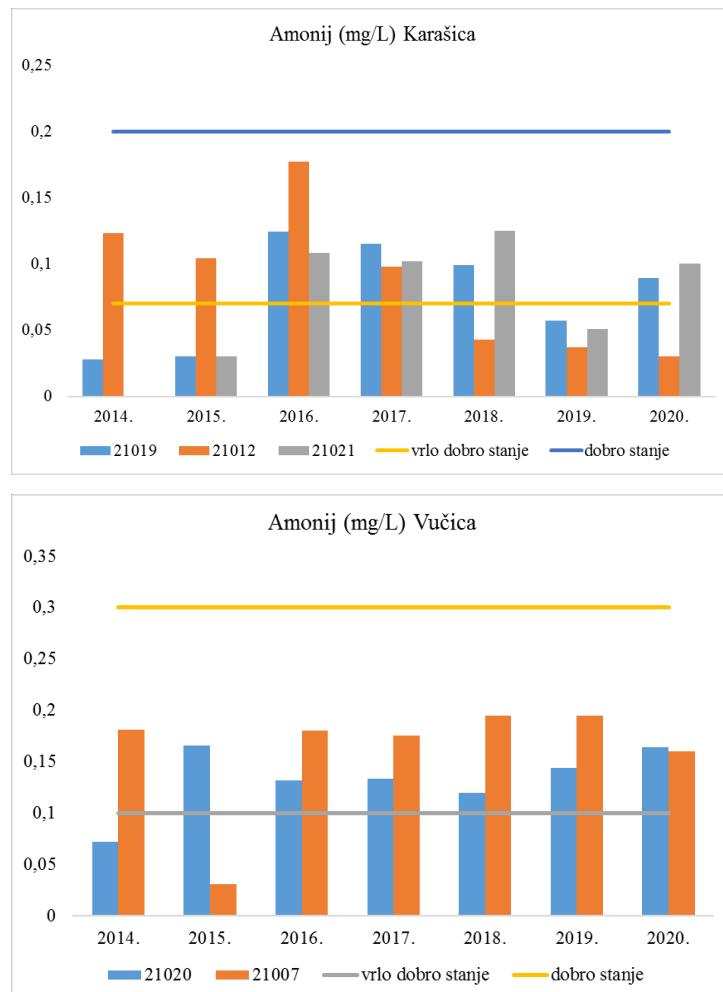


Slika 11. Grafički prikaz 50-tog percentila KPK-Mn vrijednosti površinske vode rijeke Karašice (gore) i Vučice (dolje) na lokaciji cesta Crnac Krčenik (21019), Črnkovci (21012) i nizvodno od Valpova (21021) te Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007), za razdoblje 2014.-2020. godine.

Vrijednosti koje su utvrdili Munjiko i sur. (1980.) za KPK dijelom se preklapaju s vrijednostima prikazanima u ovom radu. Međutim, raspon vrijednosti znatno je niži, u slučaju Karašice iznosi 1,5-14,6 mg/L u odnosu na 5-105 mg/L [39], a u slučaju Vučice iznosi 2,4-18,6 mg/L u odnosu na 6-22 mg/L [39]. Maksimalne vrijednosti ovog parametra u obje rijeke dosta su slične i malo više u Vučici (**Tablica 2.**). Tijekom godina vrijednost KPK i kakvoća vode obzirom na ovaj parametar se nije pogoršala nego eventualno poboljšala u odnosu na stanje prikazano u radu Munjiko i sur. (1980.).

Općenito, voda u kojoj KPK i BPK prelaze definiranu graničnu vrijednost smatra se onečišćenom, tj. preopterećenom organskom tvari. Pad ovih parametara obično se povezuje sa smanjenom industrijskom i poljoprivrednom proizvodnjom, a porast s otpadnim vodama

iz industrije, odlagališta otpada, poljoprivrednim otpadnim vodama i sl. Kada se gledaju granične vrijednosti pojedinog stanja, obzirom na BPK₅, voda Vučice je u boljem stanju od Karašice, dok je obzirom na KPK situacija obrnuta.



Slika 12. Grafički prikaz 50-tog percentila koncentracije amonija površinske vode rijeke Karašice (gore) i Vučice (dolje) na lokaciji cesta Crnac Krčenik (21019), Črnkovci (21012) i nizvodno od Valpova (21021) te Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007), za razdoblje 2014.-2020. godine.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na sadržaj amonija u obje rijeke može se ocijeniti dobrom i vrlo dobrom (ovisno o lokaciji i godini). Kao što je prikazano na **Slici 12.**, sadržaj amonija pokazuje oscilacije u promatranom razdoblju, a oscilacije su izražene i između rijeka i

između pojedinih lokacija. U Karašici je najveći pik uočen 2016. godine na lokaciji 21012, a u Vučici tako izražen pik nije uočen. Oscilacije amonija su izraženije u Karašici nego u Vučici. 2020. godine, na lokaciji 21012 uočen je veliki pad u odnosu na 2014. godinu, dok je na lokaciji 21019 uočen porast i stanje je iz vrlo dobrog prešlo u dobro. Na lokaciji 21007 uočen je pad u odnosu na 2014. godinu, dok je na lokaciji 21020 uočen porast vrijednosti amonija. Neovisno o tome, obzirom na amonij stanje Karašice i Vučice je dobro (osim na lokaciji 21012 gdje je vrlo dobro). Rezultata prethodnih studija s kojima bi mogli usporediti ove podatke koliko nam je poznato nema. Sumarno, prema **Tablici 3.** raspon amonija u obje je rijeke sličan i u Karašici iznosi 0,01-1,20 mg/L, a u Vučici 0,01-1,7 mg/L.



Slika 13. Grafički prikaz 50-tog percentila koncentracije nitrata površinske vode rijeke Karašice (gore) i Vučice (dolje) na lokaciji cesta Crnac Krčenik (21019), Črnkovci (21012) i nizvodno od Valpova (21021) te Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007), za razdoblje 2014.-2020. godine.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na sadržaj nitrata u obje rijeke može se ocijeniti vrlo dobrom i dobrom. Kao što je prikazano na **Slici 13.**, sadržaj nitrata pokazuje znatne oscilacije u promatranom razdoblju u obje rijeke. U Karašici je stanje vrlo dobro, osim 2014., 2015. i 2018. godine na lokaciji 21012. 2020. godine uočene su niže vrijednosti u odnosu na 2014. godinu ali usporedive s 2019. godinom. Pojedine lokacije Karašice dosta se razlikuju prema sadržaju nitrata, a sličnosti su uočene 2019. i 2020. godine između lokacija 21019 i 21021, što je i za očekivati obzirom na njihov smještaj na rijeci. U Vučici je stanje vrlo dobro, osim 2018. godine na lokaciji 21020. 2020. godine uočen je pad u odnosu na 2014. godinu, ali su vrijednosti malo veće u odnosu na 2019. godinu. Vrijednosti na dvije lokacije Vučice se dosta prate, osim 2018. godine (pik 21020).

Munjiko i sur. (1980.) su pronašli visok sadržaj nitrata u obje rijeke (Karašica 1,9-76 mg/L i Vučica 2,5-45 mg/L) [39], a slično su pronašli i Vidaček i sur. (1999.) koji su za površinsku vodu utvrdili sadržaj nitrata 7,6-74,2 mg/L [40]. Kao što se može vidjeti u **Tablici 4.**, raspon utvrđen u zadnjih sedam godina puno je manji i on iznosi 0,02-4,04 mg/L za Karašicu i 0,02-4,30 mg/L za Vučicu. U odnosu na prijašnje rezultate [39, 40] možemo reći da se kakvoća površinske vode ovog sliva obzirom na sadržaj nitrata nije pogoršala već eventualno poboljšala. Inače, povišena koncentracija nitrata posljedica je zagađenja otpadnim vodama kanalizacije, kućanstava i industrije, ali i pretjerane upotrebe dušičnih gnojiva. Uočen pad sadržaja nitrata vjerojatno je rezultat smanjene primjene poljoprivrednih gnojiva, smanjene industrijske proizvodnje i/ili poboljšanja sustava prerade otpadnih voda.

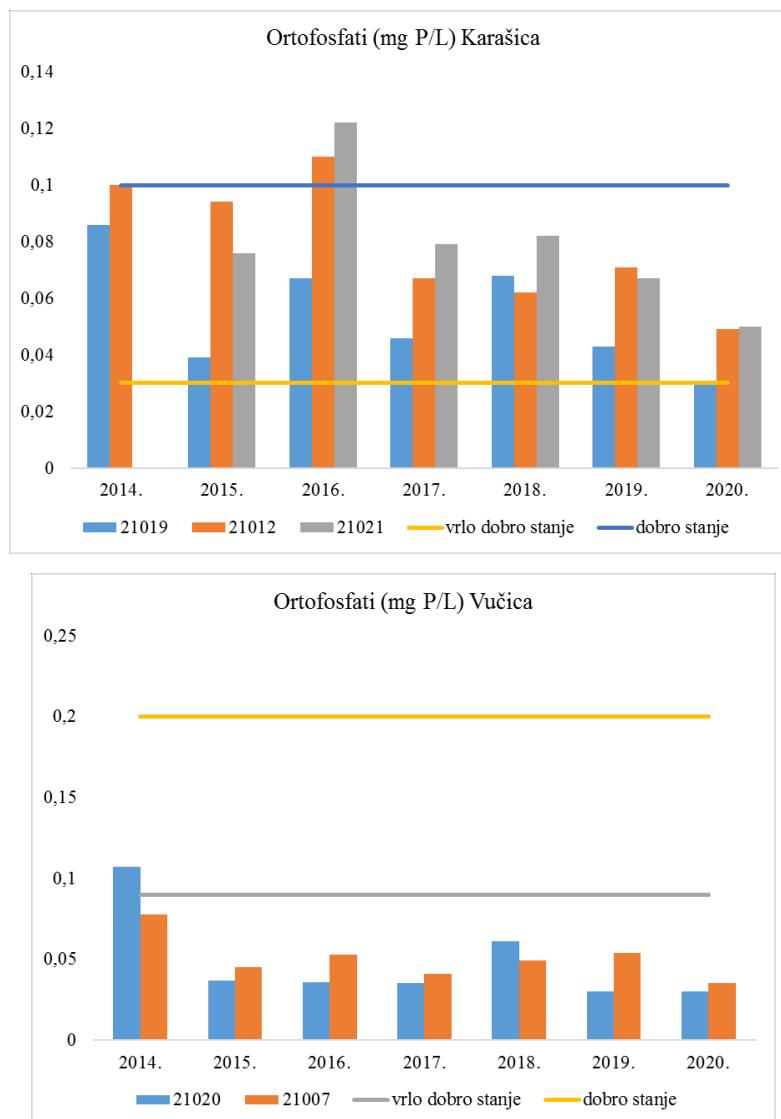
Povišene vrijednosti ukupnog dušika u vodi su još jedan pokazatelj zagađenja vode otpadnim vodama i poljoprivrednim gnojivima (ispiranje iz tla suvišnog gnojiva). Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na vrijednost ukupnog dušika na obje lokacije može se ocijeniti dobrom i vrlo dobrom (ovisno o lokaciji i godini), **Slika 14..**



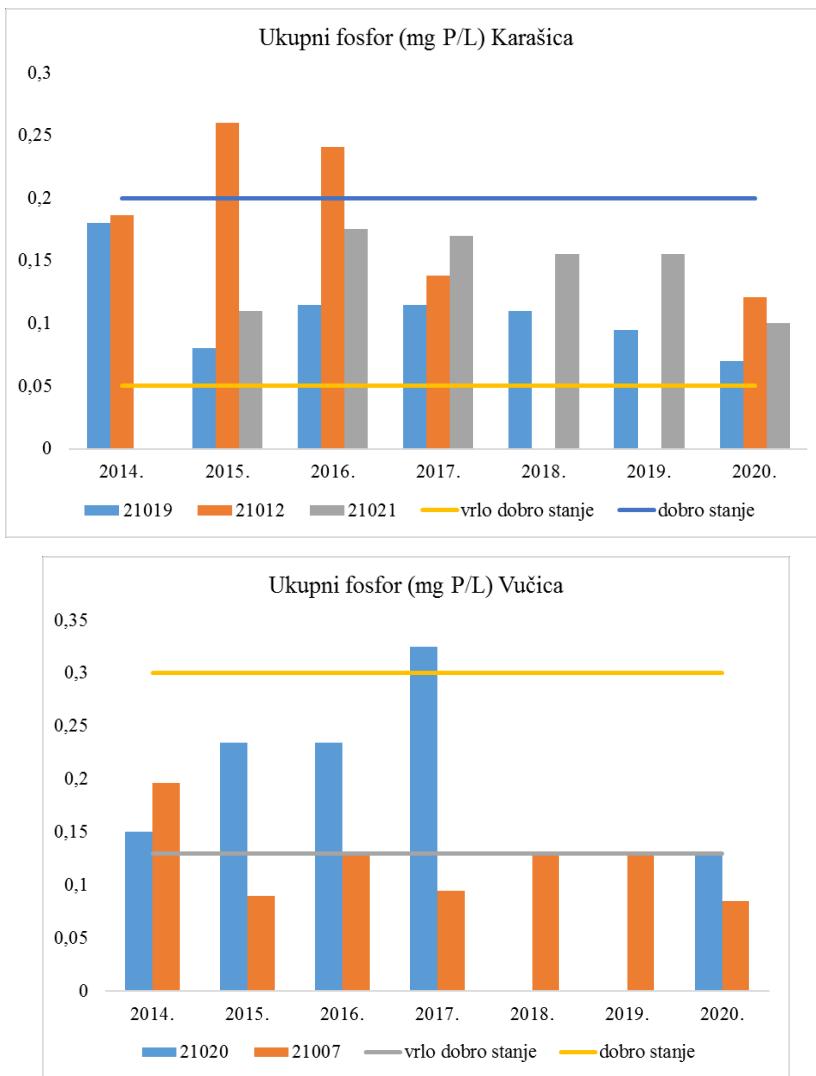
Slika 14. Grafički prikaz 50-tog percentila vrijednosti ukupnog dušika površinske vode rijeke Karašice (gore) i Vučice (dolje) na lokaciji cesta Crnac Krčenik (21019), Črnkovci (21012) i nizvodno od Valpova (21021) te Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007), za razdoblje 2014.-2020. godine.

Kao što je prikazano na **Slici 14.**, vrijednost ovog parametra pokazuje oscilacije u promatranom razdoblju, koje su slične oscilacijama uočenima kod sadržaja nitrata. Uočene oscilacije nisu iste u obje rijeke. Voda Karašice je, osim 2014. i 2018. godine na lokaciji 21012, obzirom na nitrate ocjenjena vrlo dobrom stanjem. 2018. godine uočene su najniže vrijednosti (osim za 21012), a nakon 2018. dolazi do blagog porasta vrijednosti. Godinu nakon, vrijednosti su iste, osim na 21012 gdje je uočen pad. Općenito su vrijednosti 2020. godine niže nego 2014. godine. Kada se usporede pojedine lokacije Karašice, vidi se da se vrijednosti među lokacijama dosta razlikuju, osim 2019. godine kada su međusobno prilično slične. U Vučici je uočena slična slika. Najviša vrijednost bila je 2018.godine na lokaciji

21020, kada je stanje vode obzirom na ovaj parametar na ovoj lokaciji bilo dobro. U ostalim godinama i lokacijama, stanje Vučice obzirom na nitrate je vrlo dobro, a vrijednosti uočene 2020. su niže od onih iz 2014. godine. Vrijednosti na dvije lokacije Vučice dosta su međusobno slične, osim 2018. godine. Prema **Tablici 4.** vidimo da se sadržaj ukupnog dušika u Karašici kreće u rasponu 0,25-9,58 mg/L, a u Vučici 0,66-5,38 mg/L i malo je manji od onoga utvrđenog u vodi Karašice.



Slika 15. Grafički prikaz 50-tog percentila koncentracije ortofosfata površinske vode rijeke Karašice (gore) i Vučice (dolje) na lokaciji cesta Crnac Krčenik (21019), Črnkovci (21012) i nizvodno od Valpova (21021) te Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007), za razdoblje 2014.-2020. godine.



Slika 16. Grafički prikaz 50-tog percentila vrijednosti ukupnog fosfora površinske vode rijeke Karašice (gore) i Vučice (dolje) na lokaciji cesta Crnac Krčenik (21019), Črnkovci (21012) i nizvodno od Valpova (21021) te Marjančaci (21020) i Petrijevci (21007), za razdoblje 2014.-2020. godine.

Rezultata prijašnjih studija s kojima bi usporedili dobivene vrijednosti sadržaja ortofosfata i ukupnog fosfora koliko znamo nema. Munjiko i sur. (1980.) samo navode povišenu koncentraciju fosfata u vodi Vučice [39].

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na vrijednost sadržaja ortofosfata voda Karašice se može ocijeniti dobrom i lošom, a voda Vučice vrlo dobrom i dobrom (ovisno o lokaciji i godini). Kao što je prikazano na **Slici 15.**, vrijednost 50-tog percentila za sadržaj ortofosfata pokazuje

znatne oscilacije u promatranom razdoblju, a među pojedinim lokacijama nema izražene sličnosti.

2016. godine, voda Vučice je obzirom na ovaj parametar ocjenjena lošom na dvije lokacije (21012 i 21021), dok je u ostalom periodu i na ostalim lokacijama ocjenjena dobrom. 2020. godine uočava se pad vrijednosti u odnosu na prethodne godine, a stanje na lokaciji 21019 je na granici dobrog i vrlo dobrog stanja. Voda Vučice je samo 2014. na lokaciji 21020 obzirom na ortofosfate loša, dok je u svim ostalim godinama i lokacijama ocjenjena vrlo dobrom. I ovdje se uočavaju oscilacije, blagi porast vrijednosti do 2018. godine nakon čega slijedi pad te su u konačnici vrijednosti 2020. godine niže od onih iz 2014. godine.

Ukupni fosfor pokazatelj je zagađenja čiji su izvor fekalije, gnojiva i deterdženti. Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju, kakvoća vode obzirom na ukupni fosfor u Karašici može se ocijeniti dobrom i lošom, a u Vučici vrlo dobrom, dobrom i lošom (ovisno o lokaciji i godini). Kao što je prikazano na **Slici 16.**, sadržaj ukupnog fosfora pokazuje oscilacije u promatranom razdoblju koje nisu iste u obje rijeke. Uočene oscilacije nisu slične oscilacijama sadržaja ortofosfata.

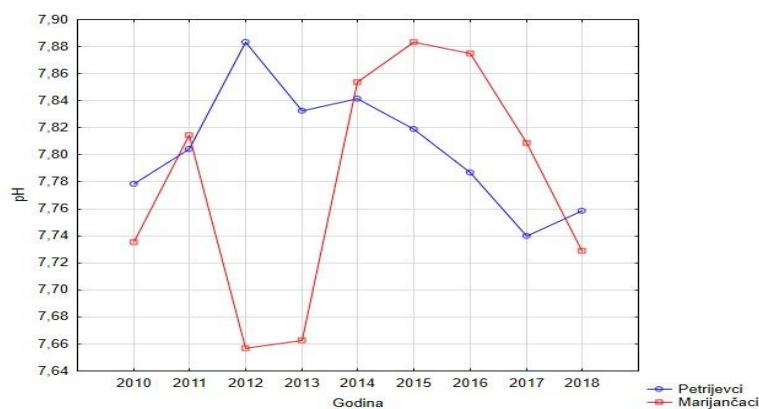
Voda Karašice se 2015. i 2016. godine obzirom na sadržaj fosfora na lokaciji 21012 može ocijeniti lošom, a u svim ostalim godinama i lokacijama se može ocijeniti dobrom. 2020. godine na svim lokacijama uočene su niže vrijednosti u odnosu na ostale periode. Voda Vučice se obzirom na ovaj parametar samo 2017. godine na lokaciji 21020 može ocijeniti lošom. U periodu od 2014. do 2015. godine, ona je dobra (2015. na lokaciji 21007 vrlo dobra), a od 2018. godine je vrlo dobra (već 2017. je vrlo dobra na lokaciji 21007), odnosno vrijednosti su na granici dobrog i vrlo dobrog stanja. 2020. godine stanje je vrlo dobro na obje lokacije. Uočeni pad sadržaja ortofosfata i ukupnog fosfora moguće je posljedica smanjenja primjene gnojiva //ili smanjene poljoprivredne proizvodnje.

U radu Amić i Tadić (2018.) napravljeno je predviđanje stanja kakvoće vode sliva za lokacije 21012 (Karašica) i 21007 (Vučica) za period 2016.-2020. godine primjenom linearne regresijske analize, a izmjereni podaci za taj period dani su u ovom radu. Navedeni rad za BPK₅ u navedenom periodu ne predviđa promjenu u odnosu na do tada uočeno stanje [47]. Prema **Slici 10.** vidimo da se stanje obzirom na BPK₅ nije znatno promijenilo, što je u skladu s predviđanjem. Previđanje za KPK-Mn u slučaju 21012 upućuje na padajući trend, a u slučaju 21007 na rastući trend, što bi značilo da glavnina zagađenja sliva potječe od Vučice [47]. Kao što je prikazano na **Slici 11.**, na lokaciji 21012 se stanje nije znatno promijenilo dok je na lokaciji 21007 iz lošeg (2014., 2016., 2017.) postalo dobro (2018. i

nakon), što se ne poklapa u potpunosti s predviđanjem. Predviđanje za nitrate i ukupni dušik pokazuje rastući trend za obje lokacije, ali manje izražen za lokaciju 21007, vjerojatno zbog manjeg udjela poljoprivrednih površina na ovom dijelu sliva [47]. Prema **Slikama 13. i 14.** vidimo da u pojedinom periodu dolazi do porasta navedenih vrijednosti i da one nakon toga padaju. Predviđanje za sadržaj ortofosfata na obje lokacije ukazuje na padajući trend, što se povezuje sa smanjenom primjenom poljoprivrednih gnojiva. U slučaju ukupnog fosfora, za lokaciju 21012 predviđen je rastući trend, dok za lokaciju 21007 nije uočen nikakv trend [47]. Na **Slikama 15. i 16.** vidimo situaciju koja je dijelom u skladu s predviđanjima.

4.1.1. Prikaz fizikalno-kemijskih parametara zasebno za svaki tok

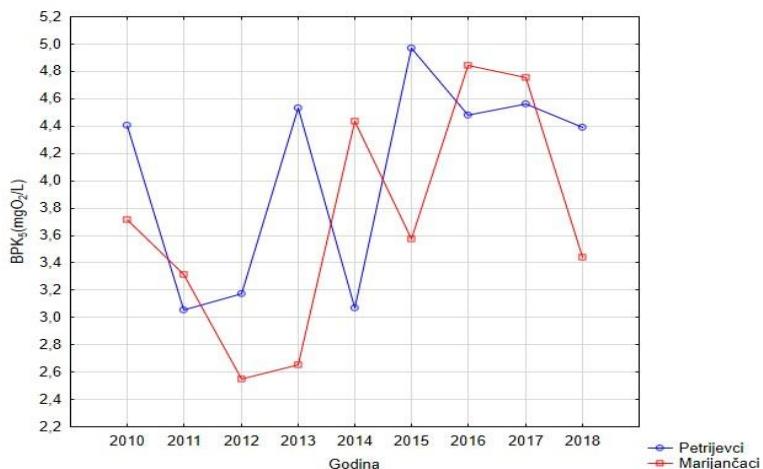
Grafički su prikazane godišnje srednje vrijednosti promatranih fizikalno-kemijskih parametara (pH, BPK₅, KPK-Mn, amonij, nitrati, ukupni dušik, ortofosfati i ukupni fosfor) tijekom 9 godina (2010.-2018.) za 2 lokacije na rijeci Vučici te 3 lokacije na rijeci Karašici. Na istom su grafičkom prikazu uvrštene sve promatrane lokacije jedne rijeke. Iz grafičkog prikaza vidljive su maksimalna i minimalna vrijednost promatranoj parametra, raspon vrijednosti parametra, te je lako uspoređivati vrijednosti parametara po godinama na različitim lokacijama rijeke. **Slike 17.-24.** predstavljaju grafički prikaz srednje vrijednosti po godini za svaku lokaciju i svaki parametar za rijeku Vučicu, dok **Slike 25.-32.** predstavljaju grafički prikaz srednje vrijednosti po godini za svaku lokaciju i svaki parametar za rijeku Karašicu.



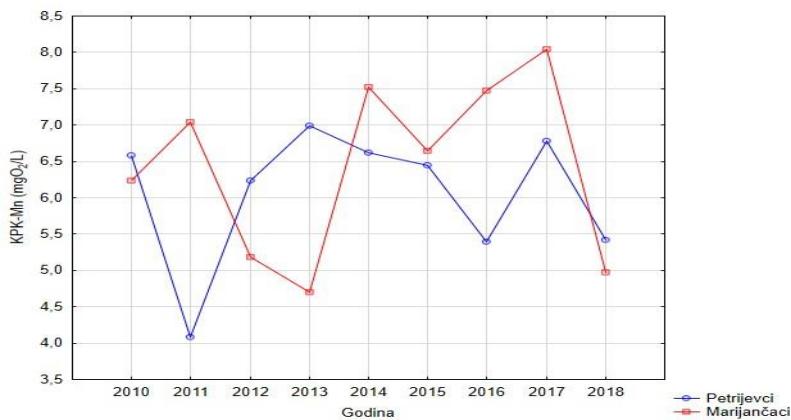
Slika 17. Grafički prikaz srednje godišnje pH vrijednosti rijeke Vučice za lokacije Marijančaci i Petrijevci u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

Minimalna vrijednost pH na lokaciji Marijančaci iznosila je 7,66 (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 7,88 (2015. godina), ukupni raspon je 0,22 pH jedinice. Uočen je pad pH vrijednosti u periodu 2015.-2018. godine što je vidljivo na **Slici 17**. Minimalna vrijednost pH na lokaciji Petrijevci iznosila je 7,74 (2017. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 7,88 (2012. godina), ukupni raspon je 0,14 pH jedinica. Uočen je pad pH vrijednosti u periodu 2014.-2018. godine prema **Slici 17**.

Minimalna vrijednost BPK_5 na lokaciji Marijančaci iznosila je 2,55 mg O₂/L (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 4,85 mg O₂/L (2016. godina), ukupni raspon je 2,3 mg O₂/L. Nije uočena posebna pravilnost u rastu ili padu promatranog parametra, tek pad vrijednosti u razdoblju 2016.-2018. godine. Minimalna vrijednost BPK_5 na lokaciji Petrijevci iznosila je 3,07 mg O₂/L (2011. i 2014. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 5,00 mg O₂/L (2015. godina), ukupni raspon je 1,93 mg O₂/L što je vidljivo na **Slici 18**. Nije uočena posebna pravilnost u rastu ili padu promatranog parametra, tek pad vrijednosti u razdoblju 2016.-2018. godine.

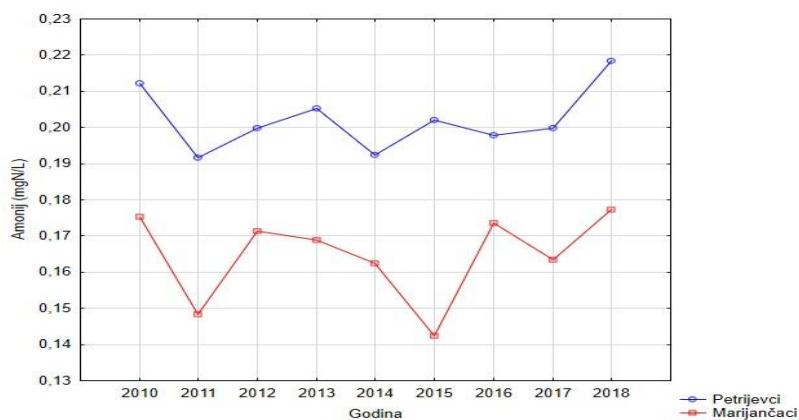


Slika 18. Grafički prikaz srednje godišnje BPK₅ vrijednosti rijeke Vučice za lokacije Marijančaci i Petrijevci u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.



Slika 19. Grafički prikaz srednje godišnje KPK-Mn vrijednosti rijeke Vučice za lokacije Marijančaci i Petrijevci u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

Minimalna vrijednost KPK-Mn na lokaciji Marijančaci iznosila je 4,75 mg O₂/L (2013. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 8,00 mg O₂/L (2017. godina), ukupni raspon je 3,25 mg O₂/L. Uočen je pad vrijednosti u razdoblju 2011.-2013. godine te rast vrijednosti u razdoblju 2013.-2016. godine što je prikazano na **Slici 19**. Minimalna vrijednost KPK-Mn na lokaciji Petrijevci iznosila je 4,1 mg O₂/L (2011. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 7,00 mg O₂/L (2013. godina), ukupni raspon je 2,9 mg O₂/L prema **Slici 19**. Nije uočena posebna pravilnost u rastu ili padu promatranog parametra tijekom godina.

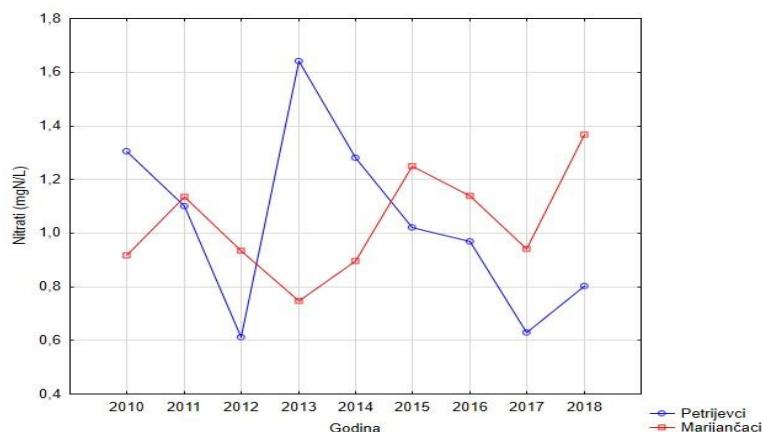


Slika 20. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti amonija rijeke Vučice za lokacije Marijančaci i Petrijevci u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

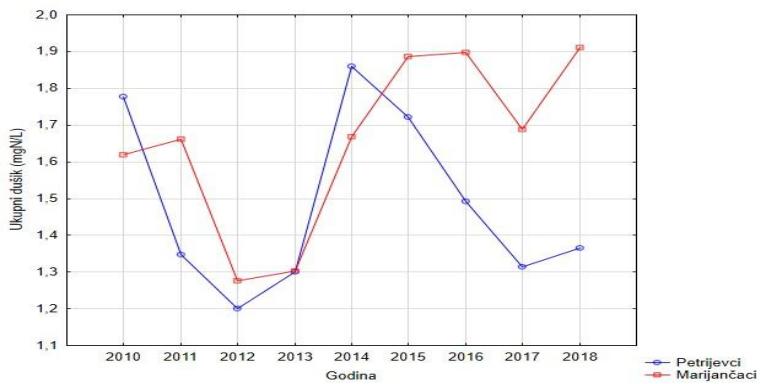
Minimalna vrijednost amonija na lokaciji Marijančaci iznosila je 0,142 mg N/L (2015. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,178 mg N/L (2018. godina), ukupni raspon je

0,036 mg N/L. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2012.-2015. godine što je vidljivo na **Slici 20**. Minimalna vrijednost amonija na lokaciji Petrijevci iznosila je 0,192 mg N/L (2011. i 2014. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,219 mg N/L (2018. godina), ukupni raspon je 0,027 mg N/L. Uočen je rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2014.-2018. godine. Sveukupno, uočene su niže vrijednost amonija na lokaciji Marijančaci u odnosu na lokaciju Petrijevci što je vidljivo na **Slici 20**.

Minimalna vrijednost nitrata na lokaciji Marijančaci iznosila je 0,75 mg N/L (2013. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,35 mg N/L (2018. godina), ukupni raspon je 0,6 mg N/L. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2011.-2013. te 2015.-2017. godine i rast vrijednosti za razdoblje 2013.-2015. godine što je prikazano na **Slici 21**. Minimalna vrijednost nitrata na lokaciji Petrijevci iznosila je 0,6 mg N/L (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,62 mg N/L (2013. godina), ukupni raspon je 1,02 mg N/L. Uočen je izraziti rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2012.-2013. godine te potom pad u razdoblju 2013.-2017. godine što je vidljivo na **Slici 21**.

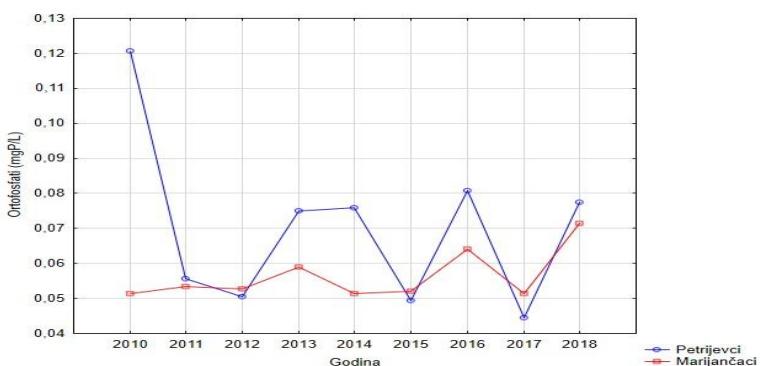


Slika 21. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti nitrata rijeke Vučice za lokacije Marijančaci i Petrijevci u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.



Slika 22. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti ukupnog dušika rijeke Vučice za lokacije Marijančaci i Petrijevci u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

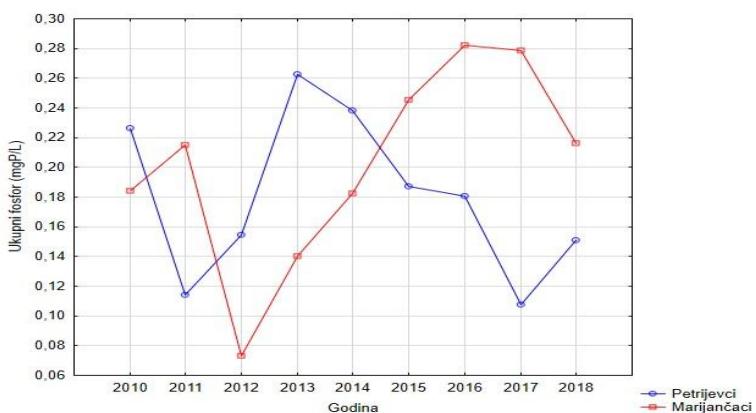
Minimalna vrijednost ukupnog dušika na lokaciji Marijančaci iznosila je 1,2 mg N/L (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,86 mg N/L (2014. godina), ukupni raspon je 0,66 mg N/L. Uočen je izraziti rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2012.-2016. godine što je prikazano na **Slici 22**. Minimalna vrijednost ukupnog dušika na lokaciji Petrijevci iznosila je 1,2 mg N/L (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,85 mg N/L (2014. godina), ukupni raspon je 0,65 mg N/L. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2010.-2012. te 2014.-2017. godine ali i rast vrijednosti parametra u razdoblju 2012.-2014. godine što je vidljivo na **Slici 22**.



Slika 23. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti ortofosfata rijeke Vučice za lokacije Marijančaci i Petrijevci u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

Minimalna vrijednost ortofosfata na lokaciji Marijančaci iznosila je 0,051 mg P/L (2014. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,065 mg P/L (2016. godina), ukupni

raspon je 0,205 mg P/L. Nije uočena posebna pravilnost u rastu ili padu promatranog parametra tijekom godina što je prikazano na **Slici 23**. Minimalna vrijednost ortofosfata na lokaciji Petrijevci iznosila je 0,045 mg N/L (2017. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,12 mg N/L (2010. godina), ukupni raspon je 0,075 mg N/L prema **Slici 23**. Nije uočena posebna pravilnost u rastu ili padu promatranog parametra tijekom godina. Sveukupno, uočene su niže vrijednosti ortofosfata na lokaciji Marijančaci u odnosu na lokaciju Petrijevci, te su uočene veće oscilacije promjene parametra na lokaciji Petrijevci tijekom godina što je vidljivo na **Slici 23**.

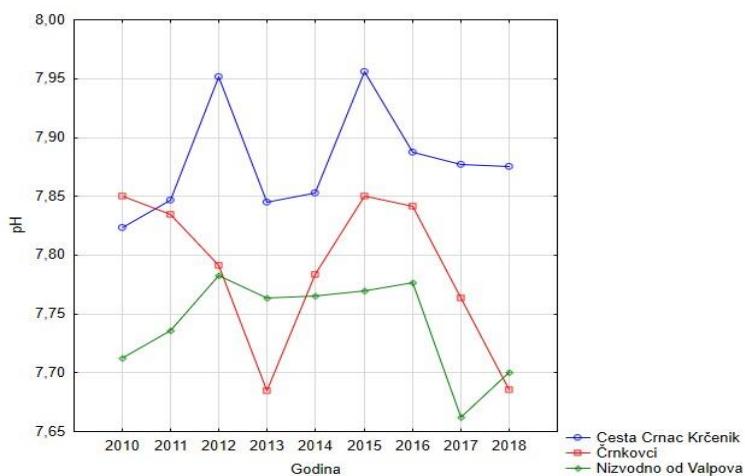


Slika 24. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti ukupnog fosfora rijeke Vučice za lokacije Marijančaci i Petrijevci u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

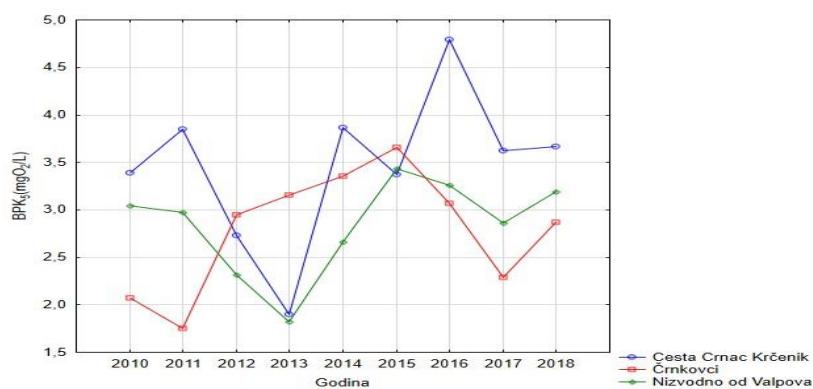
Minimalna vrijednost ukupnog fosfora na lokaciji Marijančaci iznosila je 0,07 mg P/L (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,28 mg P/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,21 mg P/L. Uočen je izraziti rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2012.-2017. godine što je prikazano na **Slici 24**. Minimalna vrijednost ukupnog fosfora na lokaciji Petrijevci iznosila je 0,11 mg N/L (2017. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,26 mg N/L (2013. godina), ukupni raspon je 0,15 mg N/L što je vidljivo na **Slici 24**. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2013.-2017. godine.

Minimalna vrijednost pH na lokaciji cesta Crnac Krčenik iznosila je 7,83 (2010. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 7,95 (2012. i 2015. godina), ukupni raspon je 0,12 pH jedinica. Uočen je pad pH vrijednosti u periodu 2015.-2018. godine što je vidljivo na **Slici 25**. Minimalna vrijednost pH na lokaciji Črnkovci iznosila je 7,68 (2013. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 7,85 (2010. i 2015. godina), ukupni raspon je 0,17 pH jedinica.

Uočen je pad pH vrijednosti u periodu 2015.-2018. godine prema **Slici 25.** Minimalna vrijednost pH na lokaciji nizvodno od Valpova iznosila je 7,66 (2017. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 7,78 (2012. godina), ukupni raspon je 0,12 pH jedinice. Uočene su podjednake pH vrijednosti u periodu 2012.-2016. godine. Sveukupno, uočene su više vrijednosti pH na lokaciji cesta Crnac Krčenik u odnosu na preostale dvije lokacije na rijeci Karašici što je prikazano na **Slici 25.**



Slika 25. Grafički prikaz srednjeg godišnjeg pH rijeke Karašice za lokacije cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

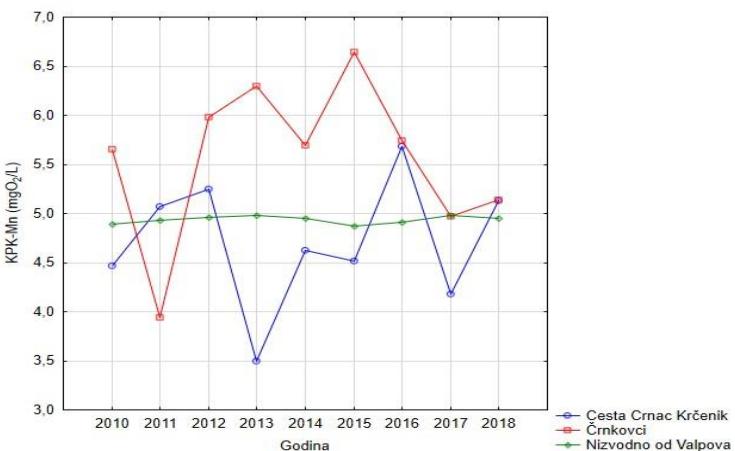


Slika 26. Grafički prikaz srednje godišnje BPK₅ vrijednosti rijeke Karašice za lokacije cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

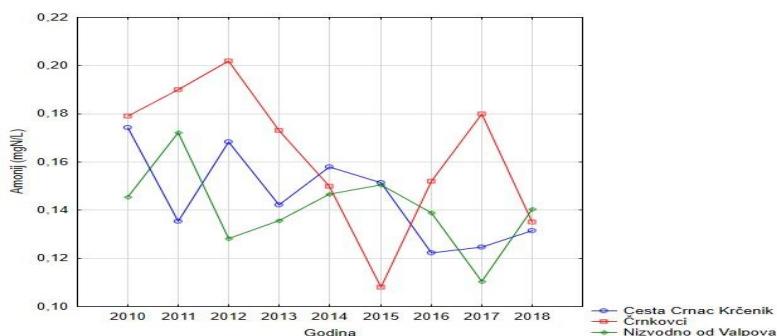
Minimalna vrijednost BPK_5 na lokaciji cesta Crnac Krčenik iznosila je 1,8 mg O₂/L (2013. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 4,75 mg O₂/L (2016. godina), ukupni raspon je 2,95 mg O₂/L. Uočen je izraziti pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2011.-2013. godine. Minimalna vrijednost BPK_5 na lokaciji Črnkovci iznosila je 1,75 mg O₂/L (2011. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 3,60 mg O₂/L (2015. godina), ukupni raspon je 1,85 mg O₂/L što je prikazano na **Slici 26**. Uočen je izraziti rast promatranog parametra u razdoblju 2011.-2015. godine. Minimalna vrijednost BPK_5 na lokaciji nizvodno od Valpova iznosila je 1,8 mg O₂/L (2013 godina) dok je maksimalna vrijednost bila 3,40 mg O₂/L (2015. godina), ukupni raspon je 1,47 mg O₂/L prema **Slici 26**. Uočen je rast promatranog parametra u razdoblju 2013.-2015. godine.

Minimalna vrijednost KPK-Mn na lokaciji cesta Crnac Krčenik iznosila je 3,50 mg O₂/L (2013. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 5,70 mg O₂/L (2016. godina), ukupni raspon je 2,20 mg O₂/L. Nije uočena posebna pravilnost u rastu ili padu promatranog parametra tijekom godina. Minimalna vrijednost KPK-Mn na lokaciji Črnkovci iznosila je 3,9 mg O₂/L (2011. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 6,70 mg O₂/L (2015. godina), ukupni raspon je 2,8 mg O₂/L što je vidljivo na **Slici 27**. Uočen je rast promatranog parametra u razdoblju 2012.-2015. godine. Minimalna vrijednost KPK-Mn na lokaciji nizvodno od Valpova iznosila je 4,8 mg O₂/L (2015. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 5,00 mg O₂/L (2013. i 2017. godina), ukupni raspon je 0,2 mg O₂/L što je vidljivo na **Slici 27**. Uočena je stabilnost i jednakost promatranog parametra tijekom godina.

Minimalna vrijednost amonija na lokaciji cesta Crnac Krčenik iznosila je 0,124 mg N/L (2016. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,175 mg N/L (2010. godina), ukupni raspon je 0,051 mg N/L. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2014.-2016. godine. Minimalna vrijednost amonija na lokaciji Črnkovci iznosila je 0,108 mg N/L (2015. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,200 mg N/L (2012. godina), ukupni raspon je 0,092 mg N/L. Uočen je izraziti pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2012.-2015. godine što je vidljivo na **Slici 28**. Minimalna vrijednost amonija na lokaciji nizvodno od Valpova iznosila je 0,11 mg N/L (2017. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,172 mg N/L (2011. godina), ukupni raspon je 0,062 mg N/L. Uočen je rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2012.-2015. godine a zatim pad vrijednosti u razdoblju 2015.-2017. godine što je prikazano na **Slici 28**.



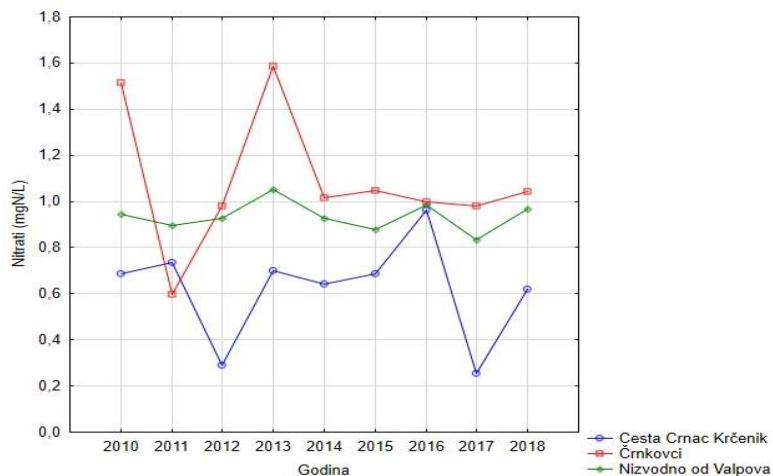
Slika 27. Grafički prikaz srednje godišnje KPK-Mn vrijednosti rijeke Karašice za lokacije cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.



Slika 28. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti amonija rijeke Karašice za lokacije cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

Minimalna vrijednost nitrata na lokaciji cesta Crnac Krčenik iznosila je 0,28 mg N/L (2017. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,98 mg N/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,7 mg N/L. Uočen je rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2012.-2016. godine. Minimalna vrijednost nitrata na lokaciji Črnkovci iznosila je 0,6 mg N/L (2011. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,59 mg N/L (2013. godina), ukupni raspon je 0,99 mg N/L. Uočen je izraziti rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2011.-2013. godine te potom pad vrijednosti u razdoblju 2013.-2017. godine što je vidljivo na **Slici 29.** Minimalna vrijednost nitrata na lokaciji nizvodno od Valpova iznosila je 0,82 mg N/L (2017. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,05 mg N/L (2013. godina), ukupni raspon

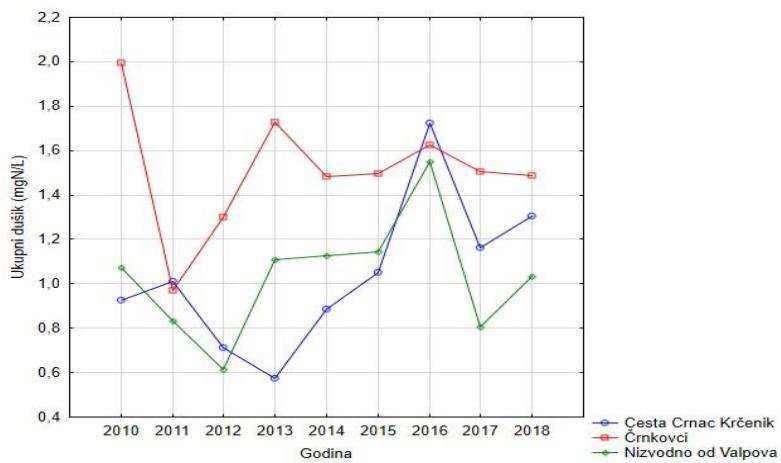
je 0,23 mg N/L. Nije uočena posebna pravilnost u rastu ili padu promatranog parametra tijekom godina.



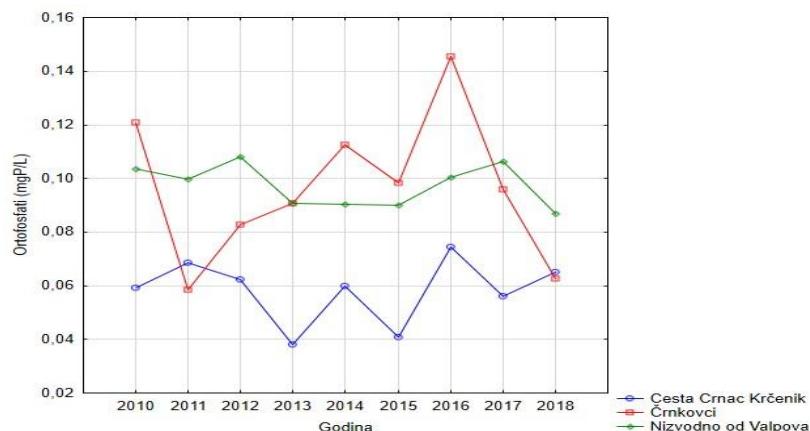
Slika 29. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti nitrata rijeke Karašice za lokacije cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

Minimalna vrijednost ukupnog dušika na lokaciji cesta Crnac Krčenik iznosila je 0,58 mg N/L (2013. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,72 mg N/L (2016. godina), ukupni raspon je 1,14 mg N/L. Uočen je izraziti rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2013.-2016. godine. Minimalna vrijednost ukupnog dušika na lokaciji Črnkovci iznosila je 0,98 mg N/L (2011. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 2,00 mg N/L (2010. godina), ukupni raspon je 1,02 mg N/L. Uočen je rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2011.-2013. godine što je vidljivo na **Slici 30**.

Minimalna vrijednost ukupnog dušika na lokaciji nizvodno od Valpova iznosila je 0,60 mg N/L (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,56 mg N/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,96 mg N/L. Uočen je rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2012.-2016. godine što je prikazano na **Slici 30**.



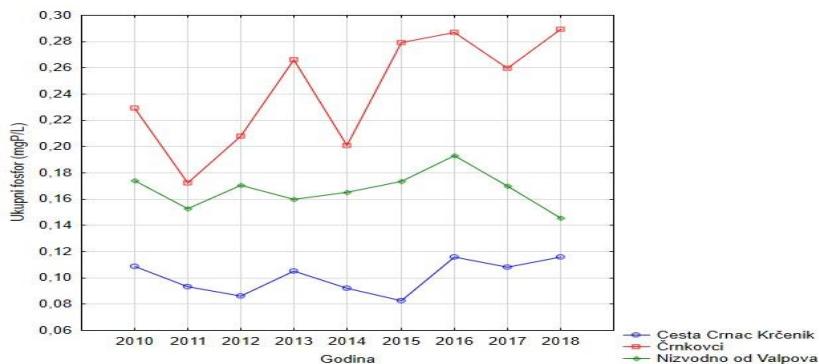
Slika 30. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti ukupnog dušika rijeke Karašice za lokacije cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.



Slika 31. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti ortofosfata rijeke Karašice za lokacije cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

Minimalna vrijednost ortofosfata na lokaciji cesta Crnac Krčenik iznosila je 0,039 mg P/L (2013. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,073 mg P/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,034 mg P/L. Nije uočena posebna pravilnost u rastu ili padu promatranog parametra tijekom godina. Minimalna vrijednost ortofosfata na lokaciji Črnkovci iznosila je 0,06 mg N/L (2011. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,146 mg N/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,086 mg N/L što je prikazano na **Slici 31**. Uočen je rast promatranog parametra u razdoblju 2011.-2016. godine. Minimalna vrijednost ortofosfata na lokaciji

nizvodno od Valpova iznosila je 0,088 mg N/L (2018. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,108 mg N/L (2012. godina), ukupni raspon je 0,02 mg N/L. Uočen je blagi rast promatranog parametra u razdoblju 2013.-2017. godine. Sveukupno, uočene su niže vrijednosti ortofosfata na lokaciji cesta Crnac Krčenik u odnosu na preostale dvije lokacije na rijeci Karašici što je vidljivo na **Slici 31**.



Slika 32. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti ukupnog fosfora rijeke Karašice za lokacije cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

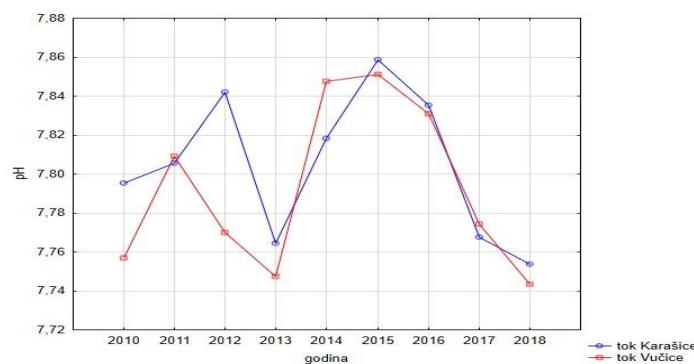
Minimalna vrijednost ukupnog fosfora na lokaciji cesta Crnac Krčenik iznosila je 0,08 mg P/L (2015. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,118 mg P/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,038 mg P/L. Nije uočena posebna pravilnost u rastu ili padu promatranog parametra tijekom godina. Minimalna vrijednost ukupnog fosfora na lokaciji Črnkovci iznosila je 0,174 mg N/L (2011. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,286 mg N/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,112 mg N/L što je prikazano na **Slici 32**. Uočen je rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2011.-2013 te 2014.-2016. godine. Minimalna vrijednost ukupnog fosfora na lokaciji nizvodno od Valpova iznosila je 0,146 mg N/L (2018. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,195 mg N/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,049 mg N/L prema **Slici 32**. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2016.-2018. godine. Sveukupno, uočene su niže vrijednosti ukupnog fosfora na lokaciji cesta Crnac Krčenik u odnosu na lokacije Črnkovci i nizvodno od Valpova, a najviše vrijednosti zabilježene su na lokaciji Črnkovci što je vidljivo na **Slici 32**.

4.1.2. Usporedba fizikalno-kemijskih parametara između toka Karašice i Vučice

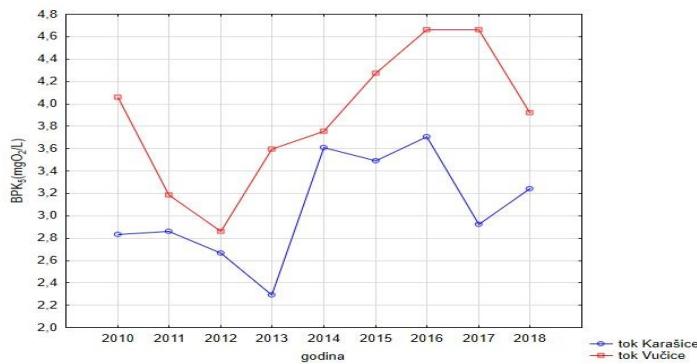
Grafički su prikazane godišnje srednje vrijednosti promatranih fizikalno-kemijskih parametara (pH, BPK₅, KPK-Mn, amonij, nitrati, ukupni dušik, ortofosfati i ukupni fosfor) tijekom 9 godina (2010.-2018.) za tokove rijeka Karašice i Vučice. Na istom su grafičkom prikazu uvršteni i tok rijeke Karašice i tok rijeke Vučice. Iz grafičkog prikaza vidljive su maksimalna i minimalna vrijednost promatranog parametra, raspon vrijednosti parametra, te je lako uspoređivati vrijednosti parametara po godinama za tokove rijeka. **Slike 33.-40.** predstavljaju grafički prikaz srednje vrijednosti po godini za svaki tok i svaki parametar.

Minimalna vrijednost pH na toku Karašice iznosila je 7,765 (2013. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 7,86 (2015. godina), ukupni raspon je 0,095 pH jedinice. Uočen je rast pH vrijednosti u periodu 2013.-2015. a potom pad vrijednosti od 2015.-2018. godine što je vidljivo na **Slici 33.** Minimalna vrijednost pH na toku Vučice iznosila je 7,745 (2018. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 7,85 (2015. godina), ukupni raspon je 0,105 pH jedinica. Uočen je rast pH vrijednosti u periodu 2013.-2015. a potom pad u periodu 2015.-2018. godine što je prikazano na **Slici 33.**

Minimalna vrijednost BPK₅ na toku Karašice iznosila je 2,30 mg O₂/L (2013. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 3,70 mg O₂/L (2016. godina), ukupni raspon je 1,40 mg O₂/L. Uočen je značajan rast pH vrijednosti u razdoblju 2013.-2014.godine što je prikazano na **Slici 34.** Minimalna vrijednost BPK₅ na toku Vučice iznosila je 2,85 mg O₂/L (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 4,65 mg O₂/L (2016. i 2017. godina), ukupni raspon je 1,85 mg O₂/L. Uočen je značajan rast BPK₅ vrijednosti u razdoblju 2012.-2017. godine što je vidljivo na **Slici 34.**

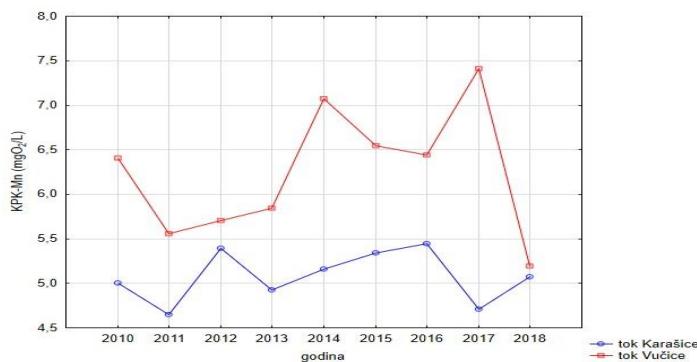


Slika 33. Grafički prikaz srednje godišnje pH vrijednosti za tokove rijeka Karašice i Vučice u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.



Slika 34. Grafički prikaz srednje godišnje BPK₅ vrijednosti za tokove rijeke Karašice i Vučice u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

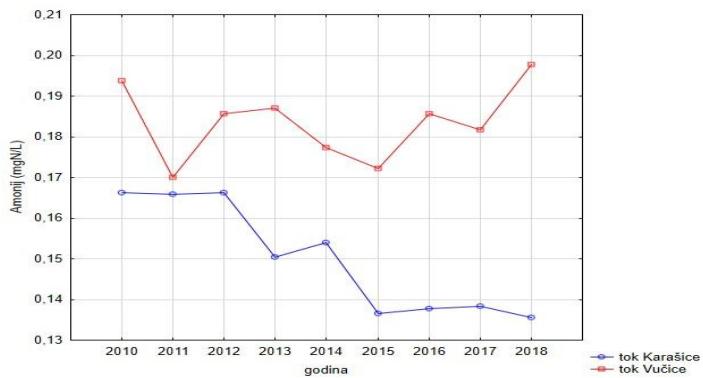
Minimalna vrijednost KPK-Mn na toku Karašice iznosila je 4,70 mg O₂/L (2011. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 5,40 mg O₂/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,70 mg O₂/L. Uočen je rast vrijednosti parametra u razdoblju 2013.-2016. godine prema **Slici 35.** Minimalna vrijednost KPK-Mn na toku Vučice iznosila je 5,25 mg O₂/L (2018. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 7,45 mg O₂/L (2017. godina), ukupni raspon je 2,20 mg O₂/L što je vidljivo na **Slici 35.** Uočen je rast vrijednosti u razdoblju 2011.-2014. godine te izraziti pad nakon 2017. godine. Sveukupno, uočene su niže vrijednosti BPK₅ i KPK-Mn na toku Karašice u odnosu na tok Vučice što je vidljivo na **Slikama 34. i 35.**



Slika 35. Grafički prikaz srednje godišnje KPK-Mn vrijednosti za tokove rijeke Karašice i Vučice u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

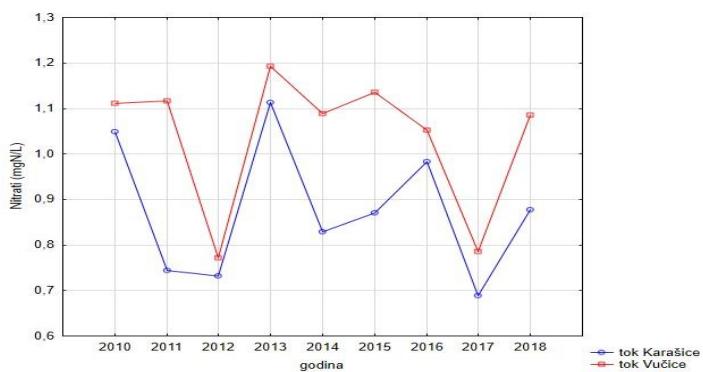
Minimalna vrijednost amonija na toku Karašice iznosila je 0,135 mg N/L (2018. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,167 mg N/L (2012. godina), ukupni raspon je 0,032 mg N/L što je prikazano na **Slici 36.** Uočen je pad vrijednosti parametra tijekom

praćenog razdoblja. Minimalna vrijednost amonija na toku Vučice iznosila je 0,17 mg N/L (2011. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,198 mg N/L (2018. godina), ukupni raspon je 0,028 mg N/L. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2013.-2015. godine te potom rast u razdoblju 2015.-2018., što je vidljivo na **Slici 36.**



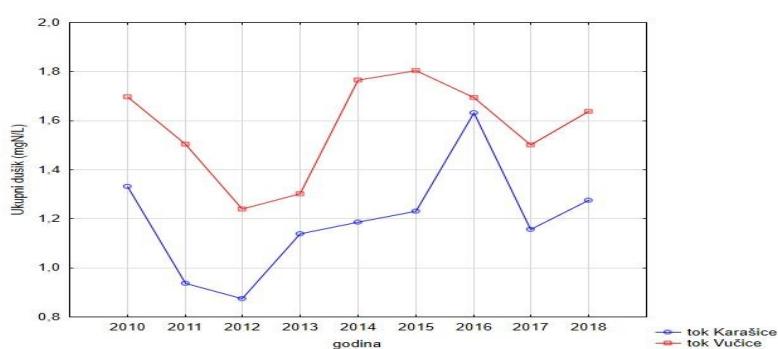
Slika 36. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti amonija za tokove rijeka Karašice i Vučice u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

Minimalna vrijednost nitrata na toku Karašice iznosila je 0,69 mg N/L (2017. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,11 mg N/L (2013. godina), ukupni raspon je 0,42 mg N/L. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2013.-2017. godine što je vidljivo na **Slici 37.** Minimalna vrijednost nitrata na toku Vučice iznosila je 0,77 mg N/L (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,195 mg N/L (2013. godina), ukupni raspon je 0,425 mg N/L. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2013.-2017. što je vidljivo na **Slici 37.**

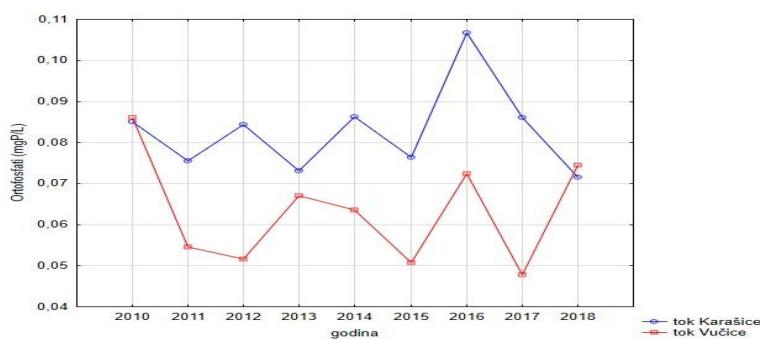


Slika 37. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti nitrata za tokove rijeka Karašice i Vučice u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

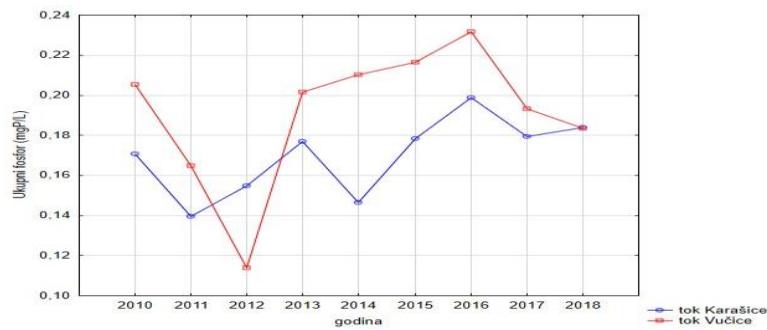
Minimalna vrijednost ukupnog dušika na toku Karašice iznosila je 0,87 mg N/L (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,64 mg N/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,77mg N/L. Uočen je rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2012.-2016. godine što je prikazano na **Slici 38**. Minimalna vrijednost ukupnog dušika na toku Vučice iznosila je 1,24 mg N/L (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 1,8 mg N/L (2015. godina), ukupni raspon je 0,56 mg N/L. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2010.-2012. te 2015.-2017. godine ali i rast vrijednosti u razdoblju 2012.-2015. godine što je vidljivo na **Slici 38**. Sveukupno, uočene su niže vrijednosti amonija, nitrata te ukupnog dušika na toku Karašice u odnosu na tok Vučice što je vidljivo na **Slikama 36.-38**.



Slika 38. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti ukupnog dušika za tokove rijeka Karašice i Vučice u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.



Slika 39. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti ortofosfata za tokove rijeka Karašice i Vučice u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.



Slika 40. Grafički prikaz srednje godišnje vrijednosti ukupnog fosfora za tokove rijeka Karašice i Vučice u vremenskom periodu 2010.-2018. godine.

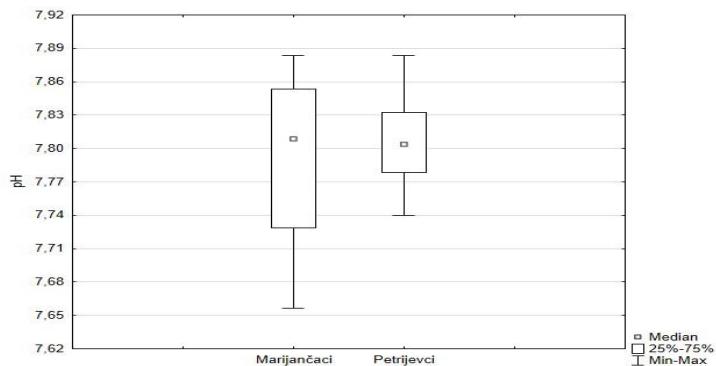
Minimalna vrijednost ortofosfata na toku Karašice iznosila je 0,072 mg P/L (2018. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,108 mg P/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,036 mg P/L. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2016.-2018. godine. Minimalna vrijednost ortofosfata na toku Vučice iznosila je 0,048 mg N/L (2017. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,075 mg N/L (2018. godina), ukupni raspon je 0,027 mg N/L što je prikazano na **Slici 39**. Nije uočena posebna pravilnost u rastu ili padu promatranog parametra tijekom godina. Sveukupno, uočene su niže vrijednosti ortofosfata na toku Vučice u odnosu na tok Karašice što je vidljivo na **Slici 39**.

Minimalna vrijednost ukupnog fosfora na toku Karašice iznosila je 0,14 mg P/L (2011. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,195 mg P/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,055 mg P/L. Uočen je rast vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2011.-2013. te 2014.-2016. godine što je vidljivo na **Slici 40**. Minimalna vrijednost ukupnog fosfora na toku Vučice iznosila je 0,115 mg N/L (2012. godina) dok je maksimalna vrijednost bila 0,23 mg N/L (2016. godina), ukupni raspon je 0,115 mg N/L. Uočen je pad vrijednosti promatranog parametra u razdoblju 2010.-2012. te 2016.-2018. godine i rast vrijednosti u razdoblju 2012.-2016. godine što je prikazano na **Slici 40**.

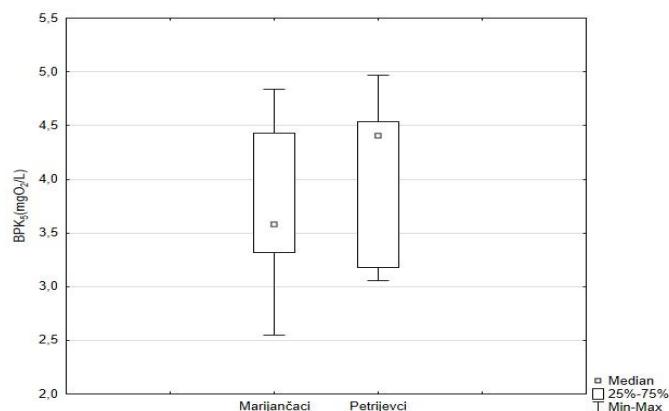
4.2. Test predznaka (engl. *Sign test*)

Test predznaka (engl. *Sign test*) neparametrijski je test koji se koristi za usporedbu dviju ovisnih vrijabli a u ovom radu korišten je za usporedbu fizikalno-kemijskih parametara (pH, BPK₅, KPK-Mn, amonij, nitrati, ukupni dušik, ortofosfati i ukupni fosfor) dviju lokacija na rijeci Vučici (Marijančaci i Petrijevci). Na **Slikama 41.-48.** grafički su prikazani rezultati

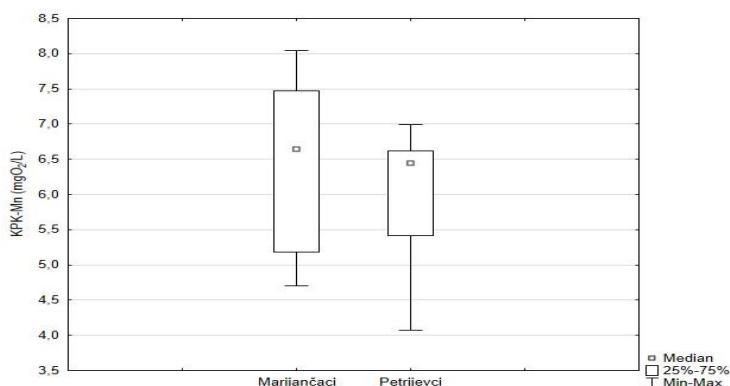
testa, prikazana je vrijednost za svaku lokaciju i svaki parametar tijekom 9 godina (2010.-2018.). Prikazana je vrijednost medijana, minimalna i maksimalna vrijednost te raspon 25-75 % vrijednosti promatranog parametra.



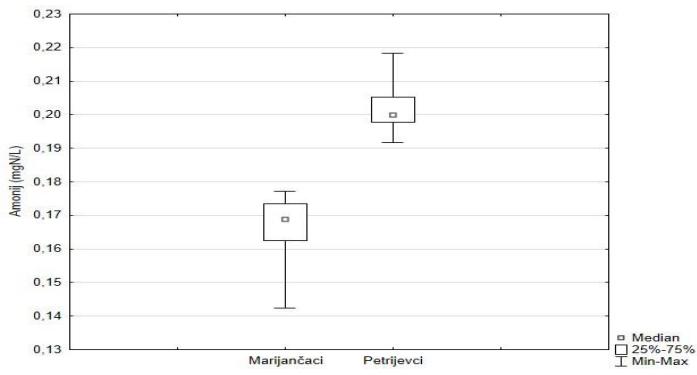
Slika 41. Grafički prikaz rezultata testa predznaka za pH vrijednosti rijeke Vučice na lokacijama Marijančaci i Petrijevci za razdoblje 2010.-2018. godine; p = 1,00000.



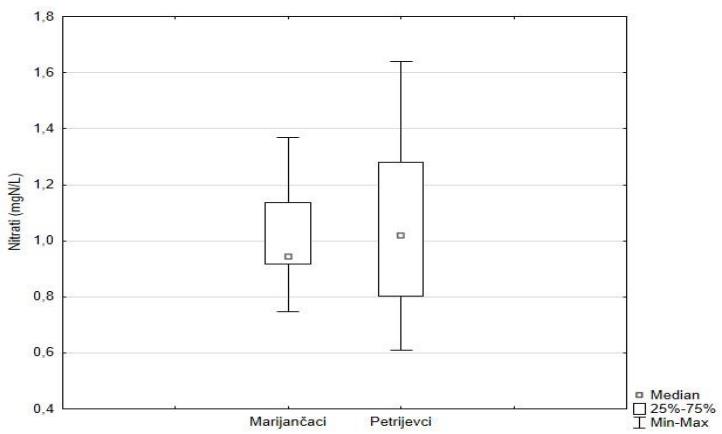
Slika 42. Grafički prikaz rezultata testa predznaka za BPK₅ vrijednosti rijeke Vučice na lokacijama Marijančaci i Petrijevci za razdoblje 2010.-2018. godine; p = 0,98320.



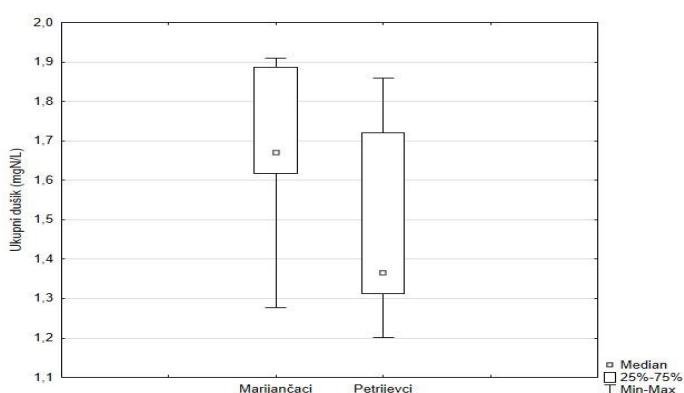
Slika 43. Grafički prikaz rezultata testa predznaka za KPK-Mn vrijednosti rijeke Vučice na lokacijama Marijančaci i Petrijevci za razdoblje 2010.-2018. godine; p = 0,99321.



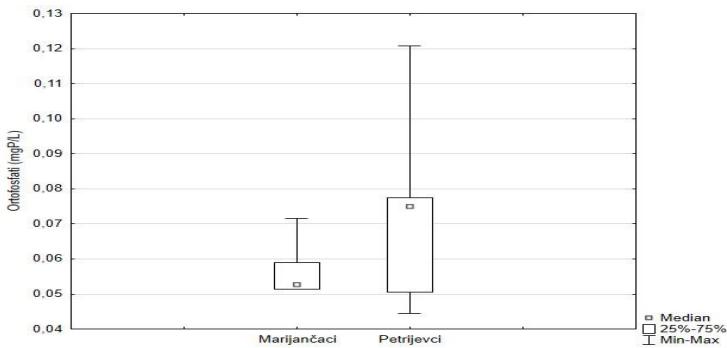
Slika 44. Grafički prikaz rezultata testa predznaka za amonij rijeke Vučice na lokacijama Marijančaci i Petrijevci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,00766$.



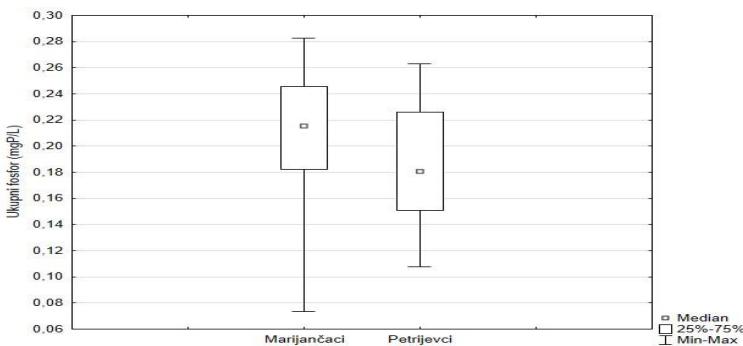
Slika 45. Grafički prikaz rezultata testa predznaka za nitrile rijeke Vučice na lokacijama Marijančaci i Petrijevci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,50498$.



Slika 46. Grafički prikaz rezultata testa predznaka za ukupni dušik rijeke Vučice na lokacijama Marijančaci i Petrijevci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,18242$



Slika 47. Grafički prikaz rezultata testa predznaka za ortofosfate rijeke Vučice na lokacijama Marijančaci i Petrijevci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,50498$.



Slika 48. Grafički prikaz rezultata testa predznaka za ukupni fosfor rijeke Vučice na lokacijama Marijančaci i Petrijevci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 1,00000$.

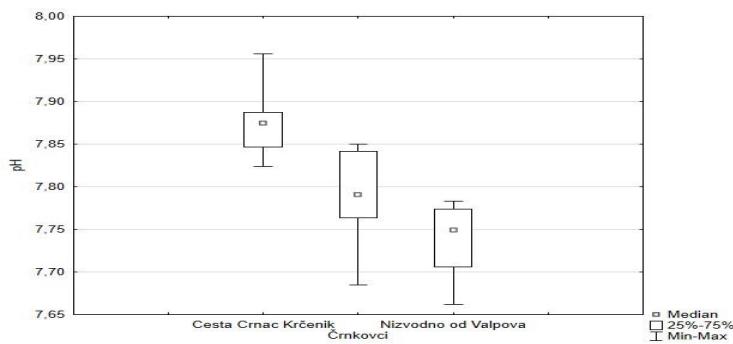
Da bi razlika između promatranih ovisnih varijabli bila statistički značajna p vrijednost mora biti manja od 0,05. Rezultati testa predznaka za promatrane ovisne varijable, lokacije Marijančaci i Petrijevci, pokazali su postojanje statistički značajne razlike samo za parametar amonij ($p = 0,00766$), **Slika 44.** Kod ostalih fizikalno-kemijskih parametara (**Slike 41.-43., 45.-48.**) nije uočena statistički značajna razlika.

Uspoređeni su rezultata testa predznaka (**Slike 41.-48.**) s grafičkim prikazima fizikalno-kemijskih parametara lokacija Marijančaci i Petrijevci na rijeci Vučici (**Slike 17.-24.**). Vidljivo je da su vrijednosti koncentracije amonija znatno više na lokaciji Petrijevci u odnosu na lokaciju Marijančaci što je vidljivo na **Slikama 20. i 44.** Uočene su više vrijednosti pH, KPK-Mn, nitrata i ukupnog dušika na lokaciji Marijančaci u odnosu na lokaciju Petrijevci što je prikazano na **Slikama 17., 19., 20.-21. te 41., 43., 45.-46.** ali je ovim testom pokazano da razlike nisu statistički značajne. Vrijednosti BPK₅ i ortofosfata

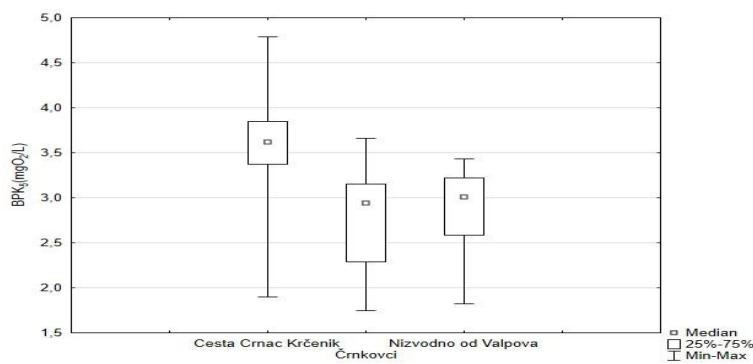
više su na lokaciji Petrijevci u odnosu na lokaciju Marijančaci što je prikazano na **Slikama 18., 23., 42. i 47.**, ali razlike nisu statistički značajne.

4.3. Friedman ANOVA i Kendallov koeficijent korelacija

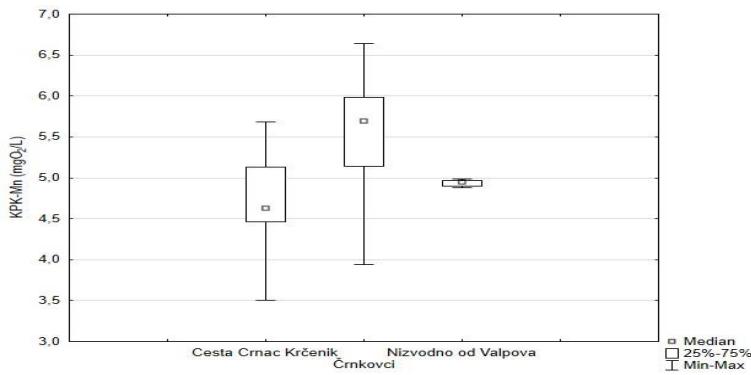
Friedman ANOVA i Kendallov koeficijent korelacija neparametrijski je test koji se koristi za usporedbu tri ili više ovisnih varijabli a u ovom radu korišten je za usporedbu fizikalno-kemijskih parametara (pH, BPK_5 , KPK-Mn, amonij, nitrati, ukupni dušik, ortofosfati i ukupni fosfor) triju lokacija na rijeci Karašici. Kao ovisne varijable promatrane i uspoređene su lokacije cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova. Na **Slikama 49.-56.** grafički su prikazani rezultati, a prikazana je i vrijednost medijana, minimalna i maksimalna vrijednost te raspon 25-75 % vrijednosti promatranog parametra.



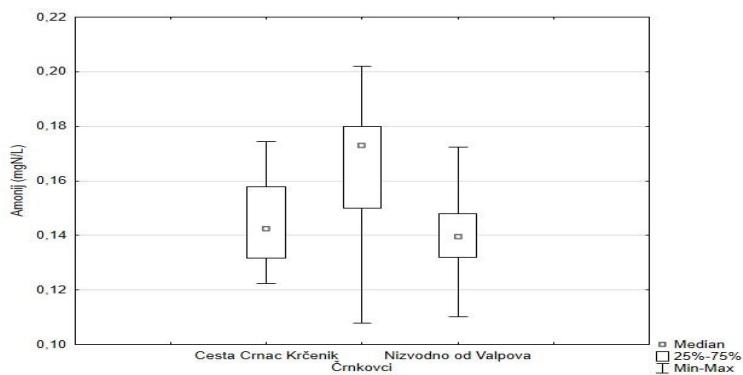
Slika 49. Grafički prikaz rezultata Friedman ANOVA i Kendallova koeficijenta korelacija za pH rijeke Karašice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,00463$, $c.c = 0,67187$.



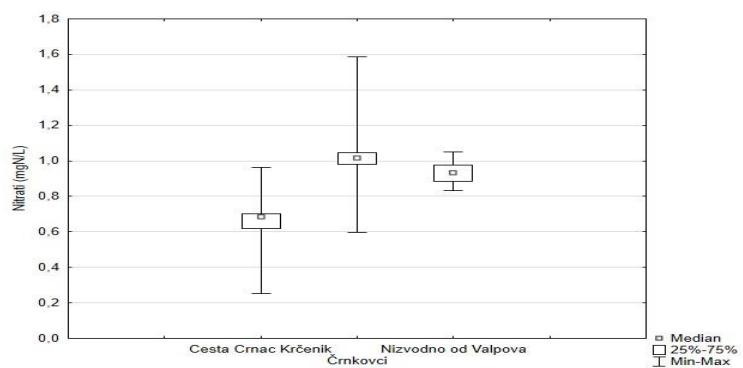
Slika 50. Grafički prikaz rezultata Friedman ANOVA i Kendallova koeficijenta korelacija za BPK_5 rijeke Karašice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,22313$, $c.c = 0,18750$.



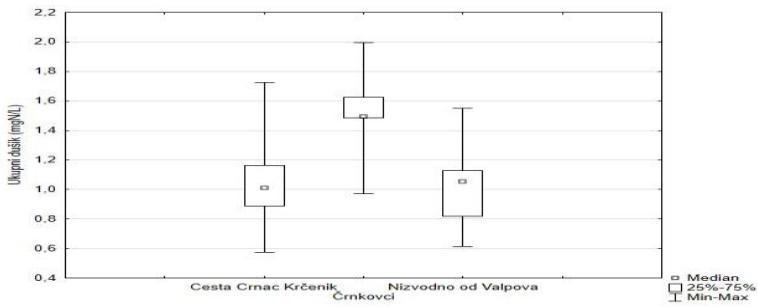
Slika 51. Grafički prikaz rezultata Friedman ANOVA i Kendallova koeficijenta korelacijske za KPK-Mn rijeke Karašice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,09302$, c.c = 0,29687.



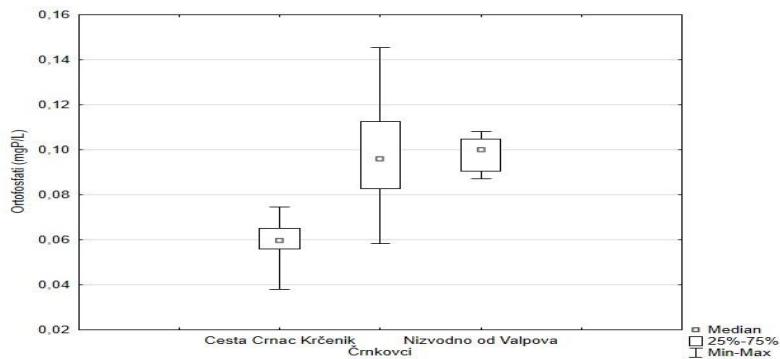
Slika 52. Grafički prikaz rezultata Friedman ANOVA i Kendallova koeficijenta korelacijske za amonij rijeke Karašice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,09302$, c.c = 0,29687.



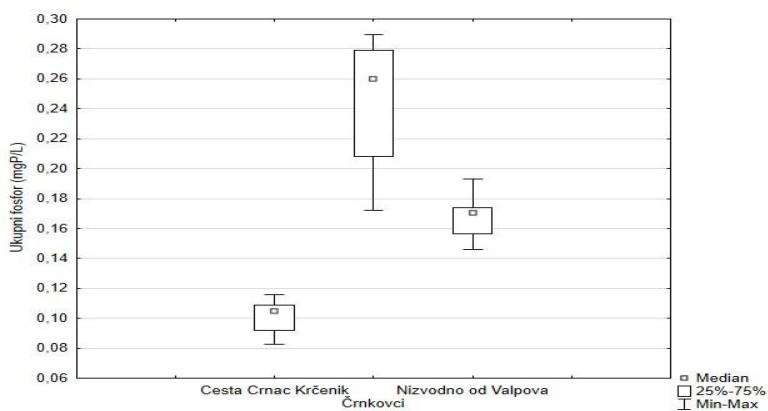
Slika 53. Grafički prikaz rezultata Friedman ANOVA i Kendallova koeficijenta korelacijske za nitrati rijeke Karašice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,00463$, c.c = 0,67187.



Slika 54. Grafički prikaz rezultata Friedman ANOVA i Kendallova koeficijenta korelacije za ukupni dušik rijeke Karašice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,02076$, $c.c = 0,48437$.



Slika 55. Grafički prikaz rezultata Friedman ANOVA i Kendallova koeficijenta korelacije za ortofosfate rijeke Karašice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,02076$, $c.c = 0,48437$.



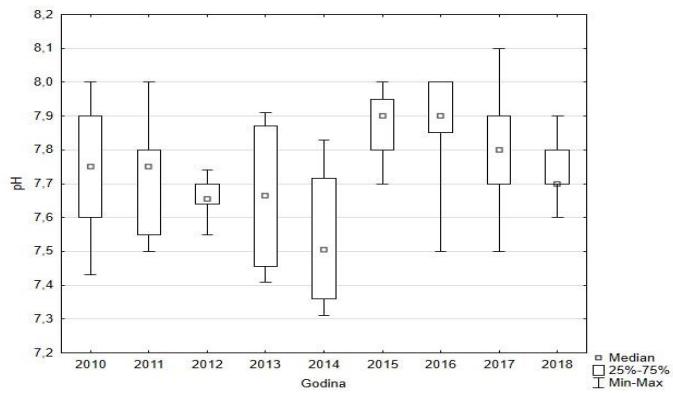
Slika 56. Grafički prikaz rezultata Friedman ANOVA i Kendallova koeficijenta korelacije za ukupni fosfor rijeke Karašice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,00034$, $c.c = 1,00000$.

Da bi razlika između promatranih ovisnih varijabli bila statistički značajna p vrijednost mora biti manja od 0,05. Rezultati Friedman ANOVA i Kendallova koeficijenta korelacijske za promatrane ovisne varijable pokazali su postojanje statistički značajnih razlika za određene parametre između tri promatrane lokacije (cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova). Parametri kod kojih su zabilježene statistički značajne razlike su: pH ($p = 0,00463$; c.c = 0,67187), nitrati ($p = 0,00463$; c.c = 0,67187), ukupni dušik ($p = 0,02076$; c.c = 0,48437), ortofosfati ($p = 0,02076$; c.c = 0,48437) te fosfor ($p = 0,00034$; c.c = 1,00000) što je vidljivo na **Slikama 49., 53.-56.** Kod ostalih fizikalno-kemijskih parametara prikazanih na **Slikama 50.-52.** nije uočena statistički značajna razlika.

Uspoređeni su rezultati Friedman ANOVA i Kendallova koeficijenta korelacijske (**Slike 49.-56.**) s grafičkim prikazima fizikalno-kemijskih parametara lokacija cesta Crnac Krčenik, Črnkovci i nizvodno od Valpova na rijeci Karašici (**Slike 25.-32.**). Uočene su znatno više vrijednosti nitrata i ukupnog dušika na lokaciji Črnkovci u odnosu na preostale dvije lokacije koje pokazuju slične vrijednosti parametara, što je prikazano na **Slikama 29.-30. i 53-54.** Značajna je razlika uočena i za vrijednosti ortofosfata i ukupnog fosfora, znatno su više vrijednosti navedenih parametara na lokaciji Črnkovci u odnosu na preostale dvije lokacije što je prikazano na **Slikama 31.-32. i 55.-56.** Zabilježene su više vrijednosti pH i BPK_5 na lokaciji cesta Crnac Krčenik u odnosu na preostale dvije lokacije što je vidljivo na **Slikama 25.-26. i 49.-50.** Uočene su više vrijednosti $KPK-Mn$ i amonija na lokaciji Črnkovci u odnosu na preostale dvije lokacije što je prikazano na **Slikama 27.-28. i 51-52.**

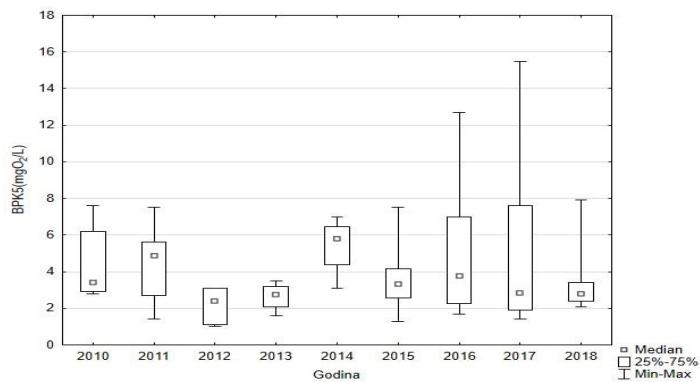
4.4. Kruskal-Wallis ANOVA i medijan test

Kruskal-Wallis ANOVA i medijan test neparametrijski je test korišten za usporedbu promjene pojedinog fizikalno-kemijskog parametra (pH, BPK_5 , $KPK-Mn$, amonij, nitrati, ukupni dušik, ortofosfati i ukupni fosfor) na pojedinoj mjernoj lokaciji tijekom određenog vremenskog perioda. Rezultati Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa grafički su prikazani na **Slikama 57.-96.** Prikazana je vrijednost za svaku lokaciju i svaki parametar, tijekom 9 godina (2010.-2018.) za lokacije cesta Crnac Krčenik, nizvodno od Valpova i Marijančaci te tijekom 21 godine (1998.-2018) za lokacije Črnkovci i Petrijevci. **Slike 57.-96.** prikazuju i vrijednost medijana, minimalnu i maksimalnu vrijednost te raspon 25-75 % vrijednosti promatranog parametra za svaku lokaciju na rijeci Karašici i Vučici tijekom promatranog vremenskog perioda.



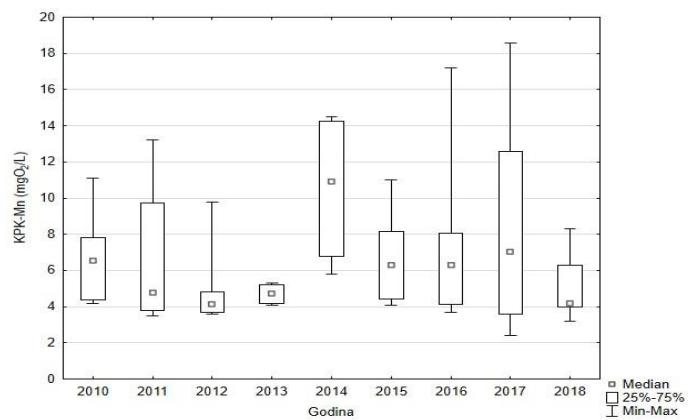
Slika 57. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za pH rijeke

Vučice na lokaciji Marijančaci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,00810$.



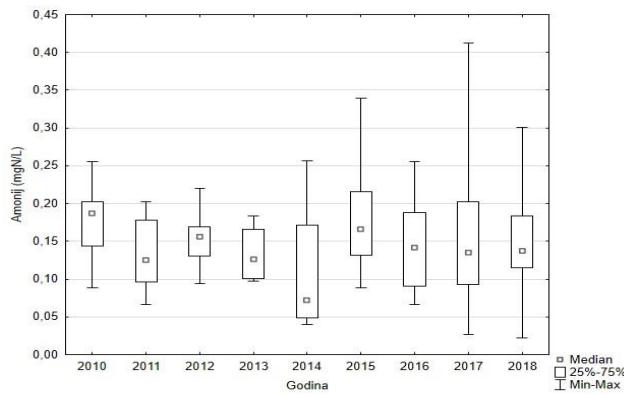
Slika 58. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za BPK₅ rijeke

Vučice na lokaciji Marijančaci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,22540$.

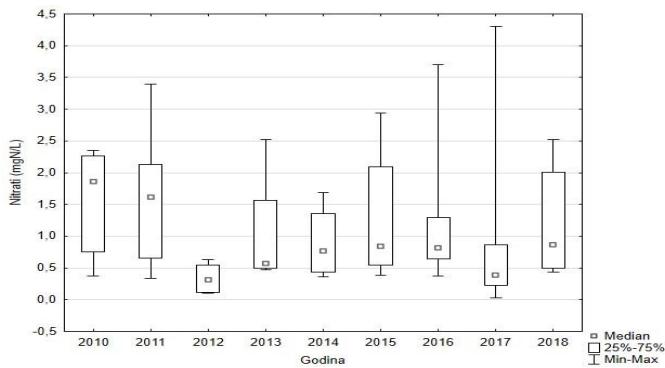


Slika 59. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za KPK-Mn

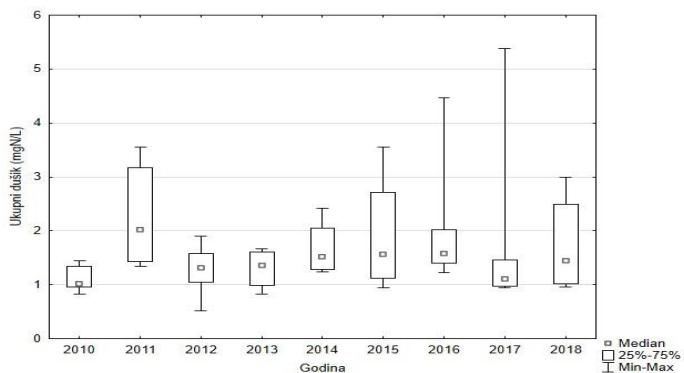
rijekе Vučice na lokaciji Marijančaci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,23240$.



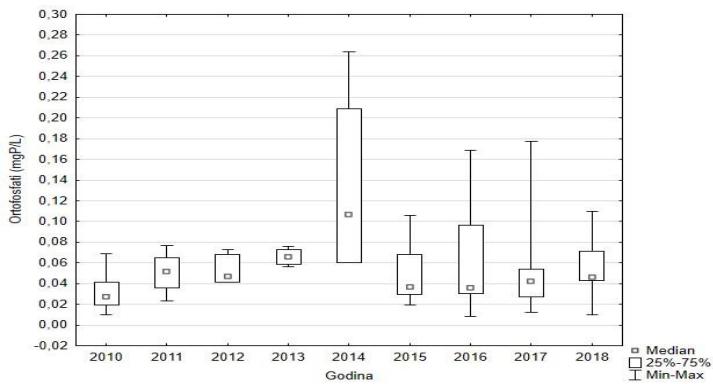
Slika 60. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za amonij rijeke Vučice na lokaciji Marijančaci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,75780$.



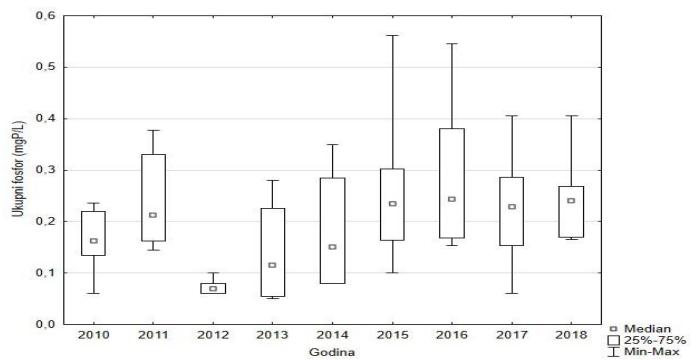
Slika 61. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za nitrati rijeke Vučice na lokaciji Marijančaci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,12680$.



Slika 62. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ukupni dušik rijeke Vučice na lokaciji Marijančaci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,20530$.



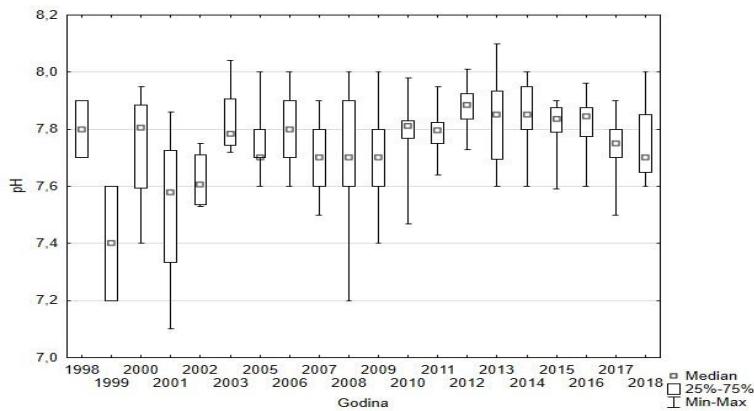
Slika 63. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ortofosfate rijeke Vučice na lokaciji Marijančaci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,08820$.



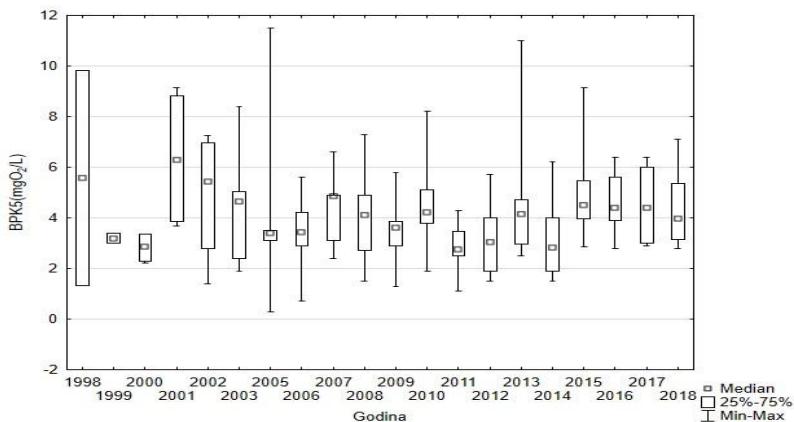
Slika 64. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ukupni fosfor rijeke Vučice na lokaciji Marijančaci za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,2770$.

Da bi razlika između promatranih neovisnih varijabli bila statistički značajna p vrijednost mora biti manja od 0,05. Rezultati Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za rijeku Vučicu na lokaciji Marijančaci pokazali su postojanje statistički značajne razlike za parametar pH ($p = 0,00810$) što je vidljivo na **Slici 57**. Kod ostalih fizikalno-kemijskih parametara prikazanih na **Slikama 58.-64.** nije uočena statistički značajna razlika na lokaciji Marijančaci.

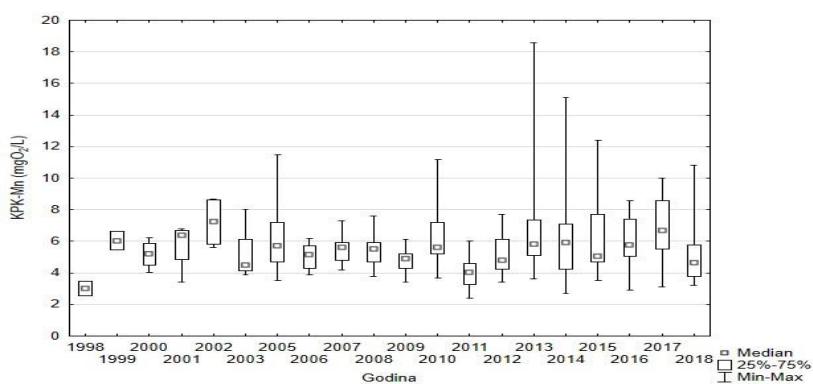
Na **Slici 17.** (grafičkim prikaz srednje godišnje pH vrijednosti za rijeku Vučicu na lokaciji Marijančaci i Petrijevci) vidljivo je da je pH znatno viša u razdoblju 2014.-2016. godine u odnosu na ostatak promatranih razdoblja.



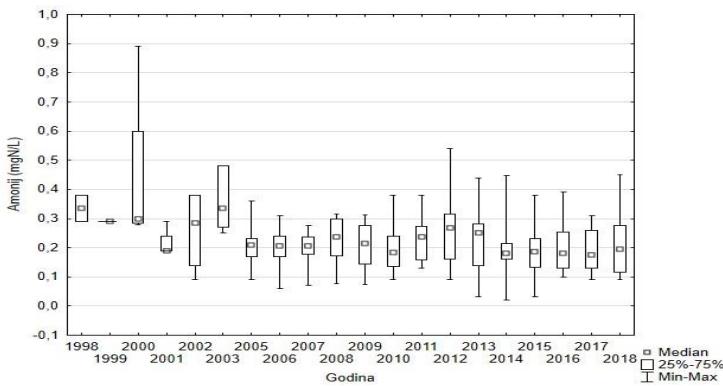
Slika 65. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za o pH rijeke Vučice na lokaciji Petrijevci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,00420$.



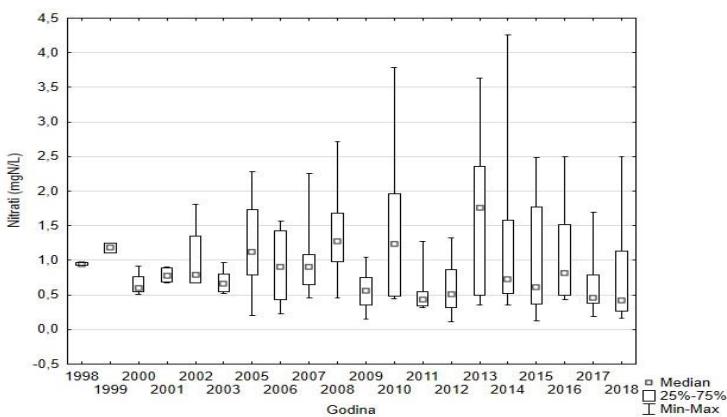
Slika 66. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za BPK₅ rijeke Vučice na lokaciji Petrijevci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,00700$.



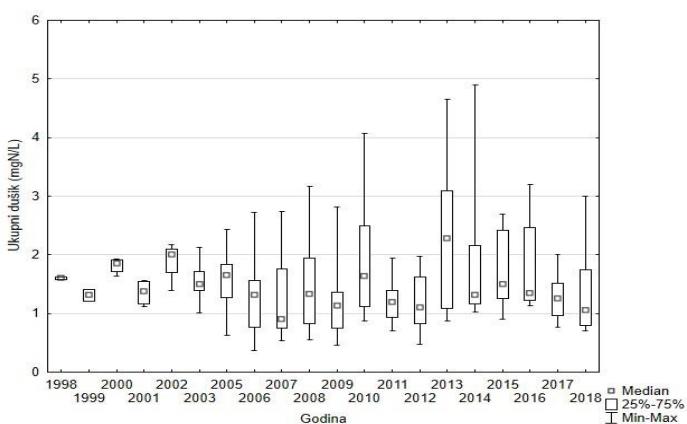
Slika 67. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za KPK-Mn rijeke Vučice na lokaciji Petrijevci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,05790$.



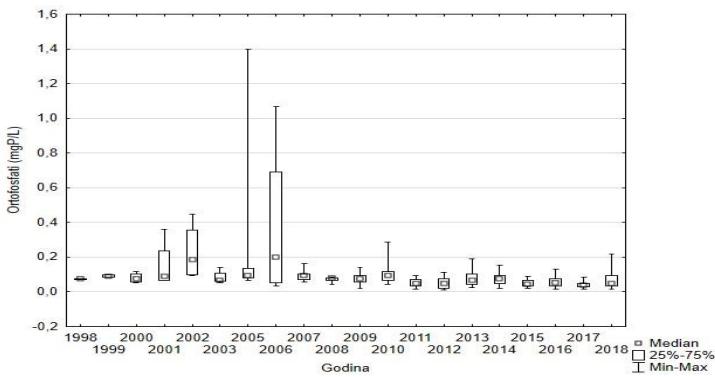
Slika 68. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za amonij rijeke Vučice na lokaciji Petrijevci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,10920$.



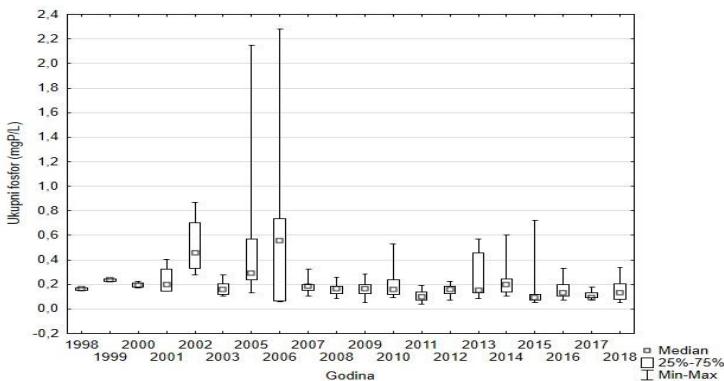
Slika 69. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za nitrati Vučice na lokaciji Petrijevci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,0667$.



Slika 70. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ukupni dušik Vučice na lokaciji Petrijevci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,10270$.



Slika 71. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ortofosfate Vučice na lokaciji Petrijevci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,0026$.



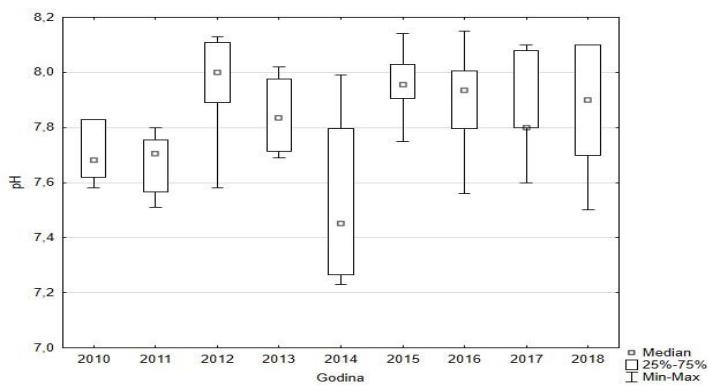
Slika 72. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ukupni fosfor Vučice na lokaciji za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,0020$.

Da bi razlika između promatranih neovisnih varijabli bila statistički značajna p vrijednost mora biti manja od 0,05. Rezultati Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za rijeku Vučicu na lokaciji Petrijevci pokazali su postojanje statistički značajnih razlika za određene parametre. Parametri kod kojih su zabilježene statistički značajne razlike su: pH ($p = 0,004720$), BPK₅ ($p = 0,00700$), ukupni fosfor ($p = 0,00200$) te ortofosfati ($p = 0,00260$) što je vidljivo na **Slikama 65. i 66.** te **61. i 62.** Kod ostalih fizikalno-kemijskih parametara prikazanim na **Slikama 67.-70.** nije uočena statistički značajna razlika.

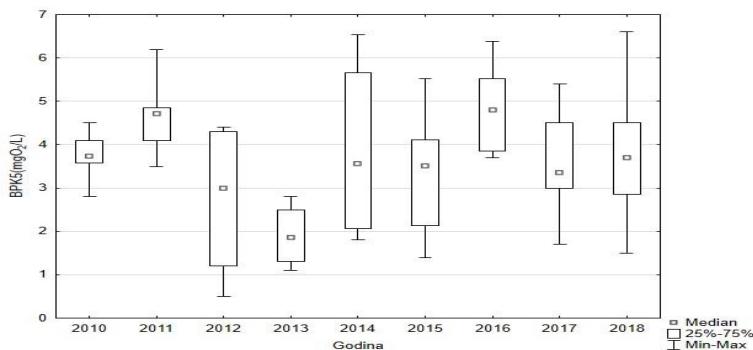
Uspoređeni su rezultati Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za rijeku Vučicu na lokaciji Petrijevci (**Slike 65.-72.**) s grafičkim prikazima fizikalno-kemijskih parametara za rijeku Vučicu na lokaciji Petrijevci (**Slike 17.-24.**). Vidljivo je da su pH vrijednosti znatno više u razdoblju 2011.-2015. godine u odnosu na ostatak promatranih razdoblja što je

vidljivo na **Slikama 17.** i **65.** te da su vrijednosti BPK₅ puno više 2010., 2013. i 2015. godine što je prikazano na **Slikama 18.** i **66.** Vrijednosti ortofosfata i ukupnog fosfora znatno su više 2010., 2013. i 2014. godine u odnosu na ostatak promatranog razdoblja što je prikazano **Slikama 23.-24.** i **71.-72.**

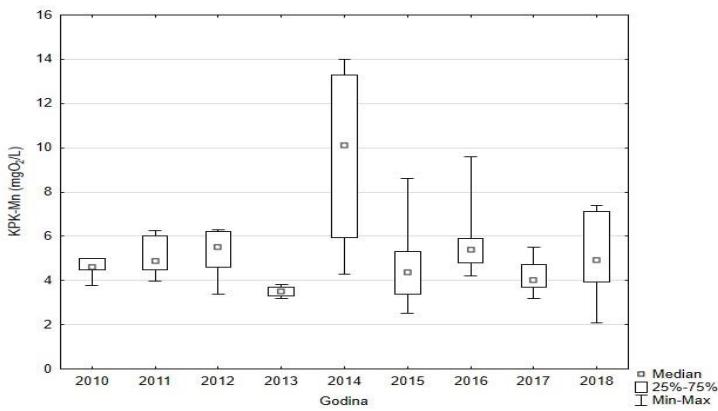
Rezultati Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za lokacije na rijeci Karašici prikazani su na **Slikama 73.-96.**



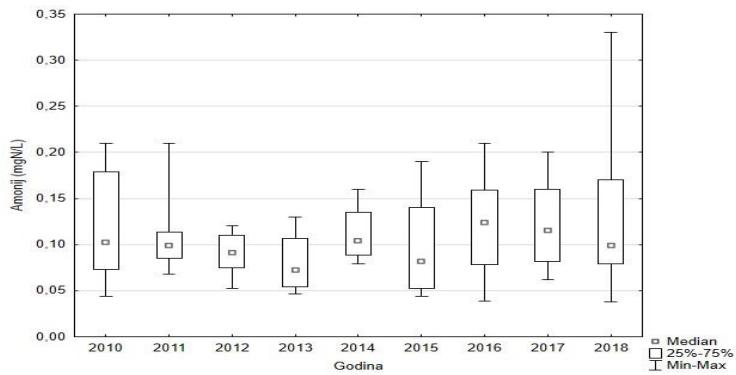
Slika 73. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za pH Karašice na lokaciji cesta Crnac Krčenik za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,0015$.



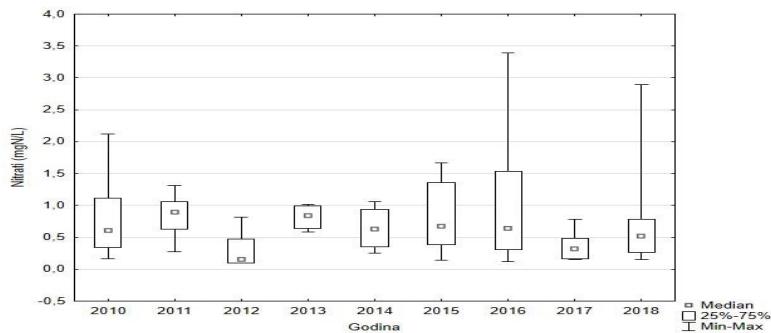
Slika 74. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za BPK₅ Karašice na lokaciji cesta Crnac Krčenik za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,00950$.



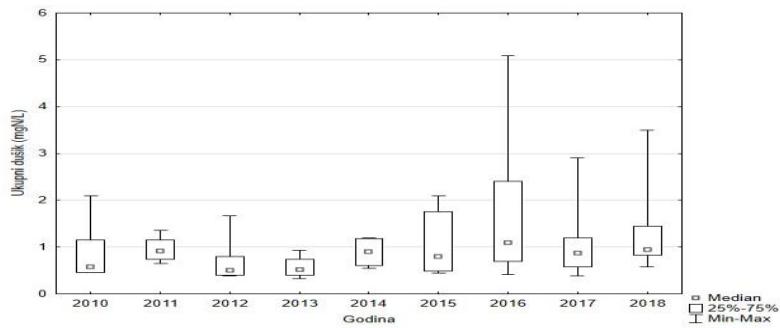
Slika 75. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za KPK-Mn Karašice na lokaciji cesta Crnac Krčenik za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,14680$.



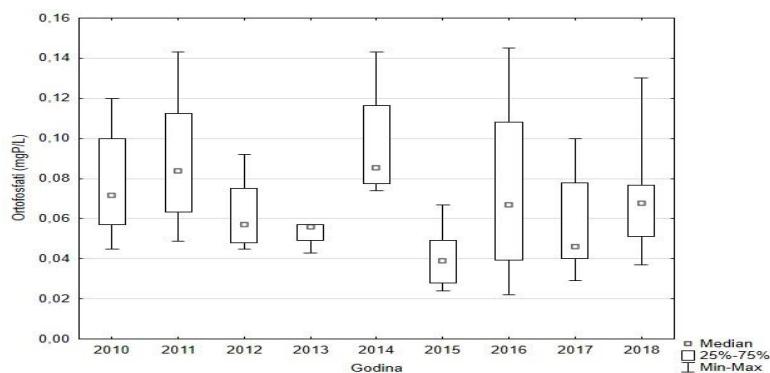
Slika 76. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za amonij Karašice na lokaciji cesta Crnac Krčenik za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,9269$.



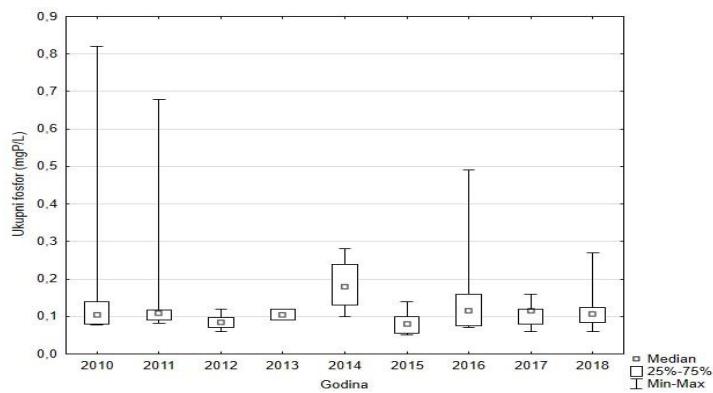
Slika 77. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za nitratre Karašice na lokaciji cesta Crnac Krčenik za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,10300$.



Slika 78. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ukupni dušik Karašice na lokaciji cesta Crnac Krčenik za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,5914$.



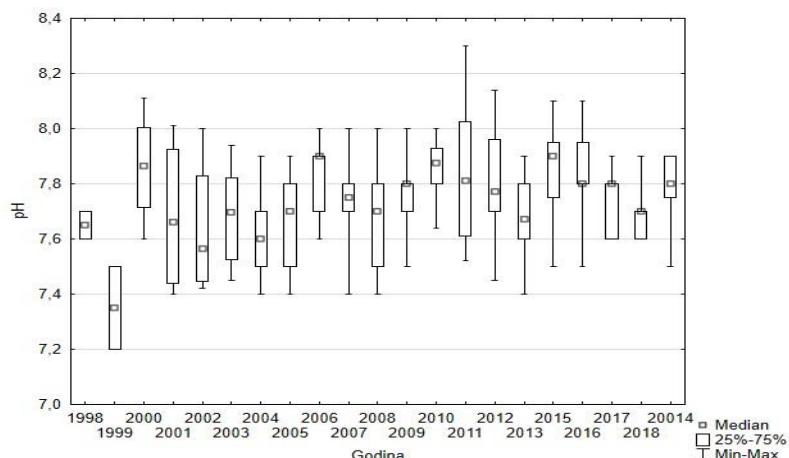
Slika 79. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ortofosfate Karašice na lokaciji cesta Crnac Krčenik za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,13500$.



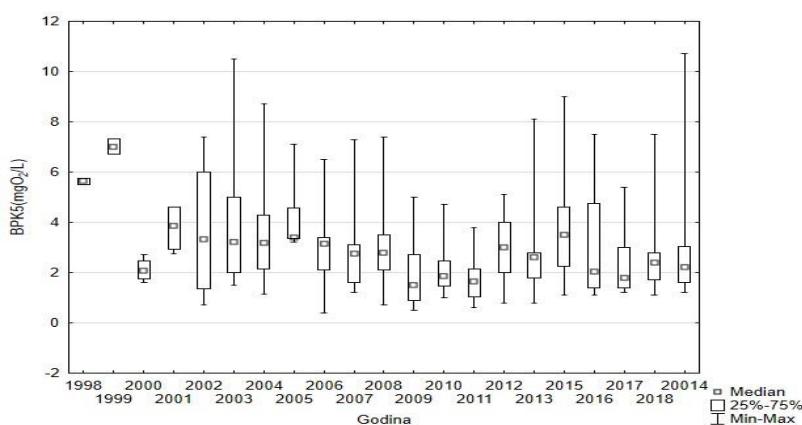
Slika 80. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ukupni fosfor Karašice na lokaciji cesta Crnac Krčenik za razdoblje 2010.-2018. godine;
 $p = 0,20650$.

Da bi razlika između promatranih neovisnih varijabli bila statistički značajna p vrijednost mora biti manja od 0,05. Rezultati Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa pokazali su postojanje statistički značajnih razlika za parametre pH ($p = 0,00150$) i BPK_5 ($p = 0,00950$), **Slike 73.** i **74.** Kod ostalih fizikalno-kemijskih parametara prikazanih na **Slikama 75.-80.** nije uočena statistički značajna razlika na lokaciji cesta Crnac Krčenik.

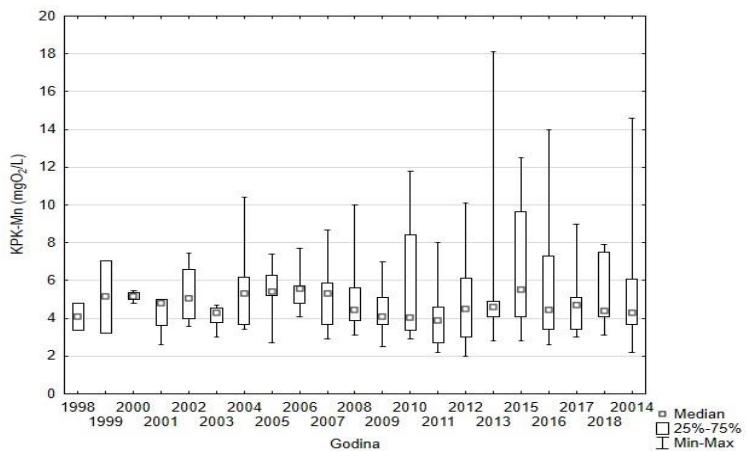
Usporedbom rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za rijeku Karašicu na lokaciji cesta Crnac Krčenik (**Slike 73.-80.**) s grafičkim prikazima fizikalno-kemijskih parametara (**Slike 25.-32.**) uočena je značajna razlika u odnosu na pH i BPK_5 vrijednosti. Vidljivo je da su pH vrijednosti znatno više 2012. i 2015. godine u odnosu na ostatak promatranog razdoblja, **Slike 25.** i **73.**, te da su vrijednosti BPK_5 puno više 2011., 2014. i 2016., **Slike 26.** i **74.**



Slika 81. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za pH Karašice na lokaciji Črnkovci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,12820$.

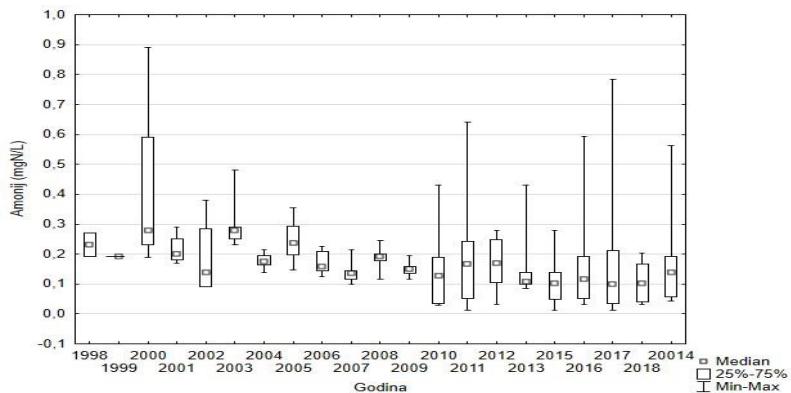


Slika 82. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan za BPK_5 Karašice na lokaciji Črnkovci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,00060$.



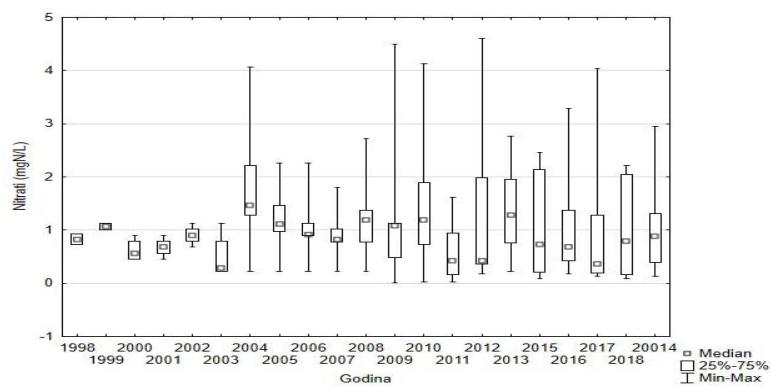
Slika 83. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za KPK-Mn

Karašice na lokaciji Črnkovci za razdoblje 1998.-2018. godine; p = 0,07440.



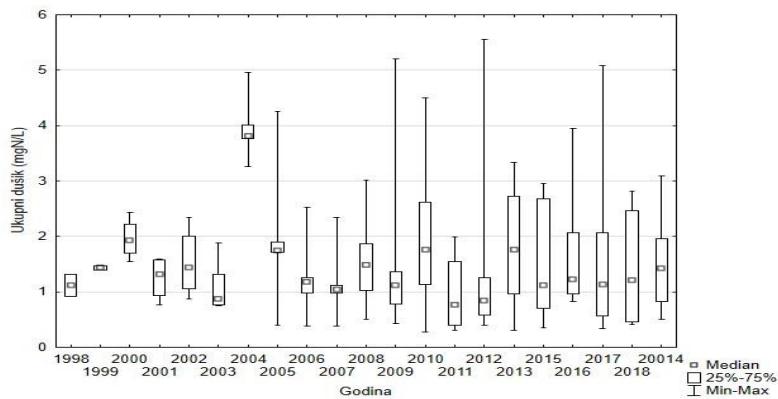
Slika 84. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za amonij

rijeke Karašice na lokaciji Črnkovci za razdoblje 1998.-2018. godine; p = 0,03710.

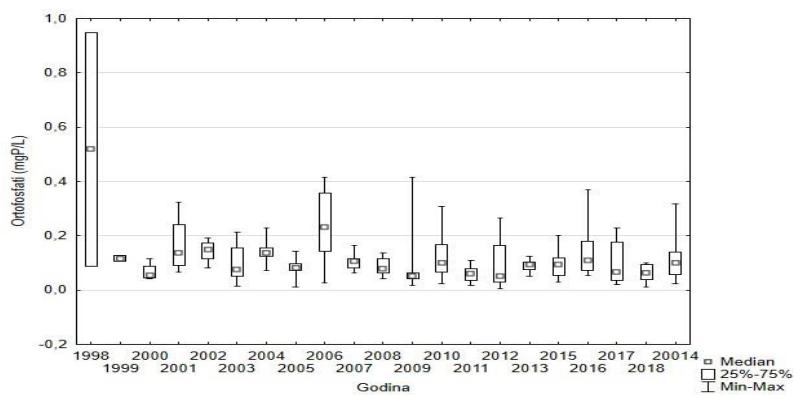


Slika 85. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za nitrati

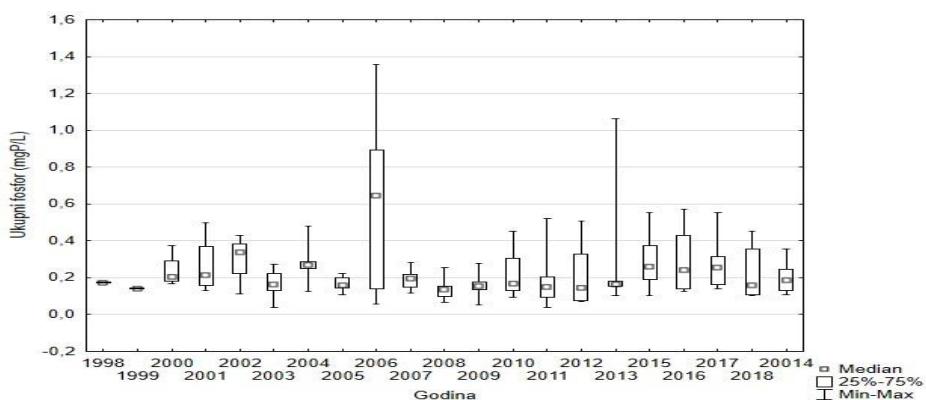
Karašice na lokaciji Črnkovci za razdoblje 1998.-2018. godine; p = 0,0121.



Slika 86. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ukupni dušik Karašice na lokaciji Črnkovci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,03800$.



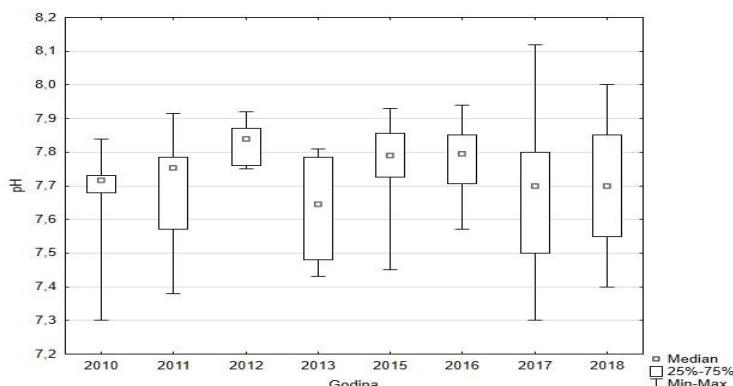
Slika 87. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ortofosfate Karašice na lokaciji Črnkovci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,0102$.



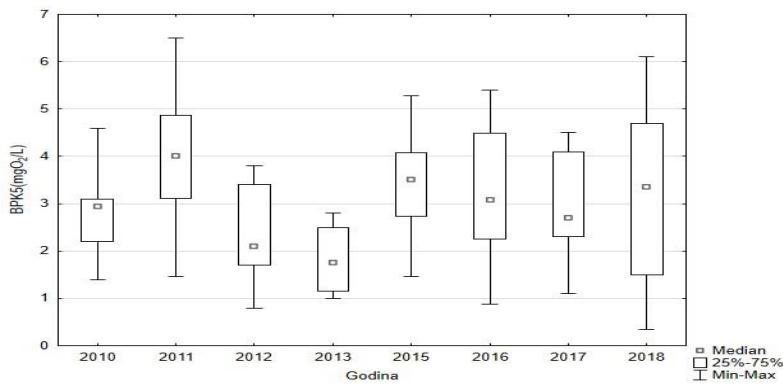
Slika 88. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ukupni fosfor Karašice na lokaciji Črnkovci za razdoblje 1998.-2018. godine; $p = 0,03200$.

Da bi razlika između promatranih neovisnih varijabli bila statistički značajna p vrijednost mora biti manja od 0,05. Rezultati Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za rijeku Karašicu na lokaciji Črnkovci pokazali su postojanje statistički značajnih razlika za određene parametre. Parametri kod kojih su zabilježene statistički značajne razlike su: BPK₅ ($p = 0,00600$), amonij ($p = 0,03710$), nitrati ($p = 0,01210$), ukupni dušik ($p = 0,03800$), ukupni fosfor ($p = 0,00320$) te ortofosfati ($p = 0,01020$) što je vidljivo na **Slikama 82. i 84.-88.** Kod pH te KPK-Mn parametra nije uočena statistički značajna razlika, **Slike 81. i 83.**

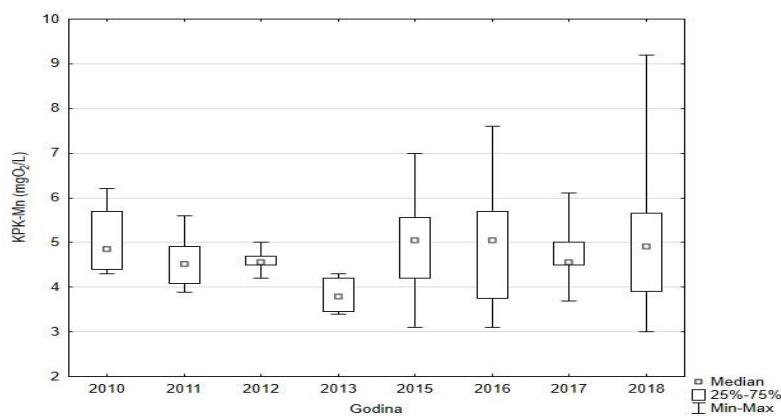
Usporedbom rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za rijeku Karašicu na lokaciji Črnkovci (**Slike 81.-88.**) s grafičkim prikazima fizikalno-kemijskih parametara (**Slike 25.-32.**) uočena je značajna razlika u odnosu na većinu fizikalno-kemijskih parametara. Vidljivo je da su vrijednosti BPK₅ puno više u razdoblju 2012.-2016. godine što je prikazano na **Slikama 26. i 82.** Vrijednosti amonija, nitrata i ukupnog dušika značajno su više 2010., 2013. i 2016. godine u odnosu na ostatak promatranog razdoblja što je vidljivo na **Slikama 28.-30. i 84.-86.** Vidljivo je da su vrijednosti ortofosfata i ukupnog fosfora puno više 2010., 2014. i 2016. godine, što je prikazano na **Slikama 31.-32. i 87.-88.**



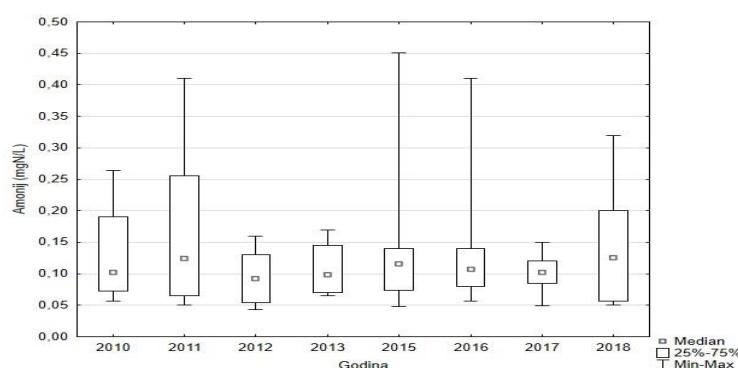
Slika 89. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za pH Karašice na lokaciji nizvodno od Valpova za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,30860$.



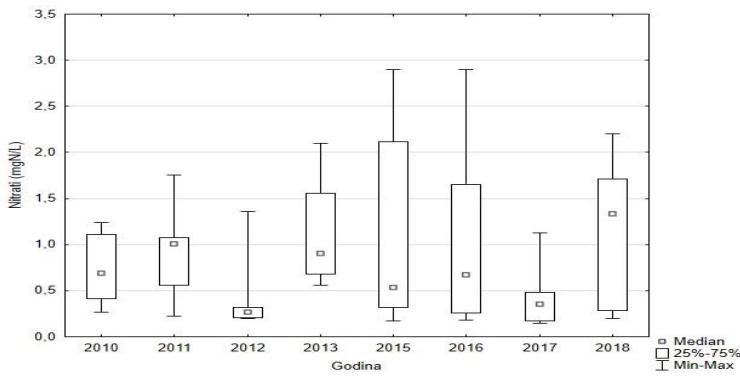
Slika 90. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za BPK₅ Karašice na lokaciji nizvodno od Valpova za razdoblje 2010.-2018. godine; p = 0,1625.



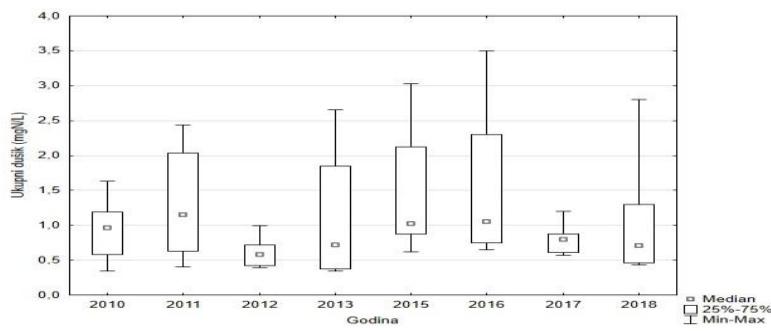
Slika 91. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za KPK-Mn Karašice na lokaciji nizvodno od Valpova za razdoblje 2010.-2018. godine; p = 0,49850.



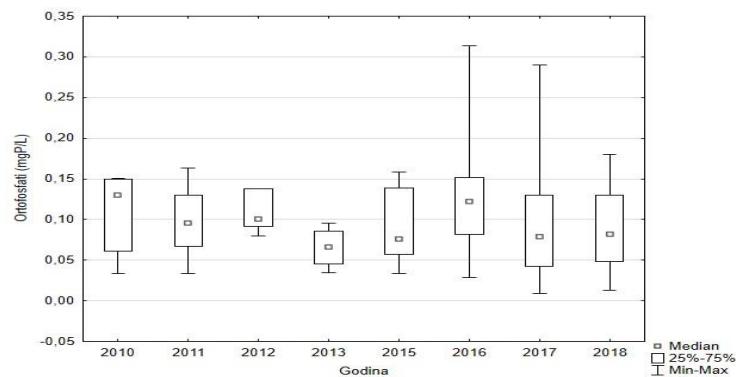
Slika 92. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za amonij Karašice na lokaciji nizvodno od Valpova za razdoblje 2010.-2018. godine; p = 0,99700.



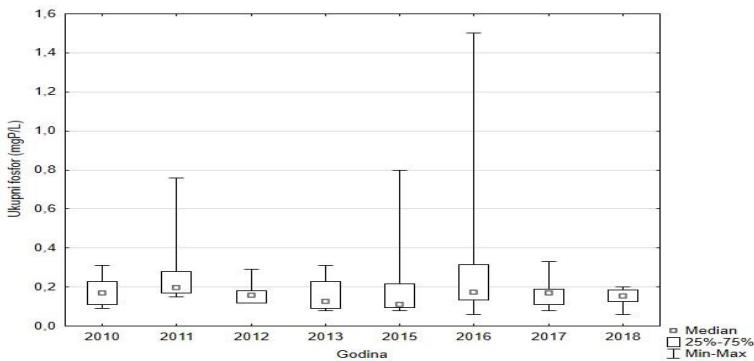
Slika 93. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za nitrati Karašice na lokaciji nizvodno od Valpova za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,17400$.



Slika 94. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ukupni dušik Karašice na lokaciji nizvodno od Valpova za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,08860$.



Slika 95. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ortofosfate Karašice na lokaciji nizvodno od Valpova za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,35670$.



Slika 96. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za ukupni fosfor Karašice na lokaciji nizvodno od Valpova za razdoblje 2010.-2018. godine;

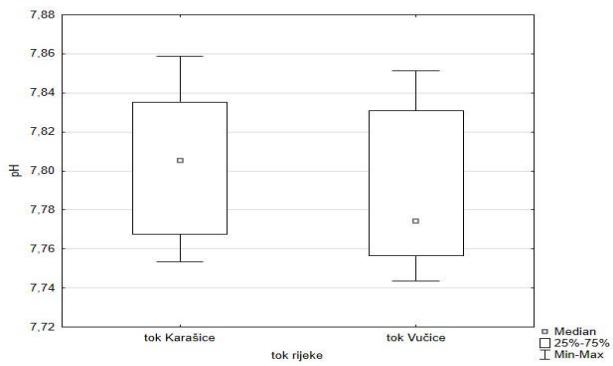
$$p = 0,70700.$$

Da bi razlika između promatranih neovisnih varijabli bila statistički značajna p vrijednost mora biti manja od 0,05. Rezultati Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za rijeku Karašicu na lokaciji nizvodno od Valpova pokazali su da ne postoje statistički značajne razlike za promatrane parametre što je vidljivo na **Slikama 89.-96.**

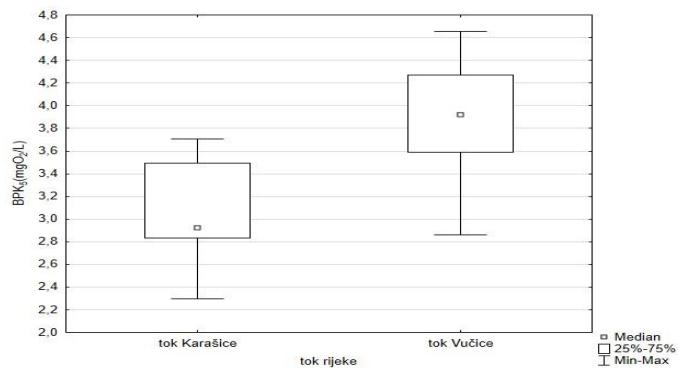
Na grafičkim prikazima fizikalno-kemijskih parametara za rijeku Karašicu na lokaciji nizvodno od Valpova (**Slike 25.-32.**) nisu uočene značajne razlike u odnosu na promatrane fizikalno-kemijske parametre. pH, KPK-Mn, nitrati, ortofosfati i ukupni fosfor ne pokazuju izražene oscilacije u promatranom periodu što je vidljivo na **Slikama 25., 27., 29. i 31.-32. te 89., 91., 93., i 95.-96.** Uočena je niska vrijednost BPK₅ 2013. godine što je prikazano na **Slikama 26. i 90.** te amonija i ukupnog dušika 2012. i 2017. godine što je prikazano na **Slikama 28. i 30. te 92. i 94.**

4.5. Mann-Whitney U test

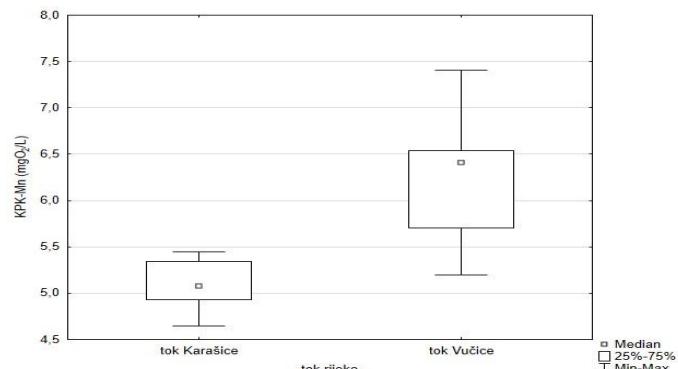
Mann-Whitney U test neparametrijski je test koji se koristi za usporedbu dviju neovisnih varijabli a u ovom radu korišten je za usporedbu promjene pojedinog fizikalno-kemijskog parametra (pH, BPK₅, KPK-Mn, amonij, nitrati, ukupni dušik, ortofosfati i ukupni fosfor) na tokovima rijeka Karašice i Vučice. Na **Slikama 97.-104.** grafički su prikazani rezultati Mann-Whitney U testa, prikazana je vrijednost za svaki tok rijeke i svaki parametar tijekom 9 godina (2010.-2018.). **Slike 97.-104.** prikazuju i vrijednost medijana, minimalnu i maksimalnu vrijednost te raspon 25-75 % vrijednosti promatranog parametra za tokove rijeka Karašice i Vučice tijekom 9 godina (2010.-2018.).



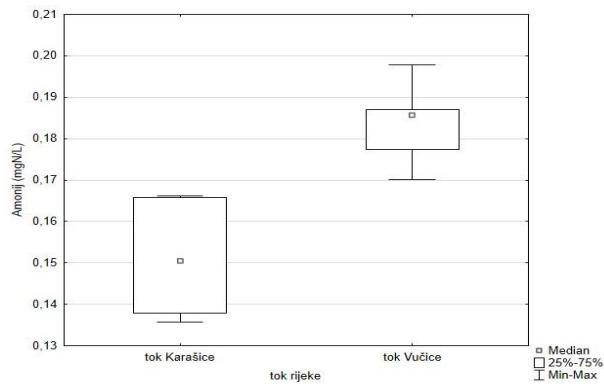
Slika 97. Grafički prikaz rezultata Mann-Whitney U testa za pH tokova rijeka Karašice i Vučice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,59624$.



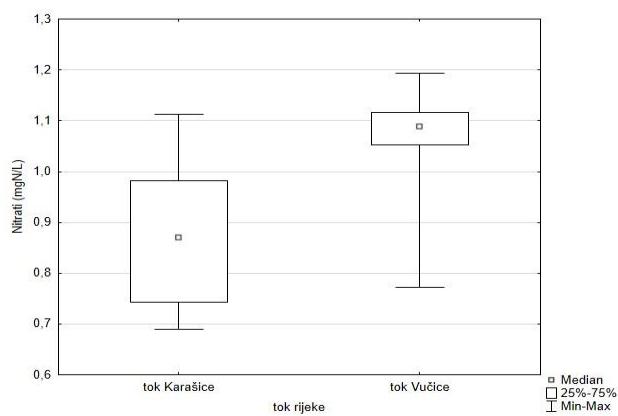
Slika 98. Grafički prikaz rezultata Mann-Whitney U testa za BPK₅ tokova rijeka Karašice i Vučice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,01044$.



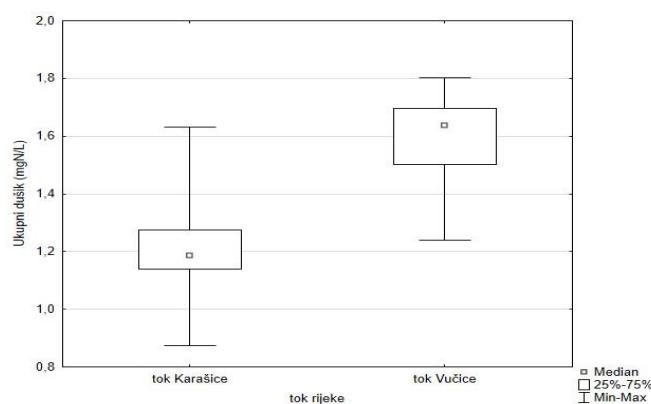
Slika 99. Grafički prikaz rezultata Mann-Whitney U testa za KPK-Mn tokova rijeka Karašice i Vučice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,00108$.



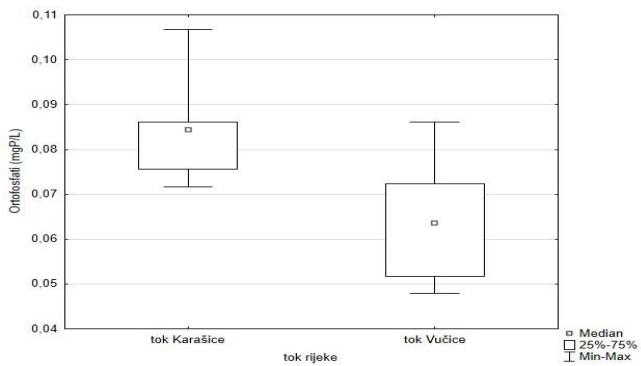
Slika 100. Grafički prikaz rezultata Mann-Whitney U testa za amonij tokova rijeka Karašice i Vučice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,00041$.



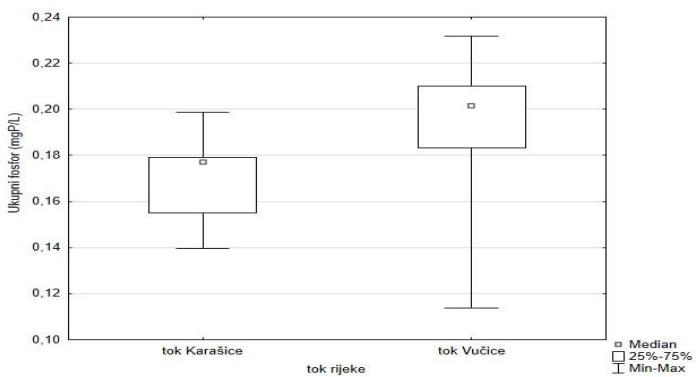
Slika 101. Grafički prikaz rezultata Mann-Whitney U testa za nitrati tokova rijeka Karašice i Vučice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,03407$.



Slika 102. Grafički prikaz rezultata Mann-Whitney U testa za ukupni dušik tokova rijeka Karašice i Vučice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,00356$.



Slika 103. Grafički prikaz rezultata Mann-Whitney U testa primjenjenog za ortofosfate tokova rijeka Karašice i Vučice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,00619$.



Slika 104. Grafički prikaz rezultata Mann-Whitney U testa za ukupni fosfor tokova rijeka Karašice i Vučice za razdoblje 2010.-2018. godine; $p = 0,05206$.

Da bi razlika između promatranih neovisnih varijabli bila statistički značajna p vrijednost mora biti manja od 0,05. Rezultati Mann-Whitney U testa za tokove rijeka Karašice i Vučice pokazali su postojanje statistički značajnih razlika za određene parametre. Parametri kod kojih su zabilježene statistički značajne razlike su: BPK_5 ($p = 0,01044$), $KPK\text{-Mn}$ ($p = 0,00108$), amonij ($p = 0,00041$), nitrati ($p = 0,03407$), ukupni dušik ($p = 0,00356$) te ortofosfati ($p = 0,00619$) što je vidljivo na **Slikama 98.-103.** Kod fizikalno-kemijskih parametara pH te ukupni fosfor prikazanim na **Slikama 97. i 104.** nije uočena statistički značajna razlika.

Na **Slikama 33.-40.** uočena je značajna razlika u odnosu na većinu parametara. Uočene su znatno niže vrijednosti BPK_5 i $KPK\text{-Mn}$ u Karašici. Vidljivo je i da su vrijednosti amonija, nitrata i ukupnog dušika niže u Karašici u odnosu na Vučicu.

5. ZAKLJUČAK

Analizom osnovnih fizikalno-kemijskih parametara kakvoće površinske vode Karašice i Vučice (Hrvatske vode) za razdoblje 2014.-2020. godine na pet lokacija i usporedbom izračunatih godišnjih vrijednosti 50-tog percentila sa zakonski određenim graničnim vrijednostima može se zaključiti:

- pH vrijednost – u promatranom vremenskom razdoblju vrijednost pH ostaje unutar granica vrlo dobrog stanja za obje rijeke;
- BPK_5 – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na BPK_5 vrijednost za obje rijeke može se ocijeniti lošom do dobrom (ovisno o lokaciji i godini); 2020. godine kakvoća vode Karašice je obzirom na ovaj parametar loša dobra, dok je kakvoća vode Vučice dobra;
- KPK-Mn – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na KPK-Mn vrijednost za obje rijeke može se ocijeniti lošom do dobrom; 2014. godine na rijekama je utvrđen veći iznos 50-tog percentila od onog utvrđenog 2020. godine; 2020. godina kakvoća vode Karašice obzirom na ovaj parametar može se ocijeniti dobrom, a voda rijeke Vučice lošom do dobrom;
- Amonij – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na sadržaj amonija u obje rijeke može se ocijeniti dobrom do vrlo dobrom (ovisno o lokaciji i godini); 2020. godine stanje na svim lokacijama je dobro (osim lokacije 21012 čije je stanje vrlo dobro);
- Nitrati – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na sadržaj nitrata za obje rijeke može se ocijeniti dobrom do vrlo dobrom; 2020. godine stanje na svim lokacijama je vrlo dobro;
- Ukupni dušik – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na vrijednost ukupnog dušika za obje lokacije može se ocijeniti dobrom do vrlo dobrom (ovisno o lokaciji i godini); 2020. godine je stanje na svim lokacijama vrlo dobro;
- Ortofosfati – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na vrijednost sadržaja ortofosfata za Karašicu može se ocijeniti lošom do dobrom, a za Vučicu dobrom do vrlo dobrom; 2020. godine vode Karašice se prema ovom parametru mogu ocijeniti dobrima (lokacija 21019 je na granici vrlo dobrog stanja) a vode Vučice vrlo dobrima;

- Ukupni fosfor – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na ukupni fosfor za rijeku Karašicu može se ocijeniti lošom do dobrom, a za rijeku Vučicu lošom do vrlo dobrom; 2020. godine stanje vode Karašice je obzirom na ovaj parametar dobro dok je stanje vode Vučice vrlo dobro (lokacija 21020 na granici dobrog i vrlo dobrog stanja).

Rezultati testa predznaka pokazali su postojanje statistički značajne razlike samo za amonij ($p = 0,00766$).

Rezultati Friedman ANOVA i Kendallova koeficijenta korelacije pokazali su postojanje statistički značajnih razlika za pH ($p = 0,00463$; c.c = 0,67187), nitrate ($p = 0,00463$; c.c = 0,67187), ukupni dušik ($p = 0,02076$; c.c = 0,48437), ortofosfate ($p = 0,02076$; c.c = 0,48437) te ukupni fosfor ($p = 0,00034$; c.c = 1,00000) između lokacija na rijeci Karašici.

Rezultati Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za rijeku Vučicu na lokaciji Marijančaci pokazali su postojanje statistički značajne razlike samo za pH ($p = 0,00810$). Za lokaciju Petrijevci utvrđeno je postojanje statistički značajnih razlika za pH ($p = 0,004720$), BPK₅ ($p = 0,00700$), ukupni fosfor ($p = 0,00200$) te ortofosfate ($p = 0,00260$).

Rezultati Kruskal-Wallis ANOVA i medijan testa za rijeku Karašicu na lokaciji cesta Crnac Krčenik pokazali su postojanje statistički značajnih razlika za pH ($p = 0,00150$) i BPK₅ ($p = 0,00950$). Za lokaciju Črnkovci utvrđeno je postojanje statistički značajnih razlika za BPK₅ ($p = 0,00600$), amonij ($p = 0,03710$), nitrate ($p = 0,01210$), ukupni dušik ($p = 0,03800$), ukupni fosfor ($p = 0,00320$) i ortofosfate ($p = 0,01020$). Lokacija nizvodno od Valpova nije pokazala statistički značajne razlike za promatrane parametre.

Rezultati Mann-Whitney U testa za tokove rijeka Karašice i Vučice pokazali su postojanje statistički značajnih razlika za BPK₅ ($p = 0,01044$), KPK-Mn ($p = 0,00108$), amonij ($p = 0,00041$), nitrate ($p = 0,03407$), ukupni dušik ($p = 0,00356$) i ortofosfate ($p = 0,00619$).

Sumarno, kakvoća površinske vode Karašice i Vučice može se ocijeniti lošom do vrlo dobrom, ovisno o parametru, godini i lokaciji. Ista je ocjena i za stanje vode 2020. godine, s tim da većina parametara ipak upućuje na dobro stanje vode. Dobiveni rezultati potvrđuju potrebu održavanja vrijednosti promatranih fizikalno-kemijskih parametara kakvoće površinske vode sliva pod kontrolom, kao i potrebu dalnjeg sustavnog monitoringa stanja površinske vode sliva.

6. LITERATURNA VRELA

- [1] <https://www.britannica.com/science/water> (11. 3. 2020.)
- [2] P.K. Goel, Water Pollution: Causes, effects and Control, New Age International Publishers, New Delhi, India, 2006.
- [3] Hrvatske vode, Provedbeni plan obrane od poplava branjenog područja 17, Područje maloga sliva Karašica-Vučica. Hrvatske vode, Zagreb, 2014., 7-9.
- [4] B. Nadilo, Građevinar, 66 (2014), 164-174.
- [5] J. Purgar, Povijesni razvoj i današnje stanje drenaže na području sliva Karašica-Vučica, Osijek, 2018.
- [6] F. Vrbanić, Odvodnja poljoprivrednih zemljišta na slivu Karašica- Vučica, Osijek, 2015.
- [7] <https://tzgorahovica.hr/2018/11/09/rijeka-vucica/> (12. 3. 2020.)
- [8] L. Tadić, Analiza indikatora relevantnih za održivo gospodarenje vodama sliva Karašice i Vučice. Građevinski fakultet, Zagreb, 2001., 26-30, 36-38.
- [9] <https://www.crometeo.hr/klima/> (5. 7. 2021.)
- [10] Pravilnik o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanje voda NN 3/2020.
- [11] Zakon o vodama NN 66/2019.
- [12] Uredba o klasifikaciji voda NN 77/98 i 137/08.
- [13] Uredba o standardu kakvoće voda NN 73/2013, 151/2014, 78/2015, 61/2016, 40/18, 66/19.
- [14] F. Jusupović, Higijena pitke vode, Fakultet zdravstvenih studija, Sarajevo, 2008.
- [15] R. Matoničkin Kepčija, Istraživanje vode. Program GLOBE – Priručnik za mjerena dostupno na stranici: <http://globe.pomsk.hr/prirucnik/voda.PDF>, (17. 4. 2020.)
- [16] J. Perić, I. Nuić, Inžinerstvo otpadnih voda- priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2012.
- [17] M. Glancer- Šoljan, M. Dragičević, Biotehnologija u zaštiti okoliša – Interna skripta, Z Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2012.
- [18] S. Tedeschi, Zaštita voda, Hrvatsko društvo građevinskih inžinjera, Zagreb, 1997.
- [19] B. Tušar, A. Pavić, S. Tedeschi, Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda u Zagrebu (CUPOVZ), Hrvatske vode, Zagreb 2009., 69/70 241- 250.
- [20] L.S. Clescerl, A.E. Greenberg, A.D. Eaton, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Denver, 1999.

- [21] M. Rajković, M. Antić, S. Milojković, Ispitivanje sadržaja nitrita,nitrata i amonijaka u vodi za piće, XIX Savetovanje u biotehnologiji; Zbornik radova, Vol 19.(21), 2014.
- [22] Ž. Vidaček, M. Bogunović, A. Bensa, Nitrati u procjednoj i podzemnoj vodi dreniranog tla dravskog sliva, IX. znanstveno-stručni skup Voda i javna vodoopskrba (ur. E. Lovrć), Klio d.o.o., Zagreb, 2005., 41-46.
- [23] <https://archive.epa.gov/water/archive/web/html/index-18.html> (15. 6. 2020.)
- [24] <http://www.grad.hr/nastava/hidrotehnika/gf/zastitavoda/predavanja/zastitavoda1.pdf> (15. 6. 2020.)
- [25] I. Šaško, Analiza mikrobioloških pokazatelja kakvoće vode za kupanje, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2017.
- [26] <https://pdfslide.net/documents/zagadivaci-voda-zagadivaci-vodapdfkljucni-termini-predavanja-od-01.html> (17. 6. 2020.)
- [27] P. Sincero,G.Sincero, Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater. CRC Press, New York, 2012.
- [28] <https://www.google.hr/maps/@45.840196,15.9643316,11z?hl=hr> (15. 9. 2020.)
- [29] M. Venus, D. Puntarić, V. Gvozdić, D. Vidosavljević, Determinations of uranium concentrations in soil, water, vegetables and biological samples from inhabitants of war affected areas in eastern Croatia (ICP-MS method) Journal of Environmental Radioactivity **203** (2019) 147–153.
- [30] <https://www.statisticssolutions.com/non-parametric-analysis-sign-test/> (10. 4. 2021.)
- [31] <https://www.statisticshowto.com/sign-test/> (10. 4. 2021.)
- [32] V. Gvozdić, J. Brana, D. Puntarić, D. Vidosavljević, D. Roland, Changes in the lower Drava river water quality parameters over 24 years, Arh. Hig. Rada Toksikol. **62** (2011), 325-333.
- [33] <https://www.statisticssolutions.com/significance-tests-for-more-than-two-dependent-samples-friedman-test-kendalls-w-cochrans-q/> (10. 4. 2021.)
- [34] <https://docs.tibco.com/pub/stat/14.0.0/doc/html/UsersGuide/GUID-EB75E199-12A1-4CF8-8E3F-96A4D07409E4.html> (10. 4. 2021.)
- [35] <https://statistics.laerd.com/spss-tutorials/mann-whitney-u-test-using-spss-statistics.php> (11. 4. 2021.)
- [36] <https://www.discoveringstatistics.com/repository/nonparametric.pdf> (11. 4. 2020.)
- [37] https://bookdown.org/gkardum1/r_znanost_obrazovanje/obrada-i-prikaz_neparametrije.html#tri-i-vise-nezavisnih-uzoraka (11. 4. 2021.)
- [38] <http://www.unm.edu/~marcusj/KANOVA.pdf> (11. 4 .2020.)

- [39] I. Munjko, E. Lovrić,. R. Jovinac, Eutrofne soli u slivu rijeka "Karašica-Vučica" sa posebnim osvrtom na problem nitrata. *Croatian Journal of Fisheries*, 35 (5), 1980., 101-105.
- [40] Ž. Vidaček, M. Sraka, L. Čoga, A. Mihelić, Nitrati, teški metali i herbicid u tlu i vodama sliva Karašica-Vučica. *Poljoprivredna znanstvena smotra*, 44 (2), 1999., 143-150.
- [41] Republika Hrvatska, Osječko-baranjska županija, Informacija o stanju i kvaliteti voda, te izvorima onečišćenja voda u 2013. godini na području Osječko-baranjske županije. Materijal za sjednicu, 2014.
- [42] Republika Hrvatska, Osječko-baranjska županija, Informacija o stanju i kvaliteti voda, te izvorima onečišćenja voda u 2014. godini na području Osječko-baranjske županije. Materijal za sjednicu, 2015.
- [43] Republika Hrvatska, Osječko-baranjska županija, Informacija o stanju i kvaliteti voda, te izvorima onečišćenja voda u 2015. godini na području Osječko-baranjske županije. Materijal za sjednicu, 2016.
- [44] Republika Hrvatska, Osječko-baranjska županija, Informacija o stanju i kvaliteti voda, te izvorima onečišćenja voda u 2016. godini na području Osječko-baranjske županije. Materijal za sjednicu, 2017.
- [45] Republika Hrvatska, Osječko-baranjska županija, Informacija o stanju i kvaliteti voda, te izvorima onečišćenja voda u 2017. godini na području Osječko-baranjske županije. Materijal za sjednicu, 2018.
- [46] Republika Hrvatska, Osječko-baranjska županija, Informacija o stanju i kvaliteti voda, te izvorima onečišćenja voda u 2018. godini na području Osječko-baranjske županije. Materijal za sjednicu, 2019.
- [47] A. Amić. L. Tadić, Analysis of Basic Physical-Chemical Parameters, Nutrients and Heavy Metals Content in Surface Water of Small Catchment Area of Karašica and Vučica Rivers in Croatia, Environments 5, 2018, 1-27.

7. DODACI

7.1. Životopis

Osobni podaci	
Ime i prezime	Petra Penić
Datum i mjesto rođenja	22. 1. 1992., Zagreb
Adresa	Krašić 2, 10454 Krašić
e-mail	petra.penic@gmail.com
Obrazovanje	
2018. - 2021.	Diplomski sveučilišni studij kemije; istraživački smjer Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek
2017. - 2018.	Preddiplomski sveučilišni studij kemije Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek
2010. - 2017.	Preddiplomski sveučilišni studij kemije Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno- matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb
2006. - 2010.	Srednja škola Jastrebarsko (Opća gimnazija)
Aktivnosti i sudjelovanja	
2020.	<i>Kopački rit jučer, danas, sutra</i> Analiza koncentracije hranjivih tvari u površinskim vodama Gaboške Vučice (autori: Ana Amić, Petra Penić, Karolina Kolarić)
2020.	<i>XIII. Susret mladih kemijskih inženjera</i> Istraživanje kvalitete površinske vode sliva Karašice-Vučice (autori: Petra Penić, Karolina Kolarić, Ana Amić)

2019.	<i>23. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku</i> Kemijski show 1
2012.-2015.	<i>Dan i noć na PMF-u: Otvoreni dan kemije</i>
2013.-2014.	<i>Čarolije u kemiji</i>
Osobne vještine	
Materinski jezik	Hrvatski jezik
Strani jezici	Engleski jezik – aktivno u govoru i pismu Njemački jezik – pasivno u govoru i pismu
Računalne vještine	MS Office sustav
Vozačka dozvola	B kategorija