Praćenje odabranih parametara kakvoće površinske vode rijeke Drave

Rack, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:182:057629

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Ana Rack

Praćenje odabranih parametara kakvoće površinske vode rijeke Drave

Diplomski rad

Osijek, 2020.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Ana Rack

Praćenje odabranih parametara kakvoće površinske vode rijeke Drave

Diplomski rad

Mentor: doc. dr. sc. Ana Amić

Komentor: doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

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 RIJEKE DRAVE

Ana Rack

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Mentor: doc. dr.sc. Ana Amić
Komentor: doc. dr.sc. Vlatka Gvozdić

Sažetak

Stalni porast svjetske populacije zahtijeva sve učinkovitiju proizvodnju hrane i brzu urbanizaciju, zbog čega se na svjetskoj razini može uočiti sve veći utrošak gnojiva. Primjena gnojiva znatno povećava urod, ali znatno povećava i zagađenje prirodnih voda. U radu je prikazana procijena kvalitete površinske vode rijeke Drave u Republici Hrvatskoj, koja se temelji na fizikalno-kemijskim parametrima i aktualnim propisima i regulativama. Uzorci su prikupljani mjesečno u razdobljuod 14 godina (2004. – 2017.), a analizirani parametri su između ostalih bili pH, kemijska potrošnja kisika (KPK-Mn), biokemijska potrošnja kisika (BPK_5), dušikovi spojevi (nitrati, nitriti i ukupni dušik) i spojevi fosfora (ortofosfati i ukupni fosfor). Dobiveni rezultati upućuju na kvalitetu vode koja se može opisati dobrom do vrlo dobrom, ovisno o parametru i godini. Neovisno o tome, kontinuirani monitoring je potrebno nastaviti, kako bi se pratilo stanje površinske vode i primjena mjera zaštite voda od daljnjeg zagađenja. Također, u radu je opisan i metodički dio za nastavnu jedinicu „Voda“ za 7. razred Osnovne škole. Metodički dio sadrži pisanu pripremu za nastavni sat, prilog 1, pokus, radni listić te listić za domaću zadaću. Predviđeno je frontalno predavanje, grupni rad te zajedničko ponavljanje naučenog gradiva kroz pitanja na radnom listiću.

Diplomski rad obuhvaća: 78 stranica, 91 slika, 7 tablica, 50 literaturnih navoda i 1 prilog
Jezik izvornika: hrvatski jezik
Ključne riječi: Drava, fizikalno–kemijski parametri, kakvoća vode

Stručno povjerenstvo za ocjenu:
1. doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, predsjednica
2. doc. dr. sc. Ana Amić, mentorica i članica
3. doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić, komentorica i članica
4. doc. dr. sc. Olivera Galović, zamjena člana

Rad prihvaćen:
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 RIVER DRAVA SURFACE WATER

Ana Rack

Thesis completed at: Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Supervisor: Assist. Prof. Ana Amić, PhD
Cosupervisor: Assist. Prof. Vlatka Gvozdić, PhD

Abstract

Ever increasing world population requires efficient food production and extensive urbanization. Hence, annual increase in implementation of nitrogen fertilizers which increase agricultural yield, but also increase water pollution. This thesis gives an overview and an assessment of water quality of Drava River, based on the analysis of water physico-chemical parameters according to the national laws and regulations. Water samples were collected monthly over the period of 13 years (2004 – 2017). Analysed parameters were, among others, pH, chemical oxygen demand (COD-Mn), five-day biochemical oxygen demand (BOD_5), nitrogen (nitrates, nitrites, total nitrogen) and phosphorus compounds (orthophosphates, total phosphorus). The obtained results indicate a water quality status between good and very good, depending on the parameter and year. Regardless, continuous monitoring of water quality is necessary in order to insure adequate implementation of measures for water quality protection. Also, the thesis contains a methodical part regarding class unit "Water" for the 7^{th} grade of elementary school. The methodical part contains written preparation for the class, supplement 1, experimental part, work sheet and homework sheet. The frontal type of class is planned, pupil group work and ending with joint review of the lesson with the help of the work sheet.

Thesis includes: 78 pages, 91 figures, 7 tables, 50 references, 1 appendix
Original in: croatian language
Keywords: Drava, physico–chemical parameters, water quality

Reviewers:
1. Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić, PhD, chair
2. Assist. Prof. Ana Amić, PhD, supervisor and member
3. Assist. Prof. Vlatka Gvozdić, PhD, cosupervisor and member
4. Assist. Prof. Olivera Galović, PhD, substitute member

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

Sadržaj

1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
2.1. Kakvoća rijeka Republike Hrvatske 2
2.2. Rijeka Drava 3
2.3. Pokazatelji kakvoće vode 6
2.3.1. Fizikalno–kemijski pokazatelji kakvoće vode 8
2.3.2. Režim kisika 9
2.3.3. Hranjive tvari 10
3. MATERIJALI I METODE 14
3.1. Područje istraživanja 14
3.1.1. Uzorkovanje površinske vode 16
3.2. Kratki pregled zakona, regulativa i normi o kakvoći vode 17
3.3. Analiza uzoraka 18
3.4. Obrada podataka 19
4. REZULTATI I RASPRAVA 20
4.1. Pokazatelji ekološkog stanja vode rijeke Drave 21
4.2. Linija trenda 36
4.3. Test predznaka (Sign test) 45
4.4. Kruskal–Wallis test 48
5. METODIČKI DIO 57
5.1. Priprema za nastavni sat 58
6. ZAKLJUČAK 71
7. LITERATURNA VRELA 73
8. DODACI 77
8.1. Životopis 77

1. UVOD

Rijeka Drava jedna je od najdužih rijeka Republike Hrvatske.Dravaizvire u Italiji te teče kroz Austriju, Sloveniju, Mađarsku i Hrvatsku. Duljina toka rijeke Drave je oko 725 km, od čega je 323 km u Hrvatskoj. Rijeka Drava ubraja se u rijeke crnomorskog sliva te je bitan međuplovni put, a bogata je biljnim i životinjskim svijetom. Nadalje, Drava je posljednji poluprirodni vodotok u srednjoj Europi te je od 2012. godine cjelokupno područje rijeke Mure, Drave i Dunave proglašeno *Prekograničnim rezervatom biosfere*.

Površinska voda na neki način dolazi u kontakt s različitim potencijalno štetnim tvarima, bilo preko atmosfere, padalina, podzemnih voda ili ljudskim djelovanjem. Tako i površinska voda rijeke Drave u pojedinim dijelovima toka dolazi u kontakt s različitim zagađivačima koji utječu na kakvoću vode. 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. Stoga je glavni cilj ovog rada analizirati odabrane pokazatelje kakvoće površinske vode rijeke Drave kako bi se dobila slika o zagađenju površinske vode.

U radu su analizirani podaci uzorkovani na dvije mjerne postaje (mjerna postaja uzvodno od Osijeka i mjerna postaja Donji Miholjac), u vremenskom razdobljuod 2004. do 2017. godine. Dobiveni podaci obrađeni su statističkim metodama te prikazani u obliku tablica i grafova. Cilj rada je dobivene podatke usporediti sa zakonskim normama, utvrditi kakvoću površinske vode na svakoj lokaciji te usporediti kakvoću vode između dvije lokacije (odnosno usporediti dobivene vrijednosti s obzirom na mjesta uzorkovanja), utvrditi odnos dobivenih vrijednosti za pojedine parametre kako bi se vidjelo postoji li međusobna povezanost, utvrditi postoji li opterećenje okoliša pojedinim parametrom i konačno utvrditi moguće uzroke povišenih koncentracija (utvrditi postoji li utjecaj antropogenih faktora).

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kakvoća rijeka Republike Hrvatske

Voda tijekom hidrološkog ciklusa dolazi u kontakt s različitim tvarima, što rezultira raznim onečišćenjima vode. Prolaskom vode kroz atmosferu, voda dolazi u kontakt s česticama prašine, različitim ispušnim plinovima, vulkanskim dimom, dimom uzrokovanim požarima, velikom koncentracijom peludi, metanom i drugim štetnim tvarima. Sve ove tvari utječu na svojstva vode, primjerice na pH vrijednost koja se na ovaj način može smanjiti i time štetno djelovati na biljni i životinjski svijet vodenih ekosustava [1].

Iz atmosfere voda pada na tlo gdje dio vode dolazi u doticaj s poljoprivrednim, industrijskim, prometnim i urbanim područjima, a dio dospijeva u podzemne vode. Onečišćenje površinskih voda uzokuju različite otpadne vode, koje mogu biti gradske ili industrijske vode. Otpadne vode mogu sadržavati anorganske i organske spojeve. Anorganski spojevi najčešeće prisutni u površinskim vodama su kiseline, lužine, soli, pijesak, dok su organski spojevi najčešće ostaci iz kućanstava te štetni nusprodukti raznih industrija. Industrije su jedan od najčešćih oblika onečišćenja prirodnih voda, najviše utječu na količinu kisika u vodi te primjerice dovode do smanjenja koncentracije kisika u vodi [1].

Voda poniruć kroz tlo dolazi u kontakt s česticama tla te ih otapa (čestice tla su suspendirane u vodi). Koliko će čestica tla voda otopiti ovisi o geološkim uvjetima i ljudskim aktivnostima na određenom području. Ljudsko djelovanje na hidrološki ciklus rezultira promjenom kakvoće vode čime se mijenja mogućnost korištenja i uporabe iste. Kakvoća vode se određuje pomoću fizikalnih, kemijskih, bioloških i mikrobioloških pokazatelja koji uvelike olakšavaju daljnje upravljanje i nadzor vodnim tijelima [1].

Praćenje kakvoće voda pomaže i kod određivanja općeg ekološkog stanja vodnih tijela te tako kod utvrđivanja mogućnosti korištenja voda u određene svrhe. Ocjenjivanje kakvoće vode temelji se na *Uredbi o klasifikaciji voda* (NN 77/98, 137/08). *Uredba* sadrži granične vrijednosti pokazatelja, koji su svrstani u pet skupina, a samo ispitivanje kakvoće provodi se na vodotocima koji sadržavaju vodu koja se koristi ili planira koristiti za javnu vodooprskrbu. Nadalje, ispitivanje se provodi na vodama unutar nacionalnih parkova i

parkova prirode, na dijelovima vodotoka gdje su značajni utoci državnih i prekograničnih voda, kod ispusta tehnoloških i komunalnih otpadnih voda, u dijelovima gdje se vodni resursi iskorištavaju ili planiraju iskorištavati za različite gospodarske potrebe kao što su hidroelektrane, navodnjavanja, uzgajališta riba i tome slično [2].

Sustavno praćenje kakvoće površinskih voda u Republici Hrvatskoj započelo je krajem pedesetih godina prošlog stoljeća na rijeci Dunav. Početkom sedamdesetih godina krenula su ispitivanja kakvoća površinskih voda u okviru nacionalnog monitoringa. Prema vrsti monitorniga na pojedinoj mjernoj postaji razlikuju se prekogranični (PGM), nacionalni (NM) i lokalni monitoring (LM). Za ocjenu kakvoće voda korištena je *Uredba o klasifikaciji voda* iz 1981. godine, a tek 1998. godine doneseni su novi propisi za ocjenjivanje kakvoće voda usklađeni s Gospodarskom komisijom Ujedinjenih naroda za Europu UN/ECE smjernicama i s razrađenom metodologijom [2].

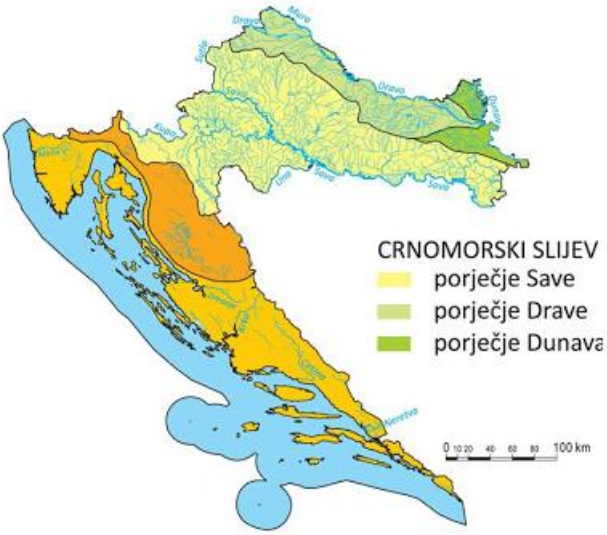
Praćenje kakvoće površinskih voda uključuju obavezne pokazitelje kakvoće (režim kisika, hranjive tvari, mikrobiološke i biološke pokazitelje) koji su bitni za određivanje opće ekološke funkcije voda. Osim obaveznih pokazatelja ispituju se i određuju i dodatni pokazatelji (metali, organski spojevi i radioaktivnost) prema posebnim programima [2].

Kontrola kakvoće vode u Republici Hrvatskoj regulira se *Zakonom o vodi* za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18), odredbama Direktive Vijeća 1998/83EZ od 3. studenog 1998. godine o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju i Direktive Komisije (EU) 2015/1787 od 6. listopada 2015. godine o izmjeni priloga II. i III. Direktive Vijeća 98/83/EZ o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju (SLL 260, 7.10.2015.). Osim toga, voda za ljudsku potrošnju mora ispunjavati parametre za provjeru sukladnosti vode za potrošnju propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringa i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodooprskrbe (NN 125/17) [3,4].

2.2. Rijeka Drava

Izvor rijeke Drave nalazi se u talijanskoj pokrajni Tiroli. Nakon Italije, tok rijeke Drave prolazi kroz Austriju i ulazi u Sloveniju te u Republiku Hrvatsku. Rijeka Drava se ubrajau rijeke crnomorskog sliva, što znači da se ulijevaju u Crno more. Dužina rijeke Drave je oko 725 km, od čega najveći dio (323 km) prolazi Hrvatskom. Tok Drave prikazan je na ***Slici 1***. Svojim tokom Drava povezuje alpska i panonska biogeografska područja. Rijeka Drava je najveći pritok rijeke Dunav u Hrvatskoj, u koju se ulijeva kod

mjesta Aljmaš. Tok Drave koji prolazi kroz Hrvatsku, na dijelovima čini državnu granicu Hrvatske i Slovenije, te Hrvatske i Mađarske. Površina sliva Drave u Hrvatskoj iznosi 7015 km^2 (16,5% ukupne površine sliva Drave koja iznosi 41238 km^2) [5].



Slika 1. Tok rijeke Drave kroz Republiku Hrvatsku [6].

Rijeka Drava ima pluvijalno-glacijalni, odnosno kišno-ledenjački vodni režim. Ovaj režim karakterizira mala vodnost zimi, a velika vodnost u proljeće i ljeto, zbog čega se najmanji protoci Drave javljaju u siječnju i veljači, dok se velike vode javljaju u mjesecu svibnju, lipnju i srpnju, zbog otapanja snijega i leda u rijeku Dravu i većih količina oborina [5].

U Sloveniji rijeka Drava teče aluvijalnom ravnicom (Ptujsko polje) koja se kroz Sloveniju nastavlja u aluvijalnu ravnicu Varaždinsko polje. Na tom području Drava dobiva tri desna pritoka (Zajza, Škarnik i Pošelitva) i šest lijevih pritoka (Pesnica, Pušenski protok, Frankopanski protok, Libanja, Črnec i Trnava Dravska) [5]. Drava je oduvjek predstavljala mogućnost prometne povezanosti, bilo obalom (koja je najvećim dijelom u aluvijalnoj ravnici) bilo plovidbom. Naseljenost oko Drave postojala je od rimskog doba, a s obzirom na bogastvo šuma, Drava je korištena za splavarenje [5].

Nadalje, osim prometnog značaja, rijeka Drava je bitni resurs za opskrbu vodom, navodnjavanje, ribolov, rekreaciju i druge aktivnosti. S ekonomskog stajališta, najvažnija korist rijeke Drave je hidroenergetska, pa je u Hrvatskoj izgrađeno 11 hidroelektrana na Dravi čime je uvelike promijenjen tok rijeke, na ***Slici 2***. dan je prikaz hidroelektrane u

Hrvatskoj. Rijeka Drava je međunarodni plovni put, te je kvaliteta vode rijeke Drave važna za zemlje kroz koje teče [7].

Slika 2. Hidroelektrana na rijeci Dravi u Hrvatskoj [8].

Desna obala Drave je vrlo visoka i nema opasnosti od plavljenja i potrebe za izgradnju zaštitnih objekata. Otvaranjem aluvijalne ravnice (Varaždinskog polja) prestaje visoka obala. Lijeva obala Drave, za razliku od desne obale, je niska i podložna plavljenjima [5].

Kada se govori o biološkoj raznolikosti, Drava je vrlo bitna kako za Hrvatsku tako i za ostale europske zemlje kroz koje prolazi. Naime, vodni tok rijeke Drave okružen je močvarnim područjima koja su među rijetkim očuvanima u Europi, kao što je slučaj s parkom prirode Kopački rit [7]. Na ***Slici 3.*** prikazana je rijeka Drava u Kopačkom ritu.

Slika 3. Rijeka Drava u Kopačkom ritu [9].

2.3. Pokazatelji kakvoće vode

Uredbom o klasifikaciji voda (NN 77/98 i 137/08) uređeni su pokazatelji kakvoće vode. *Uredbom* su određene vrste voda za sve površinske vode, osim prijelaznih i priobalnih voda. Klasifikacijom voda ocjenjuje se kakvoća voda i obavlja svrstavanje voda u odgovarajuću vrstu, na temelju dopuštenih graničnih vrijednosti pojedinih skupina pokazatelja, a koji se odnose na izvore i uzročnike onečišćenja voda [12]. Prema *Uredbi* analiziraju se četiri skupine pokazatelja kakvoće vode: fizikalno–kemijski pokazatelji, režim kisika, hranjive tvari i biološki pokazatelji, koji su prikazani u ***Tablici 1.*** [10].

Tablica 1. Pokazatelji kakvoće vode prema *Uredbi o klasifikaciji voda* (NN 77/98, 137/08) [10].

POKAZATELJI	***PARAMETAR***	***MJERNA JEDINICA***
FIZIKALNO–KEMIJSKI	pH	–
	Alkalitet	$mgCaCO_3/L$
	Električna vodljivost	µS/cm
REŽIM KISIKA	Otopljeni kisik	mgO_2/L
	Zasićenje kisikom	%
	KPK-Mn	mgO_2/L
	BPK_5	mgO_2/L
HRANJIVE TVARI	Amonij	mgN/L
	Nitriti	mgN/L
	Nitrati	mgN/L
	Ukupni dušik	mgN/L
	Ukupni fosfor	mgP/L
BIOLOŠKI	Pantle-Buckov indeks saprobnosti – P-B indeks saprobnosti	–

Osim pokazatelja kakvoće vode prema *Uredbi*, pojedine regulative i propisi također definiraju da se u prirodnim površinskim i podzemnim vodama prate biološki elementi, hidromorfološki elementi, osnovni fizikalno–kemijski elementi i kemijski elementi. Tako su *Uredbom o standardu kakvoće voda* definirani osnovni fizikalno–kemijski elementi za ocjenu ekološkog stanja rijeka, a to su: temepratura, režim kisika, sadržaj iona, pH, m–alkalitet i hranjive tvari. Na osnovu pokazitelja kemijskog stanja ocjenjuje se kemijsko stanje vodnih tijela. Primjerice, prati se sadržaj arsena i njegovih spojeva budući da se radi o izuzetno toksičnim spojevima koji utječu na preživljavanje raznih biljnih i životinjski vrsta. Na taj način njihova koncentracija može poslužiti kako važan pokazatelj kakvoće vode [11].

2.3.1. Fizikalno–kemijski pokazatelji kakvoće vode

Fizikalno–kemijski pokazatelji kakvoće vode su pH vrijednost, električna vodljivost i alkalitet. pH vrijednost se definira kao negativni logaritam koncentracije vodikovih iona, a radi se važnom prametru jer o njemu ovise kemijske reakcije koje se odvijaju u vodi. Stoga je definiran raspon pH vrijednosti od 4 do 10 kao pogodan za život, dok su sve vode s pH vrijednosti ispod 4 i iznad 10 nepovoljne za život [12]. pH vrijednost vode ima i neke dodatne važnosti i potencijalne utjecaje na mogućnost korištenja vode. Tako primjerice otopina niske pH vrijednosti, koja je kisela, osim što nije pogodna za život i za piće, može nagrizati metal vodovodnih instalacija što uzorkuje velike materijalne štete. U suprotnom slučaju, pri visokim pH vrijednostima, nastaje bazična otopina koja ima veću tendenciju stvaranja kamenca i time s vremenom uzrokuje materijalne štete [13]. Zanimljivo je da je pH vrijednost kišnice 5–6 iz čega se da zaključiti da je prirodna kišnica blago kisela otopina. Većina voda tekućica i jezera imaju pH vrijednost između 6,5–8,5, koja je pogodna za normalni rast i razvoj raznih vodenih organizama [12].

Električna vodljivost vode je fizikalna veličina koja opisuje sposobnost vode da provodi električnu struju, a vrijednost električne vodljivosti obrnuto je proporcionalna električnoj otpornosti [14]. Kako bi se izmjerila sposobnost tvari da provode električnu struju, koristi se konduktivitet. Konduktivitet je indirektna mjera za ukupnu količinu otopljenih tvari u vodi. Mjerna jedinica konduktiviteta je mikrosimens po centrimentru, μS/cm. Mjerenjem konduktiviteta u uzorku vode, dobiva se količina otopljenih tvari u ispitivanom uzorku. Za dobivanje konačne vrijednost, dobivenu vrijednost električne vodljivosti pomnoži se s faktorom između 0,54 i 0,96 za prirodnu vodu. Vrijednost faktora s kojim se množi ovisi o vrsti tvari koja je otopljena u vodi. Ako se ne zna što je otopljeno uzima se za faktor 0,67. Voda za piće mora imati vrijednost električne vodljivosti manju od 750 μS/cm [12].

Alkalitet vode je mjera puferske sposobnosti vode, odnosno sposobnosti vode da neutralizira dodanu kiselinu i time se odupre promjeni pH vrijednosti. Kiseline u vodna tijela (najmanje jedinice za upravljanje vodama) mogu doći na više načina, primjerice kišnicom, snijegom ili ispiranjem kroz čestice tla. Alkalitet nastaje kada voda otapa stijene koje sadrže karbonatne ione, pa se u prirodnim vodama alkalitet odnosi na prisutnost hidrogenkarbonatnih, karbonatnih i hidroksilnih iona, ali i na ostale vrste iona koji su prisutni u niskim koncentracijama (silikati, amonijak i fosfati). Što je vrijednost alkaliteta vode veća, to voda ima veći kapacitet za neutralizaciju kiseline. S druge strane, ukoliko voda

ima nizak alkalitet, veliki dotok kiseline (putem dugotrajnih oborina) može znatno smanjiniti pH vrijednost vode i učiniti ju štetnom ili nepovoljnom za živih svijet [12].

Alkalitet vode se određuje kiselo–baznom titracijom, volumetrijskom kemijskom analizom kojom se prati utrošak volumena standardne otopine kiseline, a izražava se kao mikrolitar u litri $CaCO_3$ (μL/L $CaCO_3$ ili dio na milijun, ppm$CaCO_3$). Razlikujemo dvije završne točke titracije, jednu s fenoftaleinom i jednu s metiloranžom. Vrijednost završne točke titracije s fenoftaleinom naziva se *p*-vrijednost, dok vrijednost završne točke s metiloranžom se naziva *m*-vrijednost. Fenoftalein mijenja boju s obzirom na pH vrijednost: pri pH>9,6 fenoftalein je ljubičast, pri pH 9,6–8,3 crven, a pri pH<8,3 bezbojan. Metiloranž mijenja boju u rasponu pH vrijednosti 3,1–4,4 iz žuto-narančaste u crvenu. U uzorcima vode kojima se određuje alkalitet uvijek se utvrđuju oba alkaliteta – prvo se odredi alkalitet *p*-vrijednosti, a potom do samog kraja titracije s metiloranžom, *m*-vrijednost [15].

2.3.2. Režim kisika

Otopljeni kisik, zasićenje kisikom, KPK (kemijska potrošnja kisika) i BPK (biološka potrošnja kisika) parametri su koji se svrstavaju kao parametri režima kisika.

Otopljeni kisik se definira kao masa kisika koji je otopljen u volumenu vode, a izražava se u miligramima kisika u litri vode, mgO_2/L. Pri standardnim uvjetima tlaka i temperature, u vodi se nalazi 25 puta manje otopljenog kisika nego što ga ima u atmosferi u plinovitom stanju. Topljivost plinova u vodi ovisi o temperaturi vode, pa će se u hladnijoj vodi otopiti veće količine kisika nego u toplijoj vodi. Zasićenost kisikom je relativna mjera koja pokazuje postotak kisika otopljenog u vodi u odnosu na normalnu topljivost pri određenoj temperaturi. Zasićenost kisikom ispod 80 % govori da je potrošnja kisika povećana. Osim o temperaturi, topljivost plinova ovisi o tlaku i salinitetu. Što je veći tlak zraka to će se u vodi otopiti više kisika, dok povećana vrijednost saliniteta rezultira manjom topivosti kisika u vodi. Isto tako, što se u vodi nalazi veća količina fotosintetskih organizama, količina otopljenog kisika biti će veća [12].

Kemijska potrošnja kisika ili KPK predstavlja ukupnu koncentraciju oksidiranih sastojaka u vodama, a izražava se u miligramima kisika u litri vode, mgO_2/L. Određivanje KPK ovisi o sastavu uzorka, oksidacijskom sredstvu, temeperaturi i vremenu koje je potrebno za oksidaciju. Kao oksidacijsko sredstvo koristi se jaki oksidans (kalijev dikromat, KPK-Cr, ili kalijev permanganat, KPK-Mn) u otopini koncentrirane sumporne kiseline uz srebrov sulfat kao katalizator. Budući da KPK prikazuje oksidaciju svih tvari, ne

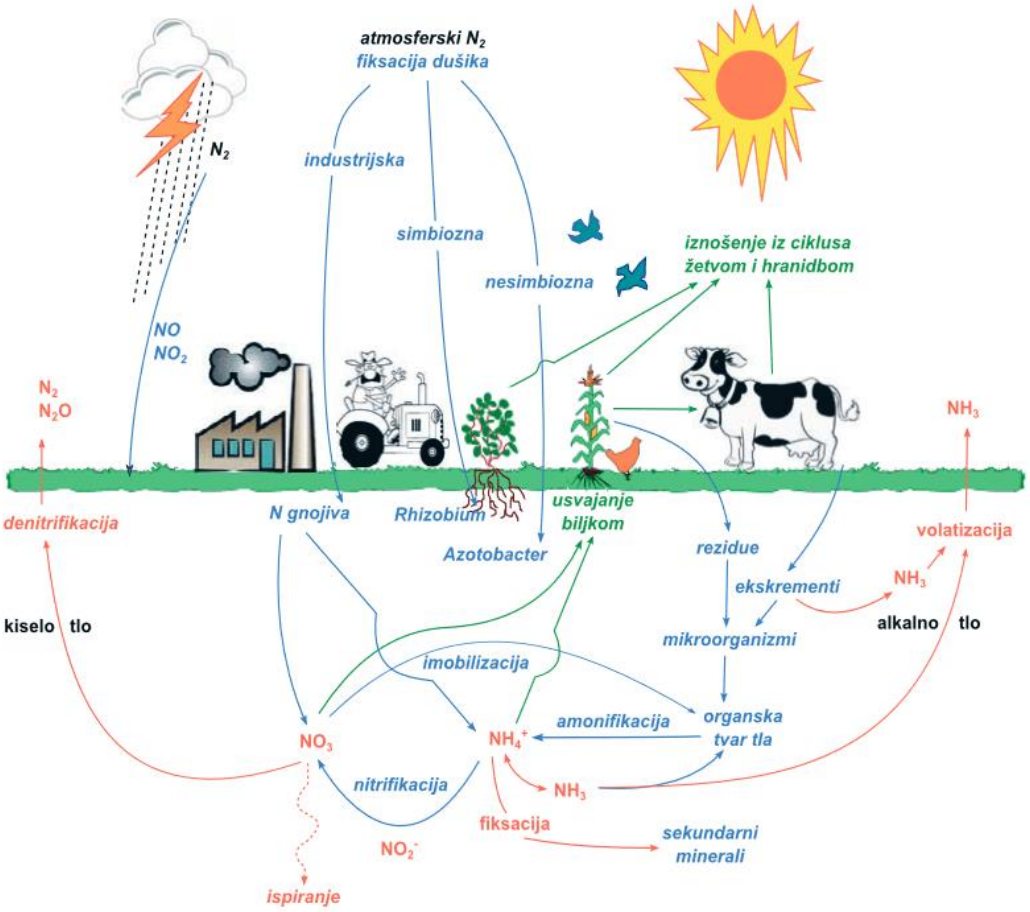
samotvaribiološkog podrijetla, vrlo je praktična za određivanje kakvoće vode. KPK vrijednost je u prosijeku 2,5 puta veća od BPK_5 (biološka potrošnja kisika u pet dana) vrijednosti, a omjer BPK_5 i KPK vrijednosti pokazuje biološku razgradivost sastojaka u vodi [16].

Biološka potrošnja kisika ili BPK predstavlja količinu kisika koja se troši kada se neka organska tvar, u određenoj količini vode i u određenom vremenskom intervalu, biološki degradira. Izražava se u miligramima kisika u litri vode, mgO_2/L.Najčešće se određuje vrijednost biološke potrošnje kisika u pet dana – BPK_5. Vode s visokom vrijednošću BPK vrijednosti nepovoljne su za žive organizme, a granične vrijednosti BPK_5 u vodi za piće ne smiju biti iznad 4 mg/L [17].

2.3.3. Hranjive tvari

U hranjive tvari koje se određuju u vodnim tijelima ubrajaju se sadržaj amonijaka, nitrita, nitrata, ukupni dušik i ukupni fosfor.

Dušik je jedan od najrasprostranjenijih elemenata u prirodi, u kojoj se nalazi u anorganskim i organskim oblicima. Najčešći oblici u kojima se dušik može naći u prirodi su elementarni dušik (N_2), nitrati (NO_3^-), nitriti (NO_2^-) i amonijak u obliku amonijevih iona (NH_4^+). Procesom amonifikacije organski oblik dušika prelazi u anorganski oblik (NH_4^+) koji biljke dalje koriste za razne metaboličke procese [18]. Glavni procesi ciklusa kruženja dušika u prirodi prikazani su na ***Slici 4***.



Slika 4. Kruženje dušika u prirodi [19].

Nitrati su najčešći oblik u kojem se dušik nalazi u vodi, a važni su za rast algi i drugih vodenih biljaka. Prirodni izvori nitrata u vodi su kiša, snijeg, magla ili raspad određenih organskih tvari u tlu i u sedimentu [12]. Povećane koncentracije nitrata uglavnom su posljedica poljoprivrednih djelatnosti [20].

Nitrati u vodi nemaju miris i okus, ali mogu se detektirati specifičnim kemijskim testovima [21, 22]. Prema regulativama, maksimalna dozvoljena koncentracija nitrata u vodi za piće je 50 mg NO_3^-/L. Viša koncentracija nitrata u vodi može ugroziti zdravlje ljudi, posebno djece te u težim slučajevima dovesti do smrti [21, 23]. Nitrati u kombinaciji s fosoforom mogu ubrzati proces eutrofikacije [22].

Amonijak se u vodama javlja kao produkt kemijskih i bioloških procesa. U vodi se pojavljuje u dva oblika, ovisno o pH i temperaturi, pa je u bazičnom mediju prisutan kao NH_3, a u kiselom mediju kao NH_4^+. Toksičnost amonijaka ovisi o pH medija u kojem se

nalazi, bazični NH_3 je toksičan, dok kiseli NH_4^+ nije toksičan. Dozvoljena vrijednost pri pH 6,5 (kiseli medij, NH_4^+) je 24,5 ppm, a pri pH 8,0 (bazičan medij, NH_3) je 5,6 ppm [17].

Fosfor se u prirodi nalazi u obliku ortofosfata, polifosfata te organski vezanog fosfora. Prirodne vode sadrže veliku količinu fosfora i njegovih spojeva, koji u vode dospjevaju razgradnjom organske tvari i ispiranjem poljoprivrednog zemljišta (umjetna gnojiva). Korištenje deterdženata u kućanstvima i industriji (otpadne vode iz kućanstava, industrijske otpadne vode, industrija sapuna i deterdženata) također doprinosi povećanoj količini fosfora i njegovih spojeva u vodi. Process razgradnje fosfata u prirodnim vodama događa se vrlo sporo. Fosfati nisu otrovni i ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje, pod uvjetom da njihova koncentracija ne prelazi granične vrijednosti. Koncentracija fosfora izražava se u miligramima u litri vode, mgP/L [24]. Povećana koncentracija organskih tvari u vodi rezultira povećanom količinom fosfora u vodii smanjenom količinom kisika u vodi (jer se kisik troši pri oksidaciji organskih tvari), dok na samom dnu dolazi do nastajanja anaerobnih uvjeta. Stvaranje ovih uvjeta doprinosi ubrzavanju procesa eutrofikacije [17].

Tablica 2. Mjerodavne vrijednosti pokazatelja kakvoće rijeke Drave [25].

2017.						
SKUPINE POKAZATELJA	**POKAZATELJI**		PROFILI			
			DRAVA Donji Miholjac	**DRAVA** Belišće	**DRAVA** uzvodno od Osijeka	**DRAVA** Prije utoka u Dunav (1,4 rkm)
KEMIJSKI I FIZIKALNO-KEMIJSKI ELEMENTI	pH	µS/cm	**8,1**	**8,15**	**8,2**	**8,1**
	BPK_5	mgO_2/l	**1,3**	**1,6**	**1,8**	**1,7**
	KPK ($KMnO_4$)	mgO_2/l	**3,0**	**2,8**	**3,5**	**3,6**
	Amonij	mgN/l	**< 0,008**	**0,01**	**0,008**	**< 0,008**
	Nitrati	mgN/l	**0,9**	**0,915**	**0,85**	**0,89**
	Ukupni dušik	mgN/l	**1,255**	**1,26**	**1,15**	**1,32**
	Ortofosfati	mgP/l	**0,017**	**0,018**	**0,019**	**0,012**
	Ukupni fosfor	mgP/l	**0,058**	**0,0725**	**0,068**	**0,068**

Mjerodavne vrijednosti pokazatelja kakvoće vode rijeke Drave na području Osječko-baranjske županije prema dostupnim podacima prikazane su u ***Tablici 2.***i odnose se na 2017. godinu [25]. Prema podacima iz ***Tablice 2.*** uočeno je da je pH vrijednost vode rijeke Drave najveća na području uzvodno od Osijeka, dok je najmanja pH vrijednost zabilježena

na području Donji Miholjac i prije utoke u rijeku Dunav. S obzirom na izmjerene vrijednosti pH vrijednost vode, kvaliteta površinske vode rijeke Drave na svim mjernim postajama može se ocjeniti vrlo dobrom. Najveća biološka potrošnja kisika zabilježena je na području uzvodno od Osijeka, dok je najmanja vrijednost bila na području Donjeg Miholjca, stanje kakvoće površinske vode rijeke Drave s obzirom na BPK, može se ocijeniti na tri lokacije kao dobro i na jednoj lokaciji vrlo dobro. Kemijska potrošnja kisika najveća je bila prije utoke u rijeku Dunav, a najmanja kod Belišća, stanje vodnog tijela za KPK vrijednost, može se ocijeniti kao dobro na svim mjernim postajama. Najniže koncentracije amonijaka zabilježene su na području Donji Miholjac, i prije utoke u rijeku Dunav, dok je najveća koncentracija amonijaka kod Belišća, čime se stanje vodnog tijela rijeke Drave na svim postajama može ocijeniti kao vrlo dobro. Najniža koncentracija nitrata bila je uzvodno od Osijeka, dok je najveća koncentracija nitrata bila kod Belišća, sve izmjerene vrijednosti karakteriziraju dobro stanje vodnog tijela. Obzirom na koncentraciju ukupnog dušika, stanje vodnog tijela rijeke Drave je na tri postaje bilo dobro, dok je na postaji uzvodno od Osijeka vrlo dobro. Najveća koncentracija ortofosfata izmjerena je uzvodno od Osijeka, dok je najmanja koncentracija izmjerena prije utoke u rijeku Dunav, te je kakvoća rijeke Drave na svim mjerenim postajama vrlo dobra. Najniža koncentracija ukupnog fosfora izmjerena je na području Donji Miholjac, dok je najveća koncentracija ukupnog fosfora zabilježena na području Belišća, a stanje površinske vode rijeke Drave obzirom na ovaj parametarje bilo dobro.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Područje istraživanja

Uzorkovanje u ovom radu odvijalo se na dvije lokacije – jedna lokacija je Drava uzvodno od Osijeka (25053), a druga Drava kod Donjeg Miholjca (29111). Obje lokacije su na donjem dijelu toka rijeke Drave.

Rijeka Drava prolazi središtem Osječko-baranjske županije, koja je smještena u sjernoistočnom dijelu Republike Hrvatske u Panonskom prostoru. Kroz područje samog grada Osijeka protječe donji dio toka rijeke Drava (prije utoka u Dunav) i to u dužini od 23300 km. Vodni resursi Drave, Dunava, njihovih pritoka i ostalih voda na području Osječko-baranjske županije koriste se ili su predviđeni za korištenje u raznim područjima gospodarstva, a najznačajnije mogućnosti korištenja su plovni putovi. Osim toga, na rijeci Dravi izgrađene su hidroelektrane (u Austriji 15, u Sloveniji 8, a u Hrvatskoj 3 hidroelektrane na gornjem toku rijeke) i planirana je izgradnja dvije vodne stube: Donji Miholjac i Osijek [26].

Stanovništvo je jedan od značajnijih čimbenika dugoročnog društveno–gospodarskog razvitka i iskorištenja prostora. Podaci o demografskoj strukturi Grada Osijeka temelje se prvenstveno na objavljenim podacima iz 2011. godine i ranijih godina, ponajviše iz 2001. Obzirom na broj stanovnika unutar Osječko-baranjske županije, grad Osijek je najnaseljeniji grad te prema zadnjem popisu iz 2011. godine broji 108048 stanovnika. Gustoća naseljenosti u gradu Osijeku iznosi 617,94 stan./km^2, te se radi o gusto naseljenom području u RH [26].

Veći dio područja Osječko-baranjske županije te područje grada Osijeka, kao i ostatak Republike Hrvatske, pod utjecajem je gospodarske i društvene krize. Gospodarstvo grada Osijeka početkom 20. stoljeća, nakon grada Zagreba, bio središte s razvijenom kemijskom, prehrambenom, metalnom, kožarskom, tekstilnom i drvnom industrijom, a ujedno je bio orijentiran iprema tržištima izvan lokalnog područja. Danas se od djelatnosti prema određenim kriterijima (ukupni prihod, zaposlenost, izvozna orijentiranost) ističu trgovina, prerađivačka industrija i građevinarstvo [26].

Razvitak gospodarstva Osijeka uvelike ovisi o adekvatnoj i dobro uređenoj transportnoj mreži. Za Istočnu Hrvatsku značajni su tokovi rijeka Dunava, Drave i Save koji su utjecali na stvaranje infrastrukturnih koridora od državnog i međunarodnog značaja.

Osim toga, grad Osijek je sjecište međunarodnih, regionalnih i lokalnih željezničkih pruga. Na području grada Osijeka, nalaze se dvije zračne luke [26].

Na području Osijeka zapažena je nedovoljna iskorištenost poljoprivrednog zemljišta unatoč ravničarskom području uz rijeku Dravu i povoljnim uvjetima za razvoj poljoprivrede. Na području Grada Osijeka, prema popisu iz 2011. godine, nalazi se 8864,98 ha korištenog poljoprivrednog zemljišta. Najveći udio korištenog poljoprivrednog zemljišta su oranice (7409,38 ha) i voćnjaci (747,30 ha). Veliki dio površine odnosi se na pašnjake, livade i ostalo poljoprivredno zemljište što daje prostor razvoju ekstenzivnog stočarstva. Sukladno klimatsko-geografskim osobitostima područja Grada Osijeka, najmanje zastupljen je udio vinograda (181,08 ha) i maslinika (7,34 ha) [26].

Donji Miholjac je grad u Osječko-baranjskoj županiji, a graniči s gradom Belišćem, općinama Marijanci, Magadenovac i Viljevo te Republikom Mađarskom. Cjelokupno područje grada Donji Miholjac nalazi se u pograničnom području. Površina grada Donji Miholjac iznosi 134,63 km^2 [27].

Područje grada prostire se od rijeke Drave i njenih pritoka i rukavaca na sjeveru te ribnjakom Donji Miholjac, prema južnom ravničarskom dijelu Karašičke Podravine, koji obilježava njegov veći dio. U njegovom jugozapadnom dijelu proteže se šuma Karaš. U južnom dijelu, prostor grada presječen je tokom rijeke Karašice [27].

Govoreći o razvoju grada Donjeg Miholjca, važno je istaknuti da su povoljni uvjeti življenja, kao što su rijeke Drava (***Slika 5.***) i Karašica, omogućili rano naseljavanje ovoga područja. Posebnu važnost imala je južna obala rijeke Drave, njezine pješčane dine i lesni nanosi [28].

Broj stanovnika grada Donji Miholjac iznosi 10265 prema popisu 2001. godine, za naselja koja ulaze u sastav grada Donji Miholjac. Prostorna povezanost naselja na području grada Donjeg Miholjca omogućena je prvenstveno državnim cestama D53 (GP Donji Miholjac [državna granica Republika Mađarska] – Našice – GP Slavonski Brod [državna granica Republike Bosne i Hercegovine]) i D34 [Daruvar (D5) – Slatina – Donji Miholjac – Josipovac (D2)] na čijem se križanju smjestio Donji Miholjac te uz njih veći dio naselja – Sveti Đurađ i Podgajci Podravski te Rakitovica i Miholjački Poreč. Vezu s glavni prometnim pravcima ostalim naseljima – Golincima i Radikovcima omogućavaju županijske ceste Ž4046 i Ž4047 [27].

Prostor gradskog područja karakteriziraju u većem dijelu poljoprivredne površine te u manjem dijelu, prema granici s Republikom Mađarskom, rijeka Drava i ribnjak Donji Miholjac, ali i tok rijeke Karašice u njegovom južnom dijelu. Prostor ribnjaka posebno se

ističe kvalitetom vode koju osigurava protočnost uvjetovana povezanošću s rijekom Dravom te kvalitetom slatkovodne ribe, kao i velika biološka raznolikost, kako biljnih tako i životinjskih vrsta [27].

Gospodarska osnova Donjeg Miholjca je poljoprivreda i industrija (prehrambena, metalna, drvna, obućarska i plastike) te uzgoj riba – ribnjaci [27].

Slika 5. Rijeka Drava u Donjem Miholjcu [29].

3.1.1. Uzorkovanje površinske vode

Uzorkovanje površinskih voda odnosi se na razdoblje od 2004. do 2017. godine. Uzorkovanje se odvijalo na dvije lokacije, jedan do dva puta mjesečno, a obje se nalaze na donjem dijelu toka rijeke Drave (panonska ekoregija, oznaka tipa – 5C). Prva lokacija bila je uzvodno od Osijeka (25053), a druga lokacija bila je Donji Miholjac (29111), ***Slika 6***.

Na obje lokacije mjereni su isti parametri, ali nisu svi uzeti u obzir zbog daljnje statističke obrade podataka. Od svih mjerenih parametara, na lokaciji uzvodno od Osijeka statistički je obrađeno sedamnaest parametara: temperatura zraka, temperatura vode, pH vrijednost, električna vodljivost, ukupne suspendirane tvari, otopljeni kisik, zasićenje kisikom, biološka potrošnja kisika (BPK_5), kemijska potrošnja kisikom (KPK-Mn), amonij, nitriti, nitrati, ukupni dušik, anorganski dušik, organski dušik, ortofosfati te vodostaj. Na

drugoj lokaciji, Donji Miholjac, od svih mjerenih parametara za statističku obradu iskorišteno je devetnaest parametara, te je ovdje uzeta u obzir još kemijska potrošnja kisika uz krom (KPK-Cr) te ukupni fosfor.

Slika 6. Prikaz lokacija uzorkovanja [30].

3.2. Kratki pregled zakona, regulativa i normi o kakvoći vode

Zakonom o vodama (NN 153/09, 130/11, 56/13, 14/14, 46/18, 66/19) koji se dalje navodi kao *Zakon*, regulira se pravni status voda, vodnog dobra i vodnih građevina, upravljanje kakvoćom i količinom voda te zaštita od štetnog djelovanja voda. Nadalje, *Zakon* navodi detaljnu melioracijsku odvodnju i navodnjavanje, djelatnosti javne vodooprskrbe i javne odvodnje, posebne djelatnosti za potrebe upravljanja vodama, institucionalni ustroj obavljanja i druga pitanja vezana za vode i vodna dobra [31].

Okvirna direktiva Europske unije o vodama (Direktiva 2000/60/EC), koja je uključena u *Zakon*, navodi zaštitu kopnenih površinskih voda, prijelaznih voda, priobalnih voda i podzemnih voda, na način da se sprječava daljnja degradacija, štiti i učvršćuje stanje vodenih ekosustava i obećava održivo korištenje voda. *Okvirnom direktivom* se osigurava smanjenje onečišćenja podzemnih voda, sprječava se njihovo daljnje onečišćenje te se doprinosi ublažavanju posjedica poplava i suša [32].

Uredba o standardu kakvoće voda uključuje standard kakvoće voda za površinske vode, priobalne vode, vode teritorijalnog mora te podzemne vode. Također, navode se

posebni ciljevi zaštite voda i kriteriji pomoću kojih se utvrđuju ciljevi, zaštita voda, uvjeti za produženje rokova za postizanje ciljeva zaštite voda, elementi za ocjenjivanje stanja voda, monitoringu stanja voda i izvještaji o stanju voda. Hrvatske vode provode monitoring stanja površinskih, priobalnih, voda teritorijalnog mora i podzemnih voda [11].

Uredba o klasifikaciji voda (NN 77/98, 137/08) određuje vrste voda za sve površinske vode, osim prijelaznih i priobalnih voda. *Uredbom* su određeni pokazatelji za klasifikaciju voda. Prema *Uredbi* pokazatelji su svrstani u četiri skupine: fizikalno–kemijski pokazatelji, pokazatelji režima kisika, hranjive tvati i biološki pokazatelji [10].

Ocjenom kemijskog i ekološkog stanja vodnih tijela utvrđuje se stanje površinskih voda. Ekološko stanje vodnih tijela utvrđuje se pomoću bioloških, hidromorfoloških parametra i fizikalno–kemijskim parametara. Za razliku od ekološkog, kemijsko stanje vodnih tijela utvrđuje se u odnosu na zagađivače. Monitoring se može provesti kao nadzorni, operativni i istraživački. Određivanje stanja površinskih voda monitoringom zahtjeva mrežu mjernih postaja, pomoću mreže kojih se stvara cjelovita slika ekološkog i kemijskog stanja prirodnih površinskih voda, određuje kemijsko stanje te se površinske vode razvrstavaju u pet kategorija ekološkog stanja [11, 33].

Prema članku 11. iz *Uredbe o standardu kakvoće voda*, tijela površinske vode svrstavaju se prema elementima kakvoće u kategorije ekološkog stanja: vrlo dobro ekološko stanje, dobro ekološko stanje, umjereno ekološko stanje, loše ekološko stanje te vrlo loše ekološko stanje. Osim procjene ekološkog stanja, tijela površinske vode svrstavaju se i u dvije kategorije kemijskog stanja: dobro kemijsko stanje i nije postignuto dobro kemijsko stanje. *Uredbom o standardu kakvoće voda*, kemijsko stanje tijela površinskih voda određuje se na temelju rezultata monitoringa pokazatelja kemijskog stanja [11].

3.3. Analiza uzoraka

Uzorci sakupljeni na navedenim lokacijama, analizirani su odmah nakon uzimanja primjenom sljedećih standardiziranih metoda:

- pH – metoda HRN ISO 10523:2009;
- KPK-Mn – metoda HR EN ISO 8467:2001;
- BPK_5– metoda HRN EN ISO 1899-1:2004, HRN EN ISO 1899-2:2004;

- koncentracije nitrata – metoda HRN ISO 7890-1:1998, HRN ISO 7890-3:1998, HRN ISO 10304-1:1998;
- ukupni dušik – metoda HRN ISO5663:2001+(NO_2^-+NO_3^-), HRN EN ISO 119505-1:2001, HRN EN 12260:2008;
- ukupni fosfor – metoda HRN ISO 6878: 2001;
- alkalitet – metoda HRN EN ISO-1:1998;
- električna vodljivost – metoda HRN EN 27888:2008;
- otopljeni kisik – metoda HRN EN 25813:2003, HRN EN 25814:1998;
- zasićenje kisikom utvrđuje se računskim putem;
- amonij – metoda HRN ISO 5664:1998, HRN ISO 7150-1:1998, HRN RN ISO 14911:2001;
- koncentracija nitrita – metoda HRN EN 26777:1998, HRN EN ISO 10304-1:1998.

Navedene metode za određivanje navedenih parametara dane su u *Uredbi o klasifikaciji voda* (NN 137/08). Primjena prethodno nabrojanih međunarodnih standarda osigurava valjanost postupka te točnosti preciznost mjerenja.

3.4. Obrada podataka

Kako bi se uspješno analizirao velik broj podataka, uz osnovnu statistiku korišteni su neparametrijski testovi. Za obradu podataka korišten je program *Statistica 13.3*.

4. REZULTATI I RASPRAVA

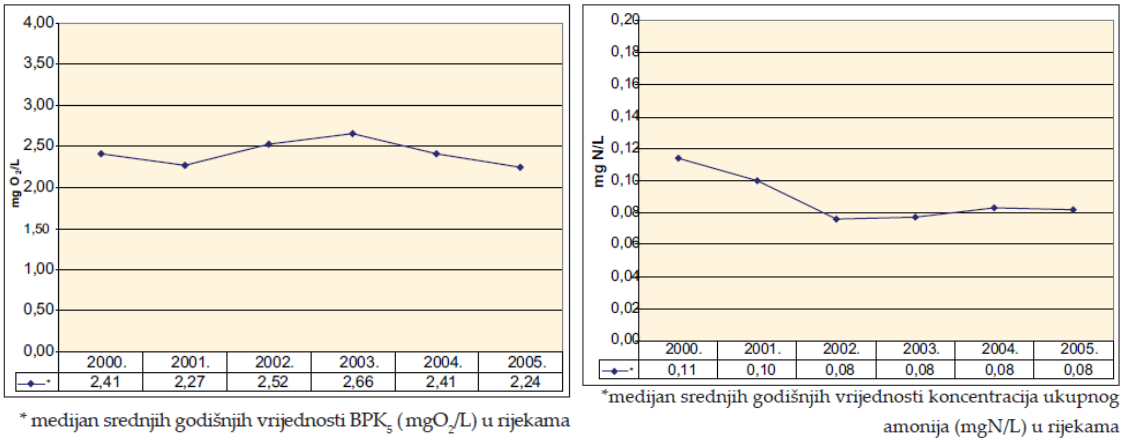
U ovom poglavlju prikazani su i analizirani rezultati istraživanja odabranih fizikalno–kemijskih parametara prikupljenih na dvije lokacije u razdoblju od 14 godina. Sve prikazane vrijednosti dobivene su od Hrvatskih voda. Broj provedenih analiza (uzoraka vode) varirao je obzirom na lokaciju i godinu te je u prosjeku iznosio jedan put mjesečno.

Vode rijeke Drave predmet su rijetkih istraživanja. Pretraživanjem literature pronađeno je malo objavljenih radova koji se bave sličnom tematikom. Fašaić i sur. (1988) su proučavali kvalitetu sprotskoribolovnih voda u dolini rijeke Drave kod Virovitice [34]. Autori su istraživali fizikalno–kemijske i biološke čimbenike te ihtio-produkciju jezera E-liman, koje se nalazi uz desnu obalu rijeke Drave, tako da ovo istraživanje nije izravno povezano s rijekom Dravom. Gvozdić i sur. (2011) istražili su kakvoću vode Drave u razdoblju od 1985.–2008., koji su podijelili na predratno i postratno razdoblje, na tri lokacije [35]. Zaključili su da se istraživani parametri nalaze unutar graničnih vrijednosti i da vode rijeke Drave pokazuju blage znakove zagađenja.

Glavan i sur. (2015) ispitali su utjecaj tipa tla i upravljanja usjevima na okoliš (ispiranje dušika i rast bilja) na tri lokacije u Sloveniji (Ptuj, Maribor, Dobrovice) [36]. Obzirom na ispiranje dušika na pojedinim lokacijama, zaključili su da je potrebno definirati zaštićene zone vodnog tijela ovisno o tipu tla, kao i odgovarajuće tehnologije poljoprivredne proizvodnje kako bi se smanjilo ispiranje dušika.

Tomas i sur. (2017) su ispitali kakvoću vode u panonskoj ekoregiji pomoću indeksa kvalitete vode, a između ostalih rijeka tu se nalazi i rijeka Drava [37]. Ovaj rad se odnosi na rezultate trogodišnjeg monitoringa i fokusira se na modele predikcije kvalitete vode.

Prema Izvješću o dostupnosti informacija o okolišu u RH, Agencije za zaštitu okoliša (2007), u razdoblju od 2000. do 2005. godine u rijekama RH (a time i rijeci Dravi) nije došlo do većih promjena koncentracije organskih tvari, na što ukazuje vrijednost biokemijske potrošnje kisika koja iznosi između 2,2 i 2,7 mg O_2/L (***Slika 7.***). Koncentracija ukupnog amonijaka u rijekama opada (iznosi između 0,07 i 0,1 mg N/L), dok koncentracija nitrata raste, ali ispod zakonom propisanih vrijednosti. Općenito, stanje kopnenih voda u RH je opisano kao dobro s obzirom na sadržaj kisika i hranjivih tvari u vodi [38].



Slika 7. Medijan srednjih godišnjih vrijednosti BPK_5 (lijevo) i ukupnog amonija (desno) u rijekama RH, u razdoblju od 2000. do 2005. godine [38].

Do ovog istraživanja nisu zabilježena sustavna istraživanja koncentracije fizikalno–kemijskih parametara kakvoće površinske vode rijeke Drave. Analize koje su objavljene u ovome radu nisu se često radile na ovim područjima, stoga su i literaturni podaci koji se mogu uspoređivati s analiziranim podatcima ovog rada iznimno rijetki. Poneki objavljeni rad ima sustavni prikaz, ali se odnosi za zakonsku regulativu koja je zastarijela [35]. Osim toga, iako se kakvoća površinskih voda sustavno prati od sedamdesetih godina prošlog stoljeća, unapređivanjem sustava praćenja tek je 2000. godina usvojena kao polazna godina za ocjenu kakvoće voda na području Republike Hrvatske [38].

Utvrđene vrijednosti parametara kakvoće vode moguće je komentirati u odnosu na literaturne podatke, kako bi se dobila slika u odnosu na neko drugo vremensko razdoblje. Međutim, budući da nacionalna legislativa definira granične vrijednosti za ove parametre, prava slika može se dobiti usporedbom dobivenih vrijednosti sa zakonskim normama.

4.1. Pokazatelji ekološkog stanja vode rijeke Drave

Pri ocjeni stanja vodnog tijela na temelju osnovnih fizikalno-kemijskih parametara, stanje tog tijela utvrđuje se prema vrijednosti 50-tog percentila. U ***Tablicama 3.–7.*** prikazani su dobiveni rezultati za osnovne fizikalno–kemijske parametre (minimalna vrijednost, maksimalna vrijednost, srednja vrijednost izraženo po godini) površinske vode uzorkovane na dvije lokacije (25053 i 29111).

Tablica 3. Utvrđene godišnje pH vrijednosti nalokaciji Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine. Legenda: max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost, sr.vr. – srednja vrijednost.

pH	lokacija	min	max	sr.vr.
2004	25053	7,69	8,59	7,99
	29111	7,30	8,20	7,84
2005	25053	7,76	8,38	8,03
	29111	7,20	8,20	7,73
2006	25053	7,65	8,67	8,13
	29111	7,72	8,63	8,13
2007	25053	7,65	8,85	8,14
	29111	7,59	8,44	8,07
2008	25053	7,74	8,24	7,99
	29111	7,82	8,30	8,07
2009	25053	7,87	8,27	8,08
	29111	7,62	8,12	7,92
2010	25053	7,75	8,23	8,04
	29111	7,74	8,17	8,03
2011	25053	7,76	8,40	8,08
	29111	7,64	8,36	8,00
2012	25053	7,97	8,23	8,10
	29111	7,92	8,26	8,13
2013	25053	7,81	8,50	8,06
	29111	7,83	8,50	8,10
2014	25053	7,90	16,50	8,09
	29111	7,70	8,20	8,03
2015	25053	7,90	8,70	8,16
	29111	7,90	8,50	8,14
2016	25053	8,10	8,20	8,13
	29111	8,00	8,30	8,11
2017	25053	7,90	8,40	8,16
	29111	7,90	8,30	8,13

Tablica 4. Utvrđene godišnje vrijednosti BPK_5 i KPK-Mn na lokaciji Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine.

BPK_5	**lokacija**	**min**	**max**	**sr.vr.**	**KPK-Mn**	**lokacija**	**min**	**max**	**sr.vr.**
2004	25053	0,60	3,80	2,22	2004	25053	2,10	5,60	3,36
	29111	0,60	3,80	1,78		29111	1,70	4,50	2,75
2005	25053	0,10	6,80	2,54	2005	25053	2,30	6,70	4,05
	29111	0,60	2,70	1,60		29111	2,20	5,10	3,15
2006	25053	1,40	5,10	3,07	2006	25053	2,86	6,60	3,96
	29111	0,90	3,50	1,73		29111	1,90	4,70	3,03
2007	25053	1,00	6,00	2,80	2007	25053	2,20	6,90	3,35
	29111	0,40	3,90	1,40		29111	2,20	5,80	2,89
2008	25053	1,20	4,80	2,57	2008	25053	1,70	5,00	3,00
	29111	0,50	2,70	1,36		29111	1,90	5,10	2,68
2009	25053	1,20	3,20	2,37	2009	25053	2,40	5,30	3,34
	29111	0,70	3,20	1,26		29111	1,80	9,80	3,22
2010	25053	1,50	5,40	3,37	2010	25053	1,70	6,30	4,09
	29111	0,80	2,40	1,69		29111	2,10	7,20	3,51
2011	25053	1,00	3,30	2,23	2011	25053	2,40	4,00	3,09
	29111	0,60	3,20	1,55		29111	1,60	3,60	2,53
2012	25053	0,60	3,00	2,06	2012	25053	2,50	5,10	3,42
	29111	1,00	3,00	1,97		29111	2,00	4,60	3,00
2013	25053	1,10	4,00	2,17	2013	25053	1,50	6,40	3,50
	29111	1,20	2,60	1,85		29111	1,80	5,80	3,14
2014	25053	0,90	5,80	1,79	2014	25053	2,00	8,60	3,24
	29111	0,70	2,10	1,49		29111	2,30	3,40	2,73
2015	25053	1,20	3,20	1,79	2015	25053	2,20	4,50	3,18
	29111	1,00	2,20	1,52		29111	2,20	3,70	2,75
2016	25053	0,60	1,40	1,08	2016	25053	2,50	3,30	2,83
	29111	0,80	2,00	1,26		29111	2,20	5,00	2,95
2017	25053	1,00	2,40	1,71	2017	25053	2,10	5,40	3,62
	29111	0,70	2,80	1,28		29111	2,00	4,40	3,03

Tablica 5. Utvrđene godišnje vrijednosti koncentracije amonija na lokaciji Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine.

amonij	lokacija	min	max	sr.vr.
2004	25053	0,03	0,38	0,17
	29111	0,01	0,11	0,04
2005	25053	0,01	0,23	0,05
	29111	0,01	0,08	0,04
2006	25053	0,01	0,24	0,06
	29111	0,01	0,17	0,05
2007	25053	0,01	0,12	0,03
	29111	0,01	0,10	0,04
2008	25053	0,01	0,10	0,05
	29111	0,01	0,12	0,02
2009	25053	0,01	0,12	0,03
	29111	0,00	0,10	0,03
2010	25053	0,01	0,18	0,07
	29111	0,01	0,11	0,04
2011	25053	0,01	0,13	0,05
	29111	0,01	0,09	0,03
2012	25053	0,01	0,04	0,02
	29111	0,01	0,05	0,02
2013	25053	0,01	0,08	0,04
	29111	0,01	0,10	0,04
2014	25053	0,01	0,09	0,03
	29111	0,01	0,05	0,02
2015	25053	0,01	0,05	0,02
	29111	0,01	0,08	0,03
2016	25053	0,01	0,02	0,01
	29111	0,01	0,06	0,03
2017	25053	0,01	0,33	0,08
	29111	0,01	0,11	0,03

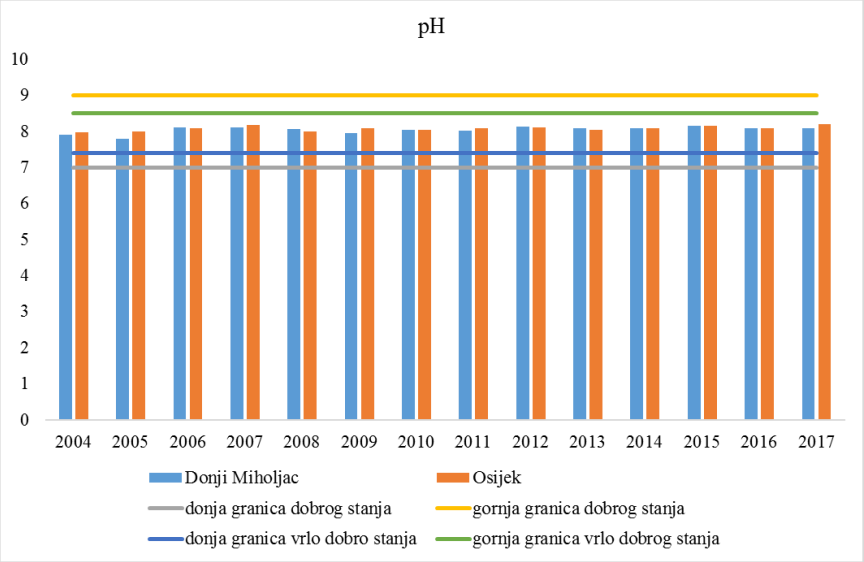
Tablica 6. Utvrđene godišnje vrijednosti koncentracije nitrata i ukupnog dušika na lokaciji Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine.

nitrati	lokacija	min	max	sr.vr.	ukupni N	lokacija	min	max	sr.vr.
2004	25053	1,36	4,07	2,49	2004	25053	1,79	4,59	2,89
	29111	0,86	2,40	1,38		29111	1,22	2,76	1,77
2005	25053	1,58	3,16	2,36	2005	25053	1,80	3,65	2,66
	29111	0,70	2,00	1,33		29111	1,03	2,34	1,67
2006	25053	0,45	2,26	1,54	2006	25053	0,73	2,80	1,78
	29111	0,50	2,20	1,42		29111	0,91	2,52	1,70
2007	25053	0,45	3,62	1,63	2007	25053	0,60	3,87	1,81
	29111	0,56	1,82	1,20		29111	0,85	2,19	1,44
2008	25053	0,01	0,10	0,05	2008	25053	1,01	2,07	1,65
	29111	0,58	1,68	0,99		29111	0,77	1,99	1,24
2009	25053	0,10	2,11	1,06	2009	25053	0,48	2,40	1,32
	29111	0,84	2,20	1,25		29111	1,12	2,50	1,47
2010	25053	0,56	3,06	1,25	2010	25053	0,73	3,34	1,48
	29111	0,73	2,43	1,25		29111	0,93	2,73	1,49
2011	25053	0,10	1,80	0,86	2011	25053	0,33	2,07	1,12
	29111	0,74	1,47	1,02		29111	0,90	1,67	1,23
2012	25053	0,62	1,25	0,92	2012	25053	0,81	1,35	1,13
	29111	0,64	1,25	0,95		29111	0,79	1,51	1,16
2013	25053	0,41	2,53	1,24	2013	25053	0,64	2,82	1,52
	29111	0,53	2,31	1,19		29111	0,74	2,66	1,46
2014	25053	0,72	3,32	1,17	2014	25053	0,91	3,70	1,40
	29111	0,72	1,61	1,04		29111	0,94	1,69	1,23
2015	25053	0,34	2,20	1,15	2015	25053	0,65	2,70	1,40
	29111	0,51	1,65	1,05		29111	0,76	1,93	1,29
2016	25053	0,32	1,70	0,85	2016	25053	0,98	2,12	1,32
	29111	0,60	1,68	1,00		29111	1,01	2,13	1,34
2017	25053	0,51	2,97	1,07	2017	25053	0,79	3,61	1,44
	29111	0,61	1,81	1,05		29111	0,78	2,23	1,38

Tablica 7. Utvrđene godišnje vrijednosti koncentracije ortofosfata i ukupnog fosfora na lokaciji Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine.

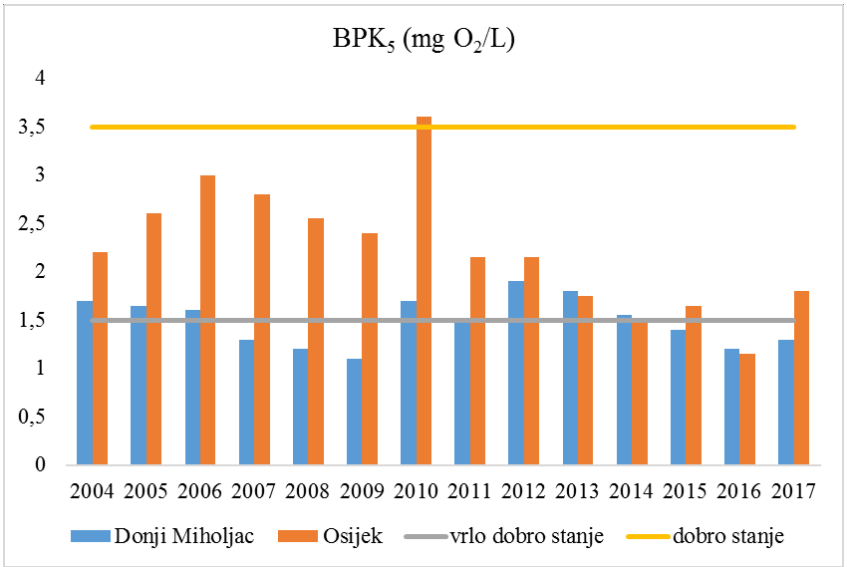
ortofosfati	lokacija	min	max	sr.vr.	ukupni P	lokacija	min	max	sr.vr.
2004	25053	0,03	0,20	0,08	2004	25053	0,06	0,36	0,14
	29111	0,02	0,07	0,04		29111	0,04	0,11	0,07
2005	25053	0,03	1,06	0,14	2005	25053	0,03	2,15	0,26
	29111	0,01	0,05	0,03		29111	0,05	0,11	0,07
2006	25053	0,02	0,14	0,07	2006	25053	0,03	0,24	0,12
	29111	0,91	2,52	1,70		29111	0,04	0,16	0,08
2007	25053	0,02	0,07	0,04	2007	25053	0,05	0,14	0,09
	29111	0,00	0,05	0,02		29111	0,02	0,37	0,09
2008	25053	0,02	0,12	0,06	2008	25053	0,03	0,22	0,12
	29111	0,00	0,04	0,02		29111	0,02	0,11	0,06
2009	25053	0,01	0,42	0,06	2009	25053	0,03	0,76	0,12
	29111	0,01	0,04	0,02		29111	0,04	0,41	0,09
2010	25053	0,03	0,11	0,05	2010	25053	0,05	0,26	0,11
	29111	0,01	0,05	0,03		29111	0,04	0,29	0,09
2011	25053	0,01	0,04	0,02	2011	25053	0,03	0,07	0,05
	29111	0,01	0,03	0,02		29111	0,04	0,20	0,09
2012	25053	0,01	0,03	0,01	2012	25053	0,03	0,11	0,07
	29111	0,01	0,03	0,02		29111	0,03	0,15	0,08
2013	25053	0,01	0,10	0,03	2013	25053	0,03	0,35	0,13
	29111	0,01	0,04	0,02		29111	0,03	0,22	0,07
2014	25053	0,01	0,10	0,03	2014	25053	0,04	0,30	0,09
	29111	0,01	0,03	0,02		29111	0,03	0,09	0,06
2015	25053	0,01	0,05	0,02	2015	25053	0,04	0,15	0,09
	29111	0,01	0,03	0,02		29111	0,03	0,19	0,09
2016	25053	0,01	0,03	0,02	2016	25053	0,05	0,15	0,09
	29111	0,01	0,04	0,02		29111	0,04	0,16	0,08
2017	25053	0,01	0,06	0,02					
	29111	0,01	0,03	0,02					

Na ***Slikama 8.–15.*** prikazan je 50-ti pecentil po godini za svaku lokaciju i svaki parametar te zakonski definirane granične vrijednosti za promatrane parametre u površinskoj vodi rijeke Drave. Naime, vijednosti dobivenih rezultata kategorizirane su prema graničnim vrijednostima kategorija ekološkog stanja propisanima *Uredbom o standardu kakvoće voda*.



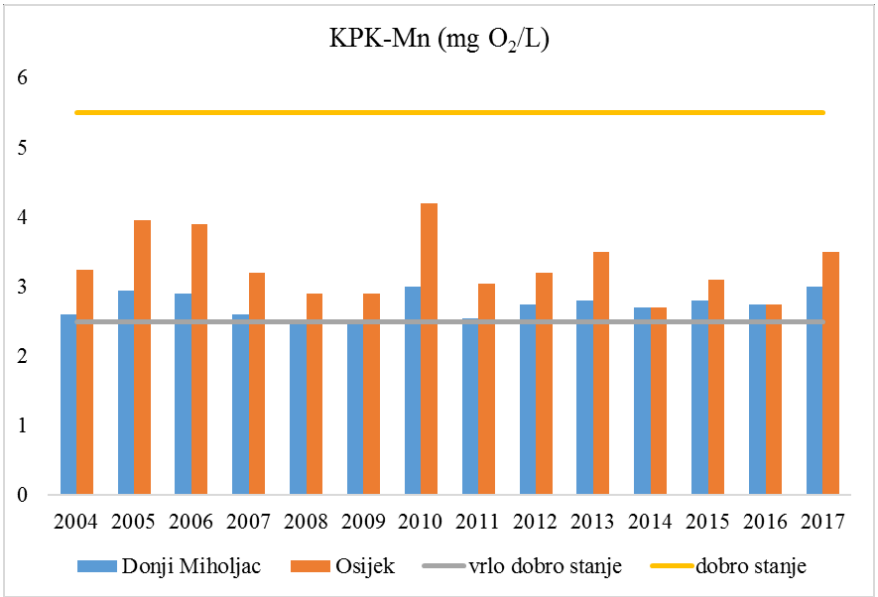
Slika 8. Grafički prikaz 50-tog percentila pH vrijednosti izmjerenoj u površinskoj vodi rijeke Drave na mjernim postajama Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na pH vrijednost na obje lokacije može se ocijeniti vrlo dobrom. Kao što je prikazano na ***Slici 8.***, pH vrijednost ne pokazuje oscilacije u promatranom razdoblju te je na obje lokacije slična. Vidljivo je da s godinama dolazi do blagog porasta pH vrijednosti u iznosu od oko 0,1 do 0,2 pH jednica. Kao što je već napisano u radu, optimalan pH za većinu vodenih organizama je u rasponu 7,2 do 8,7. Kako su vrijednosti pH na obje lokacije u promatranom razdoblju untar tog raspona, može se zaključiti da obzirom na pH nema negativnog utjecaja na vodeni živi svijet.



Slika 9. Grafički prikaz 50-tog percentila BPK_5 vrijednosti izmjerenoj u površinskoj vodi rijeke Drave na mjernim postajama Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na BPK_5 vrijednost na obje lokacije može se ocijeniti dobrom i vrlo dobrom (ovisno o lokaciji i godini), osim u 2010. godini na lokaciji Osijek kada 50-ti percentil prelazi graničnu vrijednost dobrog stanja. Kao što je prikazano na ***Slici 9.***, BPK_5 vrijednost pokazuje znatne oscilacije u promatranom razdoblju te je na lokaciji Donji Miholjac obično niža nego na lokaciji Osijek. Uočene oscilacije nisu iste na obje lokacije. Na lokaciji Donjih Miholjac se uočava pad u razdoblju do 2010. godine, nakon koje 2011. ponovo vrijednost pada te 2012. ponovo raste, a nakon koje se uočava pad i 2017. ponovo rast. Međutim, 50-ti percentil za 2017. godinu manji je od onoga za 2004., pa se ugrubo može reći da s godinama dolazi do pada vrijednosti ovog parametra. Na lokaciji Osijek, prvi pik je vidljiv 2006., zatim vrijednost pada do 2010. kada probija granicu za dobro stanje, nakon čega stagnira i pada sve do 2015. godine. Ponovni rast je uočen 2017. godine, a 50-ti percentil za ovu godinu je ipak manji od onoga za 2004. godinu.

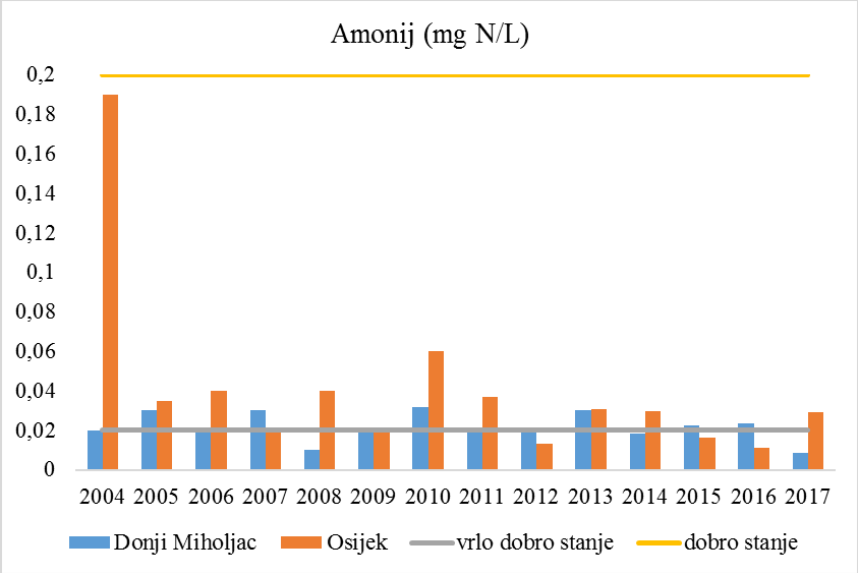


Slika 10. Grafički prikaz 50-tog percentila KPK-Mn vrijednosti izmjerenoj u površinskoj vodi rijeke Drave na mjernim postajama Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na KPK vrijednost na obje lokacije može se ocijeniti dobrom. Kao što je prikazano na ***Slici 10.***, KPK vrijednost pokazuje znatne oscilacije u promatranom razdoblju te je na lokaciji Donji Miholjac obično niža nego na lokaciji Osijek. Uočene oscilacije nisu iste na obje lokacije, no po lokaciji su slične oscilacijama BPK vrijednosti. Na lokaciji Donjih Miholjac se uočavaju blage oscilacije i rast u razdoblju do 2005. i 2006. godine, nakon koje vrijednost pada i stagnira te 2010. raste, 2011. vrijednost opada, a 2012. ponovo raste, nakon koje se uočava stagniranje i rast od 2015. godine. 50-ti percentil za 2017. godinu veći je od onoga za 2004., pa se ugrubo može reći da s godinama dolazi do rasta vrijednosti ovog parametra. Na lokaciji Osijek, prvi porast je vidljiv 2005. i 2006., zatim vrijednost pada do 2010., nakon čega stagnira, pada 2011. i ponovo raste do 2013. godine. Ponovni rast je uočen 2015. i 2017. godine, a 50-ti percentil za ovu godinu je ipak veći od onoga za 2004. godinu.

Kao što je već spomenuto, BPK i KPK su parametri koji ukazuju na režim kisika u nekom vodnom tijelu. Ovi parametri se odnose na biokemijske procese u vodi, s tim da je KPK mjera biološki dostupne i inertne organske tvari koja je osjetljiva na oksidaciju jakim oksidansom, dok je mjera za količinu kisika potrebnog za oksidaciju organskih tvari u vodi. Znači, voda u kojoj KPK i BPK prelaze definiranu graničnu vrijednost su onečišćene,

odnosno preopterećene organskom tvari. Uočeni pad ovih parametara obično se povezuje sa smanjenom industrijskom i poljoprivrednom proizvodnjom, dok je porast povezan s otpadnim vodama iz industrije (papirna i prehrambena industrija, šećerane), procijednim vodama odlagališta otpada, poljoprivrednim otpadnim vodama, ali i s okolnim močvarama i prioblanim raslinjem (ako ih ima) [39]. Prije ulaza u RH, voda rijeke Drave je prilično zagađena organskom tvari [40], a donji tok Drave prima i loše pročišćene otpadne vode iz brojnih gradova [41]. Međutim, obzirom da su u promatranom razdoblju u površinskoj vodi rijeke Drave na obje lokacije uočene vrijednosti oba parametra ispod granične vrijednosti dobrog stanja, stanje vodnog tijela rijeke Drave obzirom na ova dva parametra može se ocijeniti dobrim.

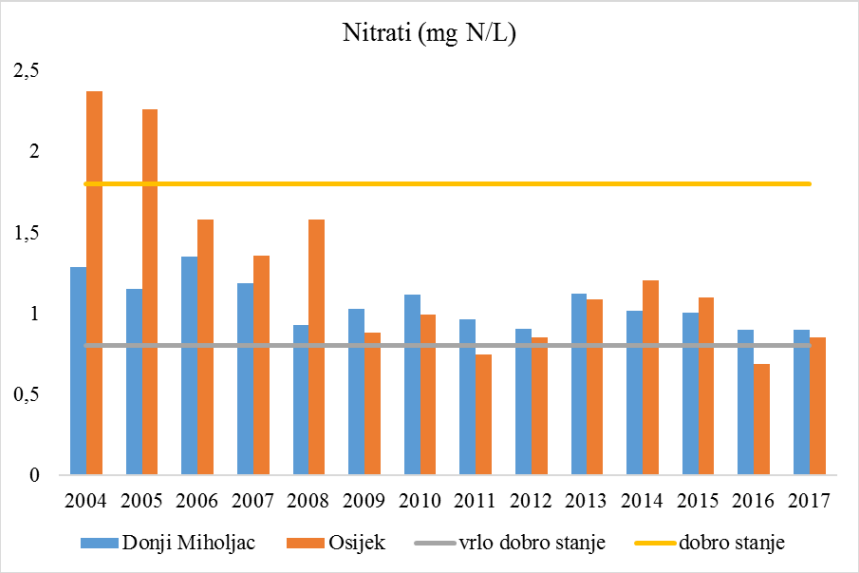


Slika 11. Grafički prikaz 50-tog percentila koncentracije amonija izmjerene u površinskoj vodi rijeke Drave na mjernim postajama Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na sadržaj amonija na obje lokacije može se ocijeniti dobrom i vrlo dobrom (ovisno o lokaciji i godini). Kao što je prikazano na ***Slici 11.***, sadržaj amonija pokazuje oscilacije u promatranom razdoblju te je na lokaciji Donji Miholjac niži nego na lokaciji Osijek. Uočene oscilacije na lokaciji Donji Miholjac su blage, te je stanje u godinama 2004., 2006., 2008., 2009., 2011., 2012., 2014. i na kraju u 2017. ispod ili unutar granice vrlo dobrog stanja. Na lokaciji Osijek uočen je porast 2004.

godine, koji već 2005. godine drastično pada. Na ovoj lokaciji stanje se 2007., 2009., 2012., 2015. i 2016. može ocijeniti vrlo dobrim, ali je 2017. ponovo dobro. Gledajući u odnosu na 2004. godinu, na obje lokacije uočava se poboljšanje stanja vodnog tijela obzirom na ovaj parametar.

Sadržaj amonija u nezagađenim vodama obično je nizak, a povišene koncentracije upućuju na ispuste iz kanalizacije i kućanstava [41–43]. U ovom radu uočen je pad sadržaja amonija kada se uspoređuje vrijednost 50-tog percentila 2004. i 2017. godine. Osim toga, sadržaj dušika u vodi daje informacije o zagađenju – povišena koncentracija amonija upućuje na nedavno zagađenje dok nitrati upućuju na kronološki starija zagađenja. Uočene oscilacije u sadržaju amonija pokazuju da otpadne vode iz osječkog komunalnog sustava znatno utječu na kakvoću vode.

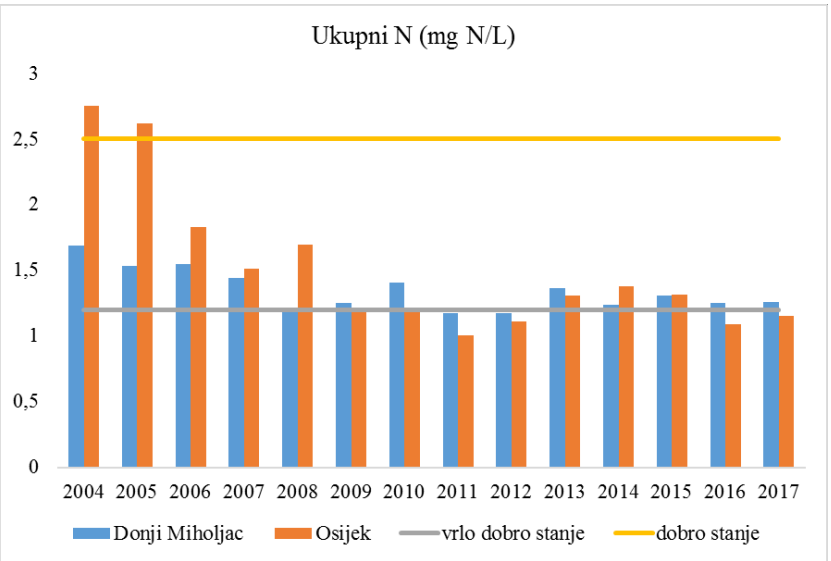


Slika 12. Grafički prikaz 50-tog percentila koncentracije nitrata izmjerene u površinskoj vodi rijeke Drave na mjernim postajama Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine.

Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na sadržaj nitrata na obje lokacije može se ocijeniti dobrom, uz neke iznimke (2004. i 2005. godina na lokaciji Osijek probija granicu dobrog stanja, dok je stanje 2011. i 2016. na lokaciji Donji Miholjac čak vrlo dobro). Kao što je prikazano na ***Slici 12.***, sadržaj nitrata pokazuje znatne oscilacije u promatranom razdoblju te na lokaciji Donji Miholjac nije nužno niži nego na lokaciji Osijek. Uočene

oscilacije nisu iste na obje lokacije. Na lokaciji Donjih Miholjac uočava se porast 2004., 2006., 2010. i 2013. godine, nakon koje slijedi pad u vrijednosti koja 2016. i 2017. ostaje gotovo ista. 50-ti percentil za 2017. godinu manji je od onoga za 2004., pa se može pretpostaviti da s godinama dolazi do pada vrijednosti ovog parametra. Na lokaciji Osijek, prvi porast je vidljiv 2004. i 2005., kada vrijednost probija granicu dobrog stanja, ali već 2006. godine vrijednost pada unutar ganice dobrog stanja u kojem ostaje sve do 2011. godine kada je stanje vodnog tijela vrlo dobro. Od 2012. do 2014. vrijednost ponovo raste, te zatim pada i 2016. je stanje vodnog tijela opet vrlo dobro. Zadnja godina je obzirom na ovaj parametar ocijenjena kao dobra, a vrijednost 50-tog percentila na lokaciji Osijek je niža nego na lokaciji Donji Miholjac.

Povišena koncentracija nitrata u vodi smatra se posljedicom zagađenja putem otpadnih voda iz kanalizacije i kućanstava te industrije, ali i pretjerane upotrebe dušičnih gnojiva u poljoprivredi [45]. U ovom je radu uočen pad sadržaja nitrata što je vjerojatno rezultat smanjene poljoprivredne proizvodnje.

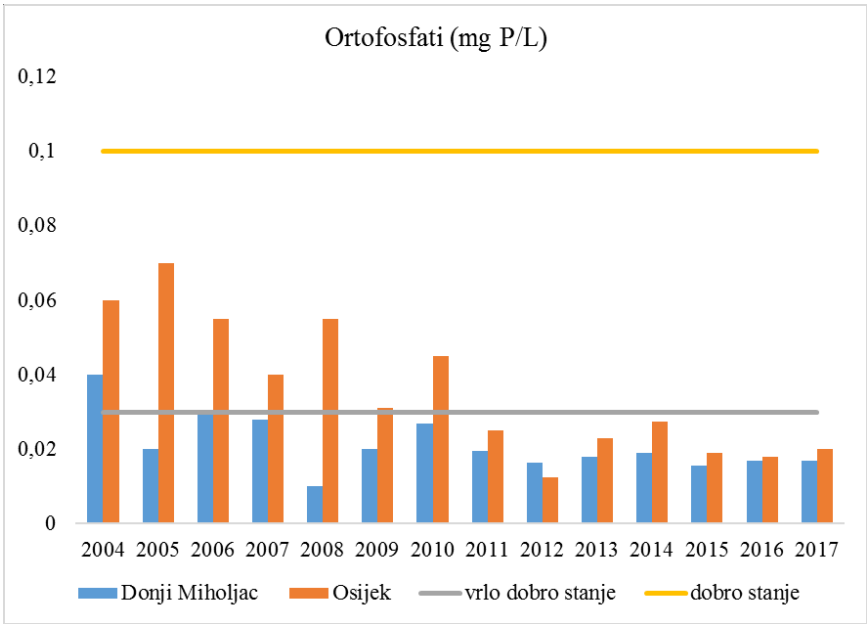


Slika 13. Grafički prikaz 50-tog percentila vrijednosti ukupnog dušika izmjerene u površinskoj vodi rijeke Drave na mjernim postajama Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine.

Povišene vrijednosti ukupnog dušika u vodi također su pokazatelj zagađenja vodnog tijela putem nedovoljno pročišćenih otpadnih voda (kanalizacija, industrija) i zbog pretjerane upotrebe dušičnih mineralnih 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, osim za 2004. i 2005. godinu na lokaciji Osijek). Kao što je prikazano na ***Slici 13.***, vrijednost ovog parametra pokazuje oscilacije u promatranom razdoblju, koje su slične oscilacijama uočenima kod sadržaja nitrata. Uočene oscilacije nisu iste na obje lokacije. Na lokaciji Donjih Miholjac od 2004. do 2010. godine 50-ti percentil je unutar granica dobrog stanja, 2008. godine 50-ti percentil je blizu vrlo dobrom stanju, kao i 2012. i 2013. godine. Od 2013. do 2017. godine stanje se može ocjeniti dobrim. 50-ti percentil za 2017. godinu manji je od onoga za 2004., što upućuje da s godinama dolazi do pada vrijednosti ovog parametra na ovoj lokaciji. Na lokaciji Osijek, 2004. i 2005. godine 50-ti percentil probija granicu dobrog stanja, a već 2006. uočen je pad ove vrijednosti koja se sad nalazi u granicama dobrog stanja. 2009. do 2012. godine vrijednost je oko granice ili ispod granične vrijednosti za vrlo dobro stanje, 2013. do 2015. vrijednost raste u područje dobrog stanja, te 2016. i 2017. ponovo prelazi u područje vrlo dobrog stanja 50-ti percentil za 2017. godinu znatno je manji od onoga za 2004., pa se može pretpostaviti da s godinama dolazi do pada vrijednosti ovog parametra i na ovoj lokaciji. Vrijednosti prikazane u ovom radu slične su vrijednostima utvrđenima za druge rijeke istočne Europe, na primjer za Dunav i Savu (2,1–2,0, 1,6–0,96 i 1,3–1,2 mg N/L) [46, 47].

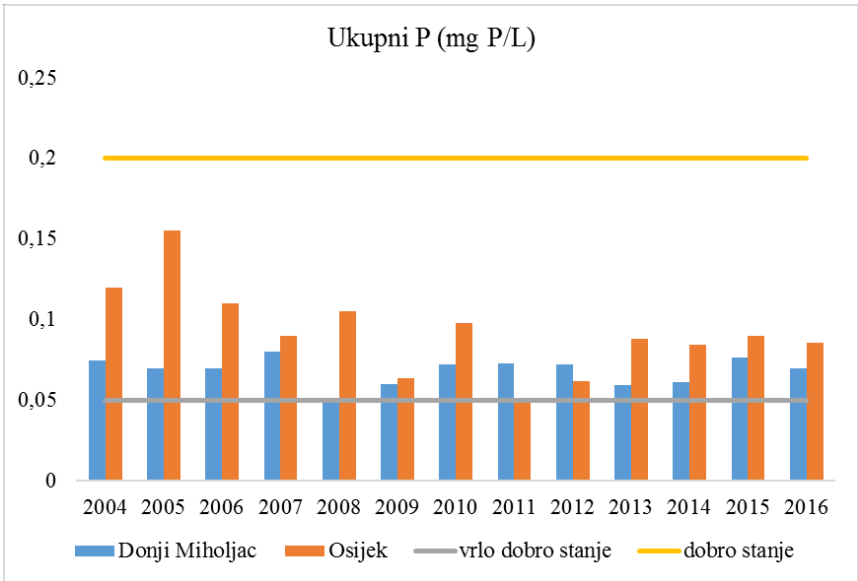
Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na vrijednost sadržaja ortofosfata na obje lokacije može se ocijeniti dobrom i vrlo dobrom (ovisno o lokaciji i godini). Kao što je prikazano na ***Slici 14.***, vrijednost 50-tog percentila za sadržaj ortofosfata pokazuje znatne oscilacije u promatranom razdoblju te je na lokaciji Donji Miholjac obično niža nego na lokaciji Osijek (osim 2012. godine kada je niža vrijednost uočena na lokaciji Osijek). Uočene oscilacije nisu iste na obje lokacije. Na lokaciji Osijek se uočava rast do 2005. godine, zatim pad do 2007. pa 2008. ponovni nagli rast.



Slika 14. Grafički prikaz 50-tog percentila koncentracije ortofosfata izmjerene u površinskoj vodi rijeke Drave na mjernim postajama Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2017. godine.

Godine 2009. je vrijednost ovog parametra još uvijek u granicama dobrog stanja, ali jako blizu vrlo dobrom stanju da bi 2010. ponovo narasla. Od 2011. vrijednost ovog parametra je unutar granica vrlo dobrog stanja, pa se može reći da s godinama dolazi do pada vrijednosti ovog parametra. Na lokaciji Donji Miholjac, prvi porast je vidljiv 2004. (dobro stanje), zatim vrijednost pada već 2005. (dobro stanje). Nakon 2005. godine dolazi do blagih oscilacija, ali vrijednost do 2017. godine ostaje unutar granica vrlo dobrog stanja pa i na ovoj lokaciji s vremenom dolazi do pada vrijednosti ovog parametra i poboljšanja stanja vodnog tijela te promjene ocjene iz dobrog u vrlo dobro stanje.

Ukupni fosfor pokazatelj je zagađenja čiji su izvor fekalne otpadne vode (kanalizacija), gnojiva i deterdženti [48]. Prema 50-tom percentilu izraženom na godišnjem nivou, u promatranom vremenskom razdoblju, kakvoća vode obzirom na ukupni fosfor na obje lokacije može se ocijeniti dobrom (ovisno o lokaciji i godini, osim 2008. godine, lokacija Donji Miholjac). Kao što je prikazano na ***Slici 15.***, sadržaj ukupnog fosfora pokazuje oscilacije u promatranom razdoblju te je na lokaciji Donji Miholjac obično niža nego na lokaciji Osijek (osim 2011. godine). Uočene oscilacije nisu iste na obje lokacije.



Slika 15. Grafički prikaz 50-tog percentila vrijednosti ukupnog fosfora izmjerene u površinskoj vodi rijeke Drave na mjernim postajama Osijek (25053) i Donji Miholjac (29111), za razdoblje 2004.–2016. godine. Za 2017. godinu nisu bili dostupni podaci.

Na lokaciji Osijek se uočava rast do 2005., potom pad i ponovni rast 2008. i 2020. godine. 2011. godine je unutar granica vrlo dobrog stanja, nakon čega vrijednost raste i ostaje unutar granica dobrog stanja. Međutim, 50-ti percentil za 2017. godinu manji je od onoga za 2004., pa se može pretpostaviti da s godinama dolazi do pada vrijednosti ovog parametra iako je on i dalje unutar dobrog stanja. Na lokaciji Donji Miholjac, vrijednost ostaje približno ista do 2006. te 2007. raste da bi već 2008. pala i prešla u područje vrlo dobrog stanja. Međutim, od 2009. na dalje vrijednost ponovo raste i ostaje u području dobrog stanja. Ipak, i na ovoj lokaciji je vrijednost 50-tog percentila za 2016. godinu manji od onga za 2004. godinu što upućuje da dolazi do poboljšanja stanja i s obzirom na 50-ti percentil ovog parametra i na ovoj lokaciji. Uočeni pad sadržaja ortofosfata i ukupnog fosfora moguće je posljedica smanjenja primjene mineralnih gnojiva što je u skladu s Nitratnom direktivom (91/676/EEC)[49].

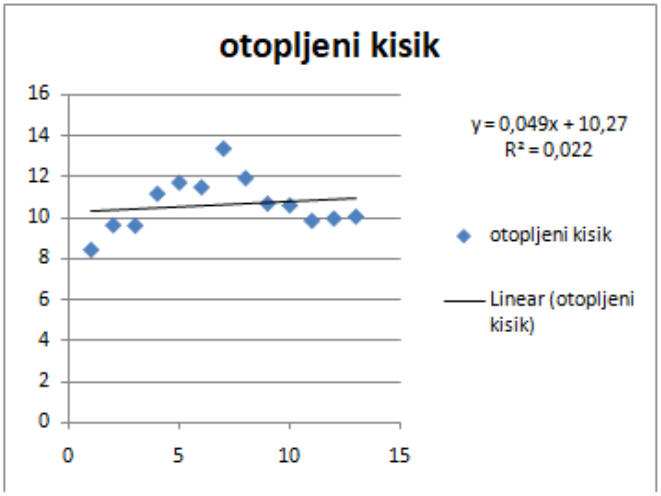
U Planu upravljanja vodnim područjima 2016.–2021. (Izvadak iz Registra vodnih tijela) prikazana je ocjena za srednii tok Drave (oznaka 5B). Prema uredbi NN 73/13 stanje je definirano kao dobro (konačno stanje, ekološko stanje, biološki elementi, hidromorfološki elementi) i vrlo dobro (fizikalno–kemijski pokazatelji, specifične onečišćujuće tvari), ovisno o parametru. Međutim, prema analizi opterećenja i ujecaja,

konačno i ekološko stanje vodnog tijela su vrlo loši, a predviđa se da će takvi biti i 2021. godine i nakon 2021. te da se na ovoj lokaciji ne postižu ciljevi okoliša [50].

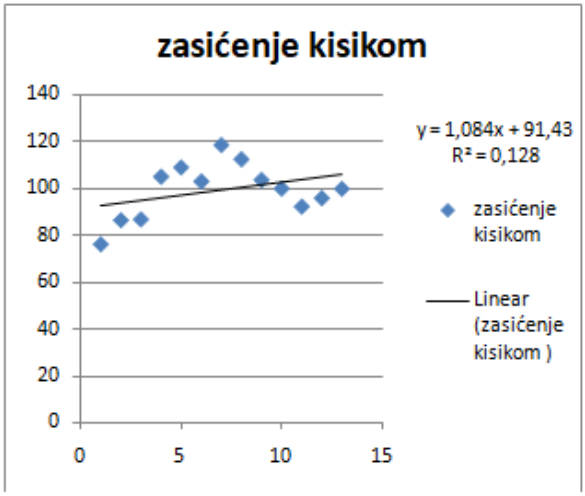
Osim toga, prema istom Planu, u kojem se karakterizira stanje vodnog tijela rijeke Drave na lokaciji Donji Miholjac (29111), prema uredbi NN 73/13 stanje je definirano kao dobro (konačno stanje, ekološko stanje, biološki elementi, fizikalno–kemijski pokazatelji, hidromorfološki elementi) i vrlo dobro (specifične onečišćujuće tvari), ovisno o parametru. Međutim, prema analizi opterećenja i ujecaja, konačno i ekološko stanje vodnog tijela su loši, a predviđa se da će takvi biti i 2021. godine i nakon 2021. te da se na ovoj lokaciji ne postižu ciljevi okoliša [50].

4.2. Linija trenda

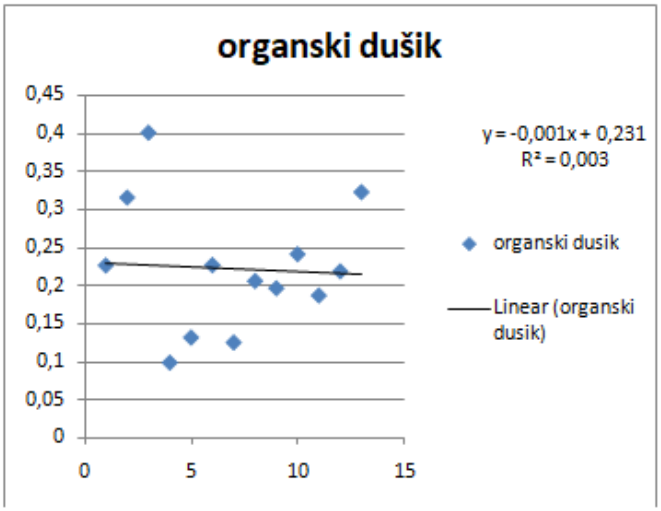
Linijom trenda (engl. *trend-line*) prikazane su srednje vrijednosti svih praćenih varijabli. Određena je linija trenda za sve mjerene varijable na obje lokacije, uzvodno i nizvodno, tijekom 14 godišnjeg perioda. Dobiveni rezultati prikazani na ***Slikama 16.–45.***



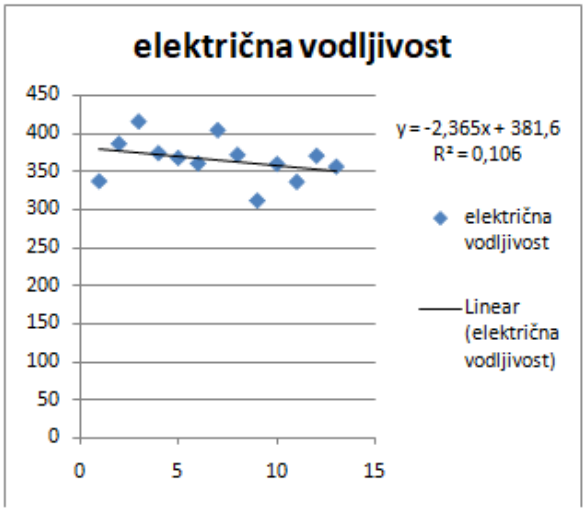
Slika 16. Trend-line otopljenog kisika za mjereni interval (2004.-2017.).



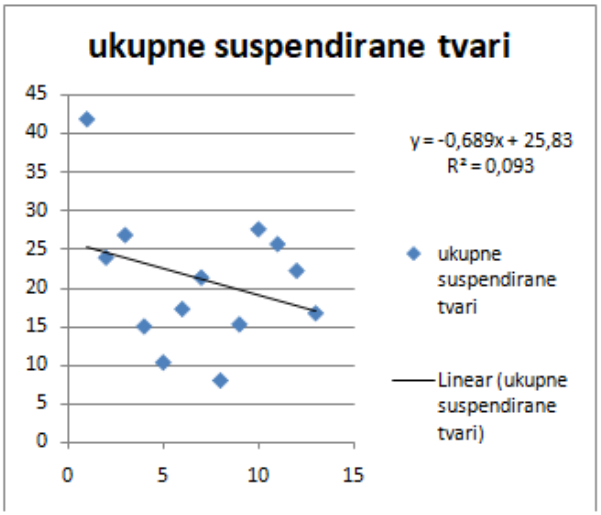
Slika 17. Trend-line zasićenja kisika za mjereni interval (2004.-2017.).



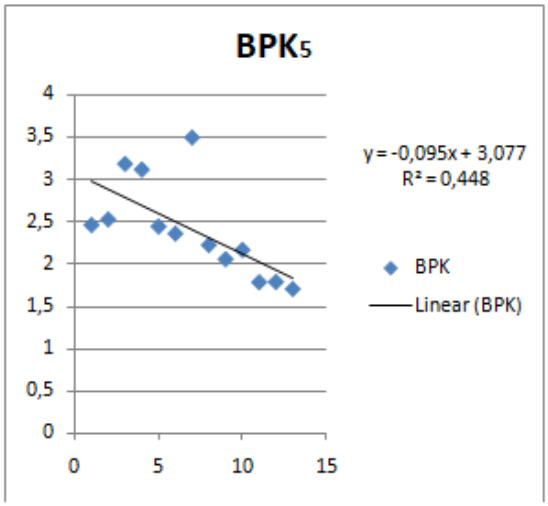
Slika 18. Trend-line koncentracije organskog dušika za mjereni interval (2004.-2017.).



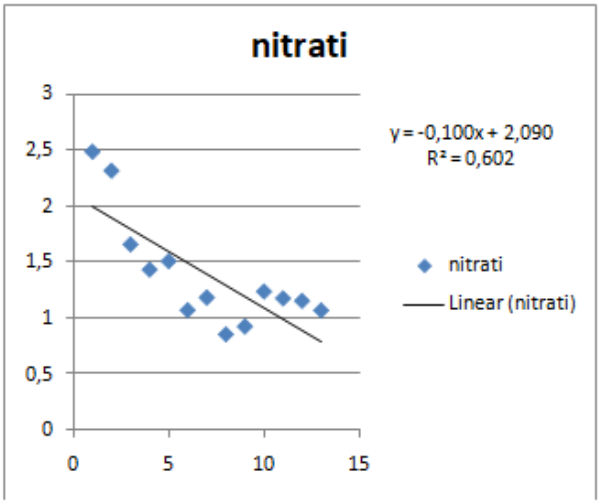
Slika 19. Trend-line električne vodljivosti za mjereni interval (2004.-2017.).



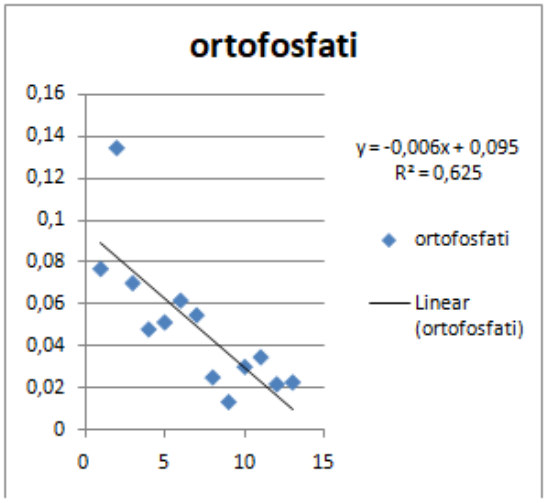
Slika 20. Trend-line ukupnih suspendiranih tvari za mjereni interval (2004.-2017.).



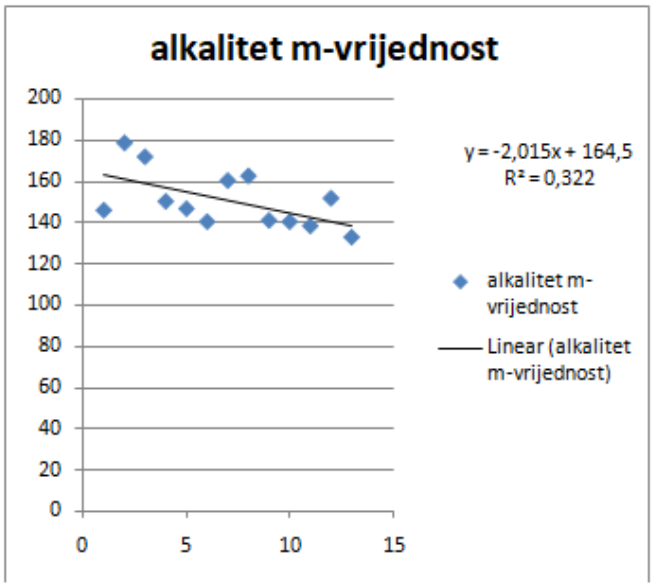
Slika 21. Trend-line BPK_5 za mjereni interval (2004.-2017.).



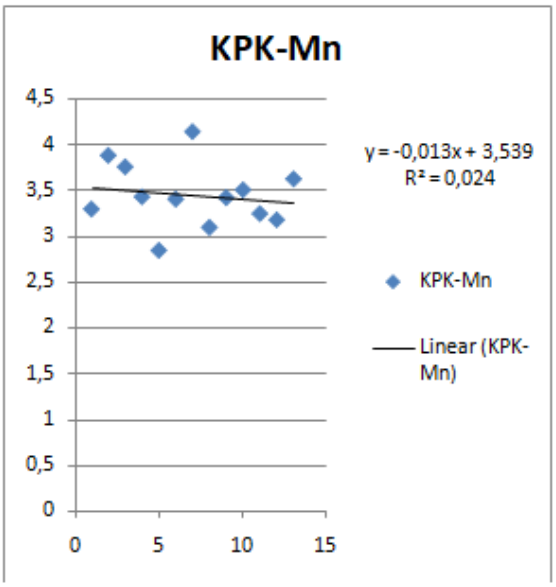
Slika 22. Trend-line koncentracije nitrata za mjereni interval (2004.-2017.).



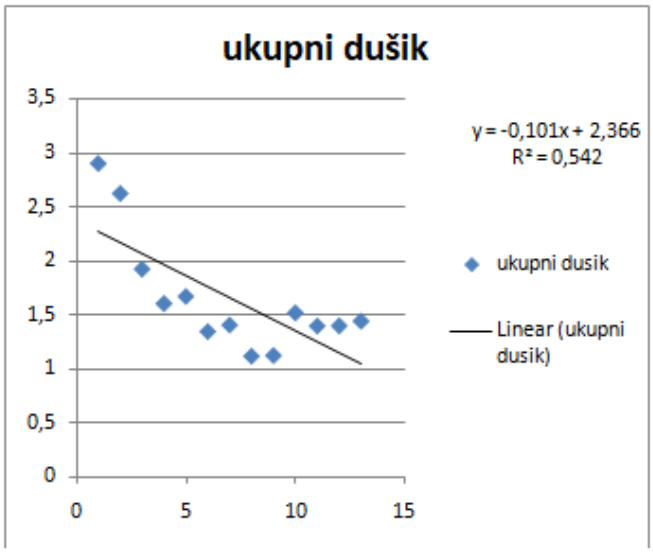
Slika 23. Trend-line koncentracije ortofosfata za mjereni interval (2004.-2017.).



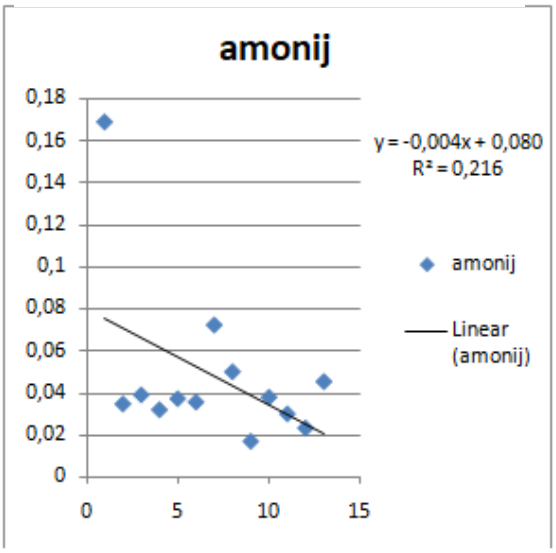
Slika 24. Trend-line alkaliteta m–vrijednosti za mjereni interval (2004.-2017.).



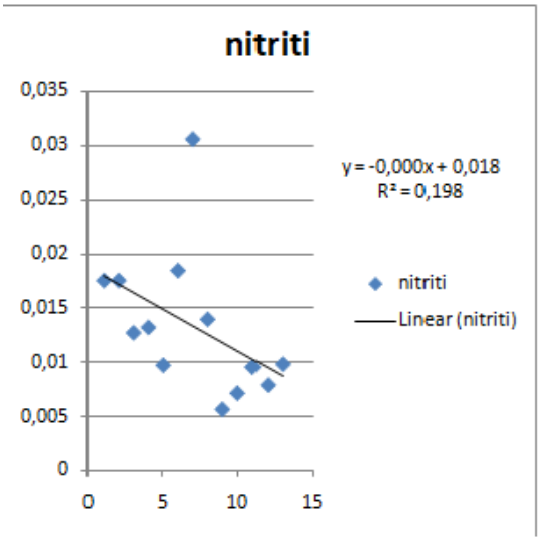
Slika 25. Trend-line KPK-Mn za mjereni interval (2004.-2017.).



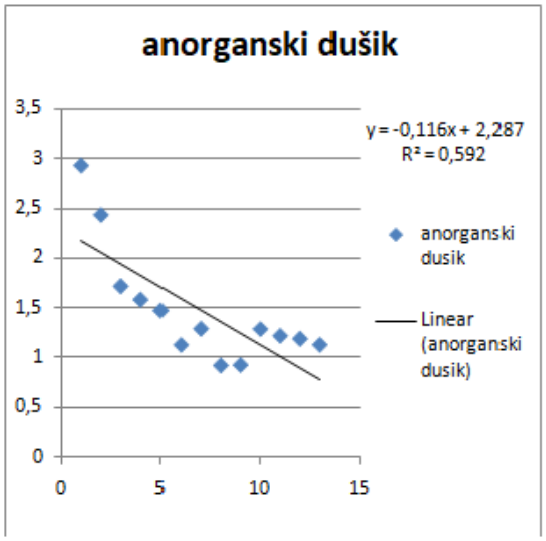
Slika 26. Trend-line koncentracije ukupnog dušika za mjereni interval (2004.-2017.).



Slika 27. Trend-line koncentracije amonija za mjereni interval (2004.-2017.).



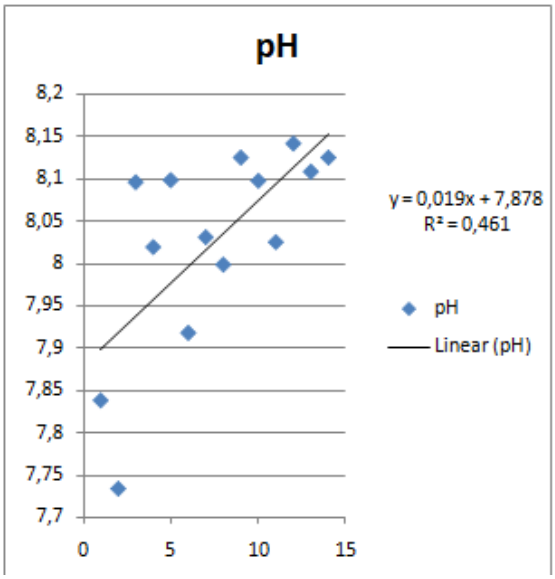
Slika 28. Trend-line koncentracije nitrita za mjereni interval (2004.-2017.).



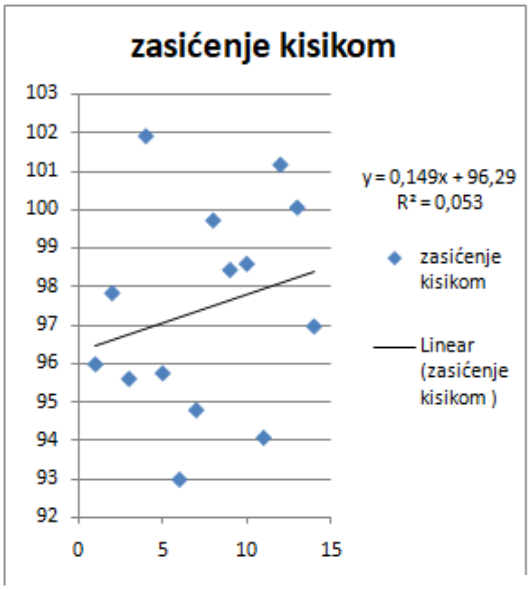
Slika 29. Trend-line koncentracije amonija za mjereni interval (2004.-2017.).

Slike 16.–29. prikazuju linije trenda za mjerene parametre na lokaciji uzvodno od Osijeka (25053) u vremenskom razdoblju od 2004.–2017. godine. Kod otopljenog kisika, zasićenja kisika, temperature zraka, temperature vode i pH vrijednosti primjećen je rastući trend, što je prikazano na ***Slikama 16.–21.*** Padajući trend zabilježen je kod električne vodljivosti, BPK_5, koncentracije nitrata, ortofosfata, alkaliteta m–vrijednosti, KPK-Mn, ukupnog dušika, koncentracije nitrita, anorganskog dušika i amonija. Pad trenda prikazan je na ***Slikama 18.–29.*** Neke od praćenih varijabli nisu pokazale ni rastući ni padajući trend: vodostaj, organski dušik i ukupne suspendirane tvari. U slučaju vodostaja i organskog dušika promjenu trenda nije očekivana, međutim kako ukupne suspendirane tvari upućuju na intenzivnu antropogenu aktivnost duž vodotoka dobiveni rezultat vjerovatno je posljedica smanjene ljudske djelatnosti na ovom području. Najmanja vrijednost R^2 uočena je kod sljedećih parametara: otopljenog kisika (R^2=0,027) te kod KPK-Mn (R^2=0,024), što znači da ovisnost među ispitivanim vrijednostima kada su u pitanju ta dva parametra nije linearna. Najveći trend uočen je kod temperature zraka (R^2=0,825), što može upućivati na linearnu ovisnost. Međutim, visoka R^2 vrijednost nije garancija linearne ovisnosti ispitivanih vrijednosti.

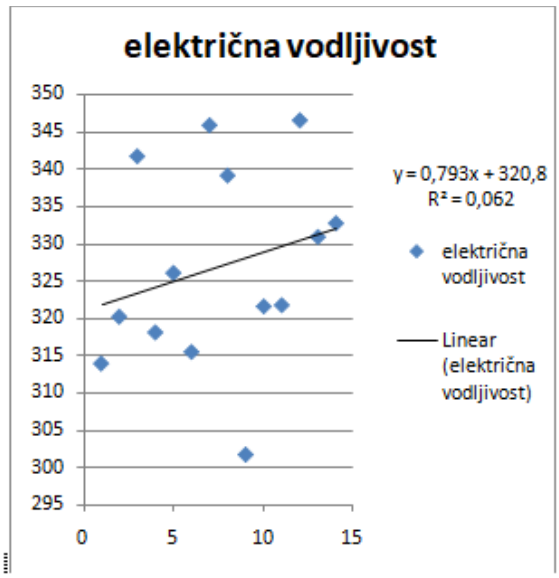
Na ***Slikama 30.–45.*** prikazani su trendovi za mjerene parametre na lokaciji Donji Miholjac (29111), u vremenskom razdoblju od 2004.–2017. godine.



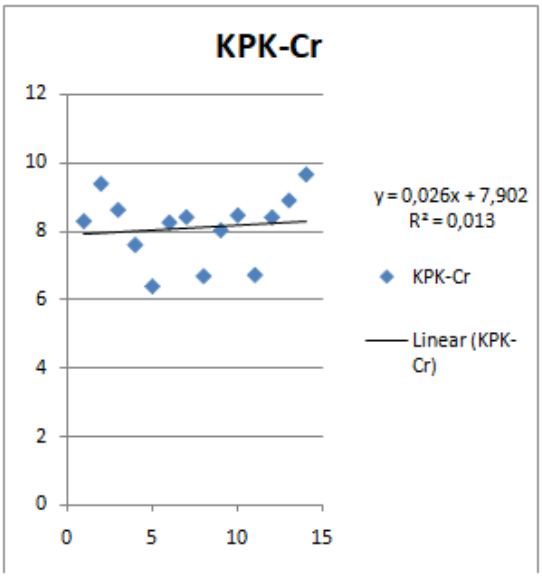
Slika 30. Trend-line pH vrijednosti za mjereni interval (2004.-2017.).



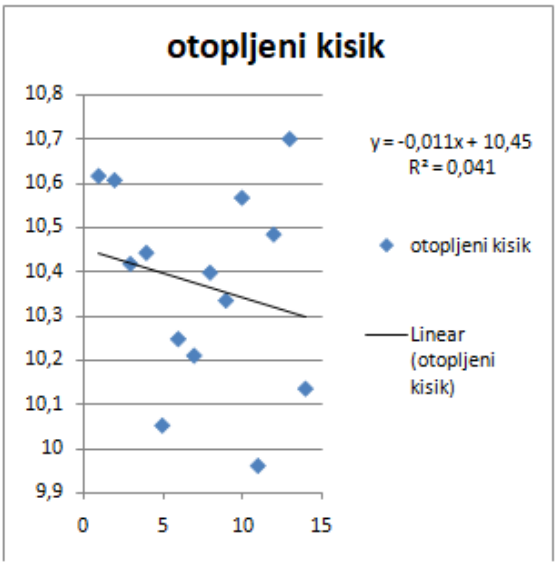
Slika 31. Trend-line zasićenja kisika za mjereni interval (2004.-2017.).



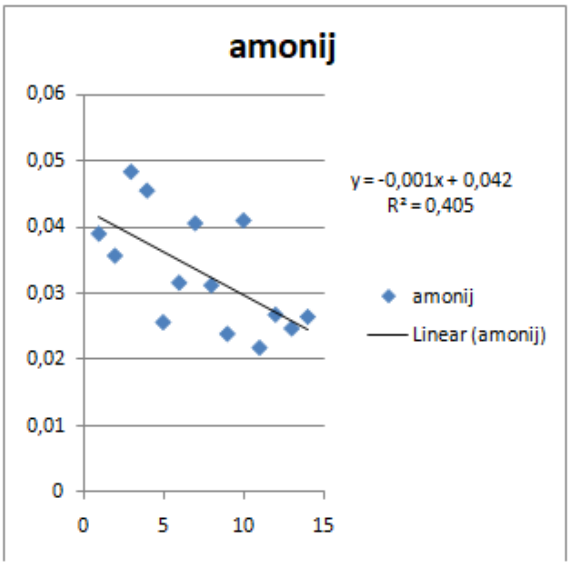
Slika 32. Trend-line električne vodljivosti za mjereni interval (2004.-2017.).



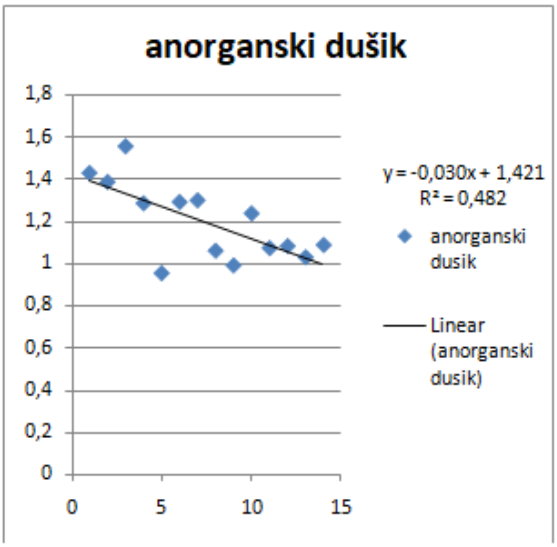
Slika 33. Trend-line KPK-Cr za mjereni interval (2004.-2017.).



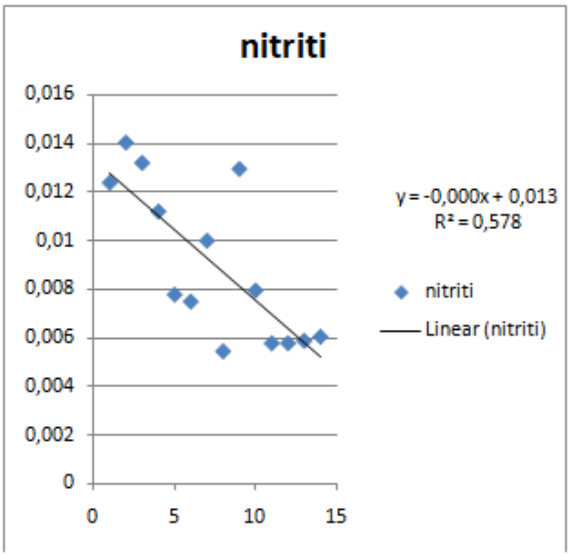
Slika 34. Trend-line otopljenog kisika za mjereni interval (2004.-2017.).



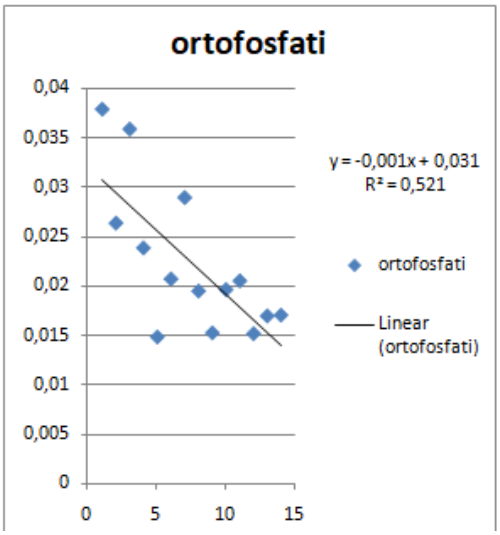
Slika 35. Trend-line koncentracije amonija za mjereni interval (2004.-2017.).



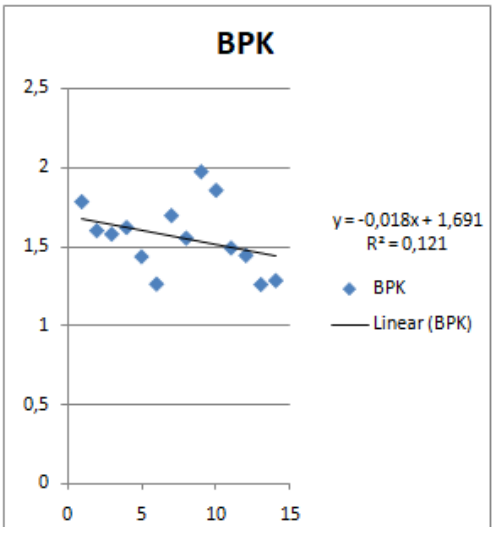
Slika 36. Trend-line koncentracije anorganskog dušika za mjereni interval (2004.-2017.).



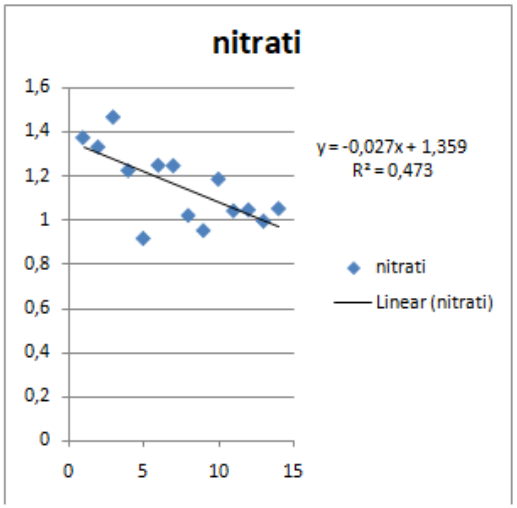
Slika 37. Trend-line koncentracije nitrita za mjereni interval (2004.-2017.).



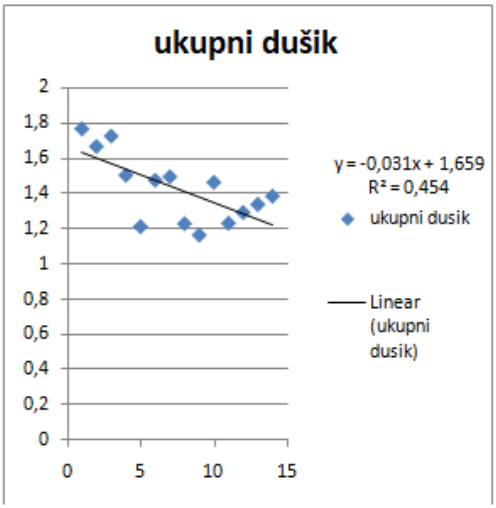
Slika 38. Trend-line koncentracije ortofosfata za mjereni interval (2004.-2017.).



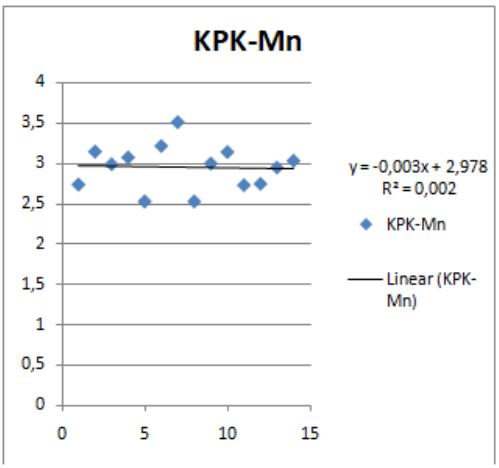
Slika 39. Trend-line BPK_5 za mjereni interval (2004.-2017.).



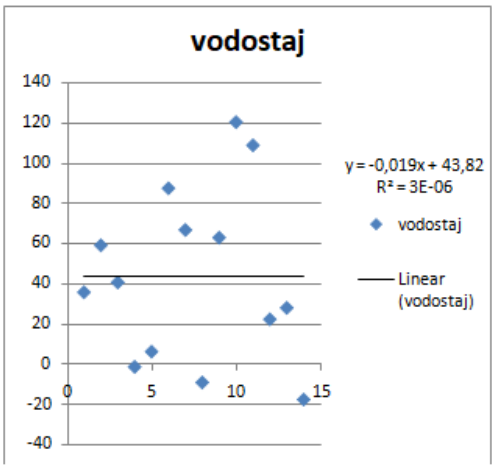
Slika 40. Trend-line koncentracije nitrata za mjereni interval (2004.-2017.).



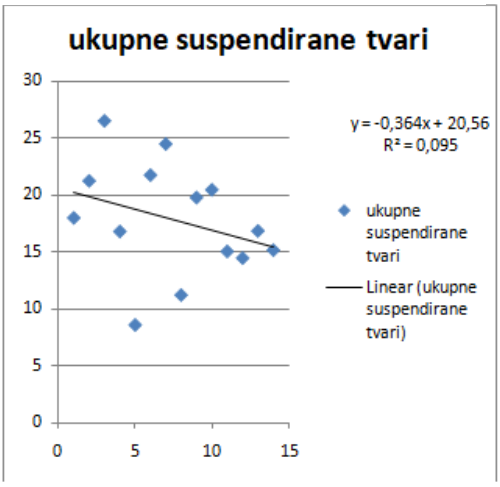
Slika 41. Trend-line koncentracije ukupnog dušika za mjereni interval (2004.-2017.).



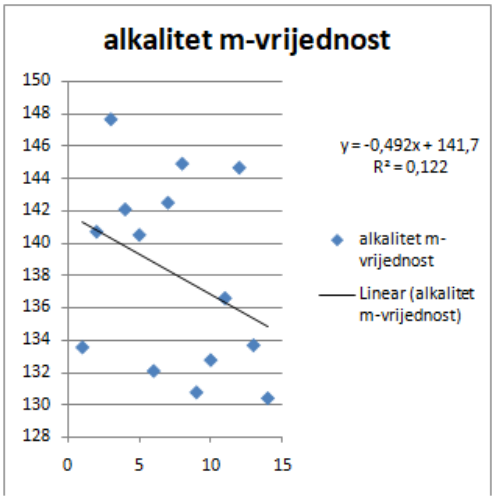
Slika 42. Trend-line KPK-Mn za mjereni interval (2004.-2017.).



Slika 43. Trend-line vodostaja za mjereni interval (2004.-2017.).



Slika 44. Trend-line ukupnih suspendiranih tvari za mjereni interval (2004.-2017.).



Slika 45. Trend-line alkaliteta m-vrijednosti za mjereni interval (2004.-2017.).

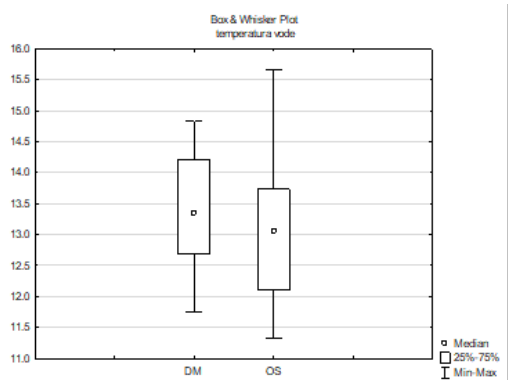
Rastući trend primjećen je kod pH vrijednosti te KPK-Cr, što je prikazano na ***Slikama 30.*** i ***31***. Padajući trend zabilježen je kod ostalih parametara: amonij, anorganski dušik, koncentracija nitrita i nitrata, ortofosfata, ukupnog dušika, BPK_5, KPK-Mn. Padajući trend prikazan je na ***Slikama 34.–45.*** Neke od praćenih varijabli nisu pokazale ni rastući ni padajući trend: vodostaj, ukupne suspendirane tvari, alkalitet m–vrijednoti, otopljeni kisik, električna vodljivost i zasićenje kisikom. Najmanja vrijednost R^2 uočena je kod sljedećih parametara: KPK-Cr (R^2=0,013) i KPK-Mn (R^2=0,002), što sugerira na drugi tip ovisnosti, a ne na linearnu ovisnost. Najveći trend uočen je kod nitrita (R^2=0,578), što bi moglo upućivati na linearnu ovisnost ali što bi trebalo potvrditi dodatnim testovima.

Usporedbom dobivenih vrijednosti, možemo primijetiti da pH na obje lokacije pokazuje rastući trend, vodostaj i ukupne suspendirane tvari nemaju trend, dok čak osam

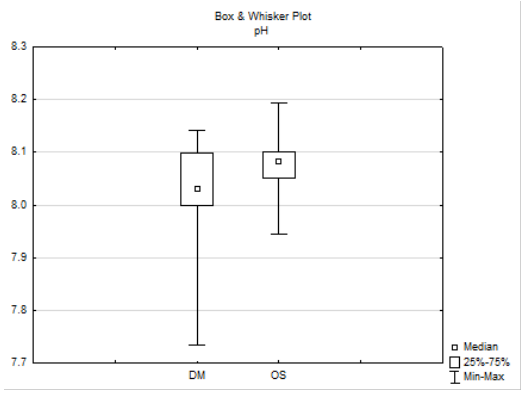
parametara pokazuje padajući trend. To su: BPK_5, KPK-Mn, ortofosfati, ukupni dušik, nitrati, nitriti, amoniji anorganski dušik. Iako pH pokazuje rastući trend, u pitanju su niske promjene pH koje za sada nemaju negativan utjecaj na vodeni živi svijet i kakvoću vode. Parametri koji pokazuju padajući trend ukazuju na poboljšanje kakvoće vode rijeke Drave na obje promatrane lokacije. Ova situacija možda je posljedica pada poljoprivredne i industrijske proizvodnje u zadnjih 30-tak godina, ali pojačanog i sve više izraženog iseljavanja na ovom području.

4.3. Test predznaka (Sign test)

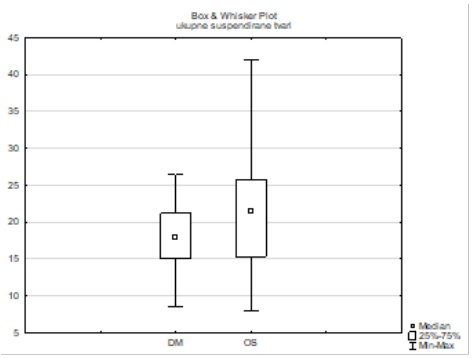
Test predznaka ili Sign test je neparametrijski test koji se koristi kod varijabli koje su međusobno ovisne. Kao ovisne varijable promatrane su lokacije na rijeci Dravi. Na ***Slikama 46.–55.*** prikazani su rezultati Sign testa. Za statistički značajnu razliku vrijednost *p* treba biti manja od 0,05. Uspoređene su dvije lokacije, prva kod Donjeg Miholjca i druga kod Osijeka.



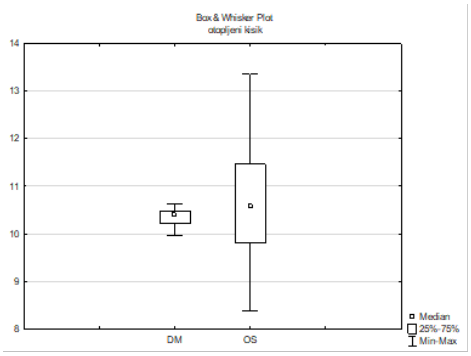
Slika 46. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na podatke temperature vode, rijeke Drave na dvije lokacije, p=0,096092.



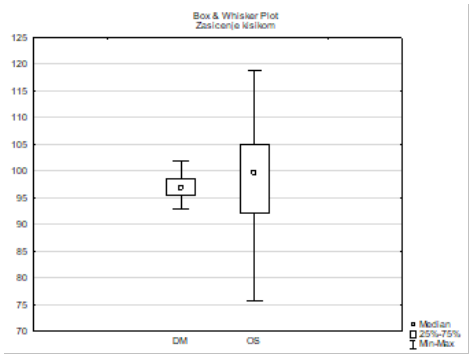
Slika 47. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na pH vrijednosti, rijeke Drave na dvije lokacije, p=0,096092.



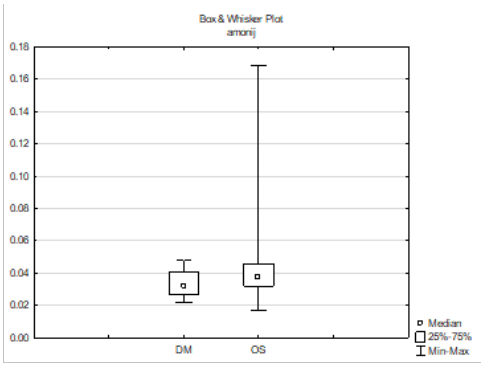
Slika 48. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na ukupne suspendirane tvari, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.



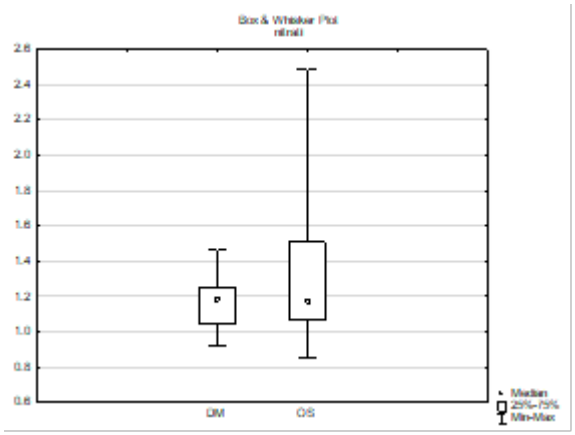
Slika 49. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na otopljeni kisik, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.



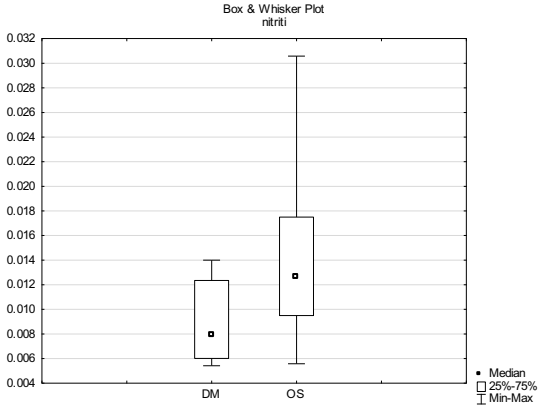
Slika 50. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na ukupne zasićenje kisika, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.



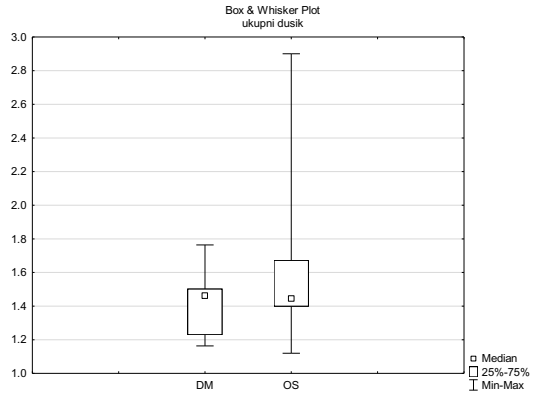
Slika 51. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na ukupne amonija, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.



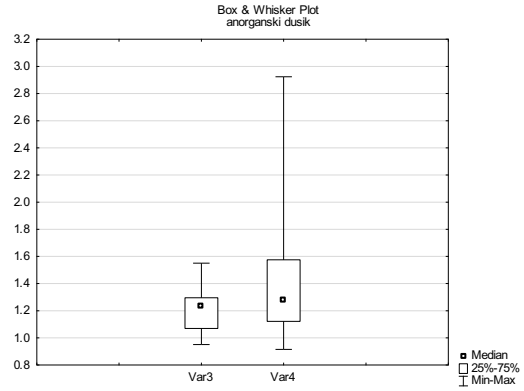
Slika 52. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na nitrate, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.



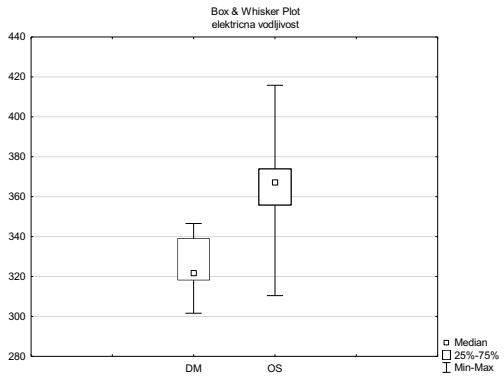
Slika 53. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na nitrite, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.



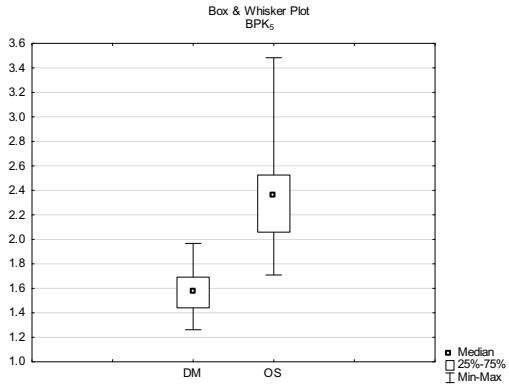
Slika 54. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na ukupni dušik, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.



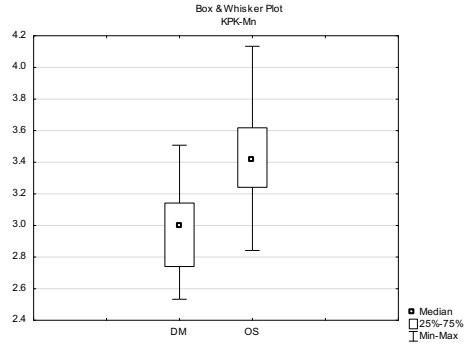
Slika 55. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na anorganski dušik, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.



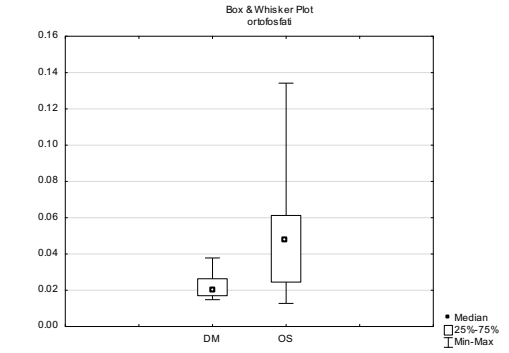
Slika 56. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na električnu vodljivost, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.



Slika 57. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na BPK_5, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.



Slika 58. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na KPK, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.



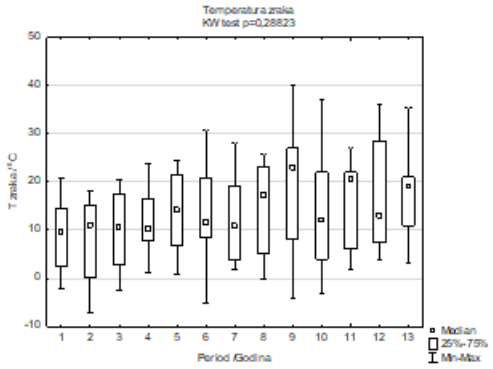
Slika 59. Grafički prikaz rezultata testa primjenjenog na ortofosfate, rijeke Drave na dvije lokacije, p=1,00000.

Rezultati neparametrijskog testa pokazali su postojanje statistički značajnih razlika za određene parametre između dva promatrana područja (Donji Miholjac i Osijek). Parametri kod kojih su zabilježene statistički značajne razlike su: električna vodljivost (p=0,000874), BPK_5(p=0,000874), KPK-Mn (p=0,000874), pH vrijednosti (p=0,096092) i ortofosfati (p=0,005546), što je vidljivo na ***Slikama 47., 57.–59.*** Kod ostalih parametara koji su prikazani na ***Slikama 46.–56.*** nije uočena statistički značajna razlika iako su na području Drave kod Osijeka zabilježene više vrijednosti medijana i maksimalnih vrijednosti. Na temelju dobivenih rezultata moguće je zaključiti da se kvaliteta vode rijeke Drave u dijelu toka od Donjeg Miholjca do Osijeka statistički značajno promijenila u odnosu na samo neke od fizikalno–kemijskih parametara (režim kisika i hranjive tvari), dok su se ostali parametri promijenili u znatno manjoj mjeri.

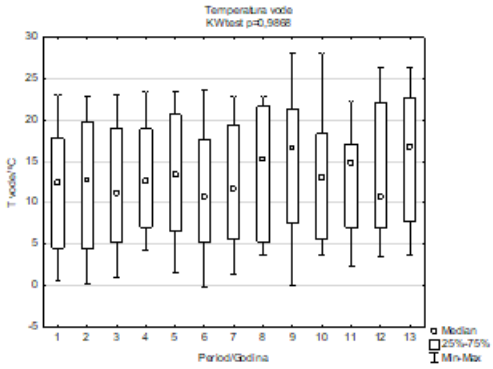
4.4. Kruskal–Wallis test

Na koncentracije mjerenih parametara primijenjen je Kruskal–Wallis (KW) test. Rezultati KW testa prikazani su na ***Slikama 60.–91.*** u obliku Box & Whirskers dijagrama. Za statistički značajnu razliku vrijednost *p* treba biti manja od 0,05.

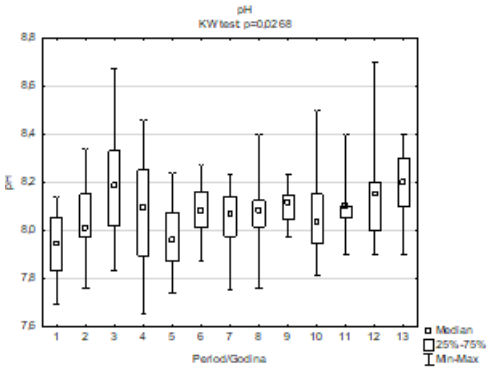
Na ***Slikama 60.–73.*** prikazani su rezultati mjerenih parametara, za lokaciju uzvodno od Osijeka. Broj 1 na slici odnosi se na 2004. godinu, broj 2 na 2005. godinu, 3 na 2006. godinu, 4 na 2007. godinu, 5 na 2008. godinu, 6 na 2009. godinu, 7 na 2010. godinu, 8 na 2011. godinu, 9 na 2012. godinu, 10 na 2013. godinu, 11 na 2014. godinu, 12 na 2015. godinu, 13 na 2017. godinu. U test nije uvrštena 2016. godina.



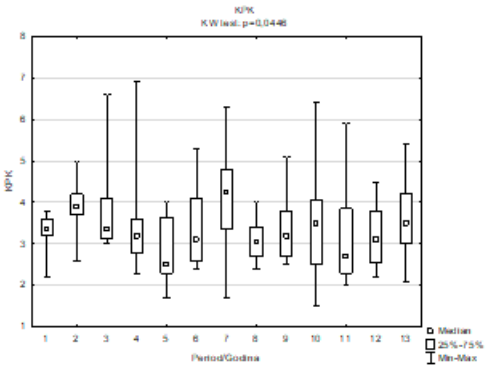
Slika 60. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke temperature zraka rijeke Drave (°C) u vremenskom periodu 2004.-2017.



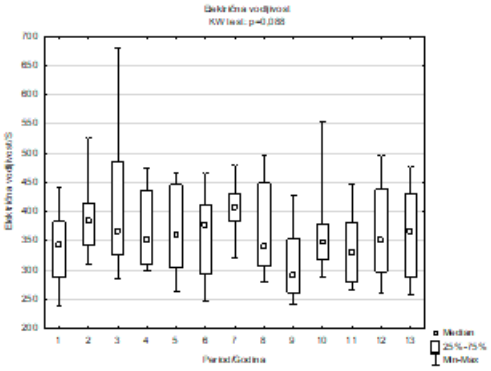
Slika 61. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke temperature vode rijeke Drave (°C) u vremenskom periodu 2004.-2017.



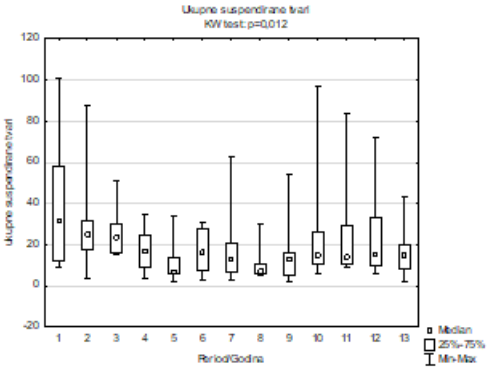
Slika 62. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke pH rijeke Drave u vremenskom periodu 2004.-2017.



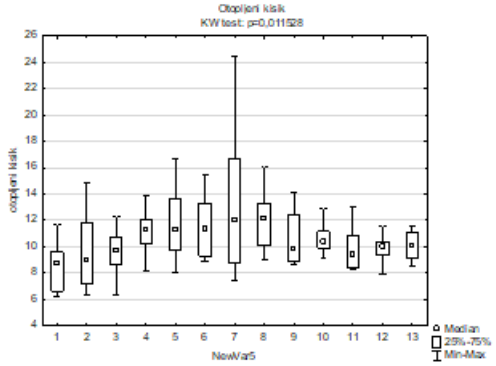
Slika 63. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke KPK-Mn rijeke Drave (mg O_2/L) u vremenskom periodu 2004.-2017.



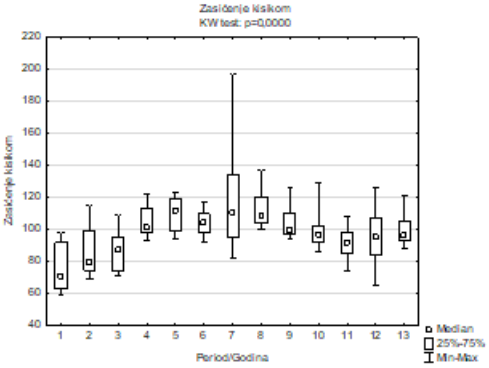
Slika 64. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke električne vodljivosti rijeke Drave u vremenskom periodu 2004.-2017.



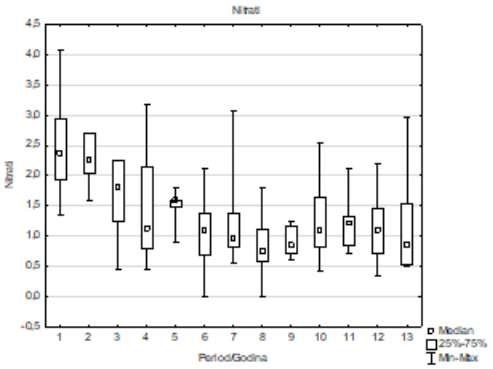
Slika 65. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke ukupne suspendirane tvari rijeke Drave u vremenskom periodu 2004.-2017.



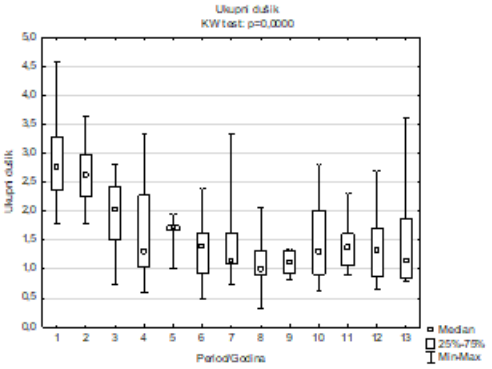
Slika 66. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke konc. otopljenog kisika rijeke Drave (mg O_2/L) u vremenskom periodu 2004.-2017.



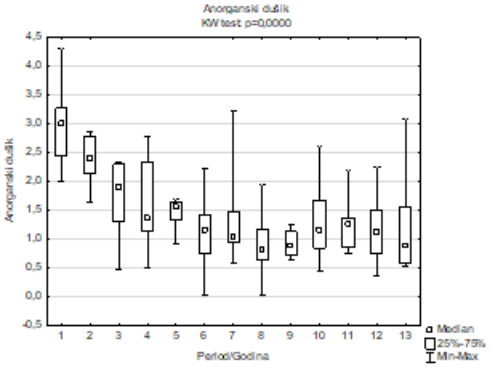
Slika 67. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke zasićenja kisikom rijeke Drave (mg O_2/L) u vremenskom periodu 2004.-2017.



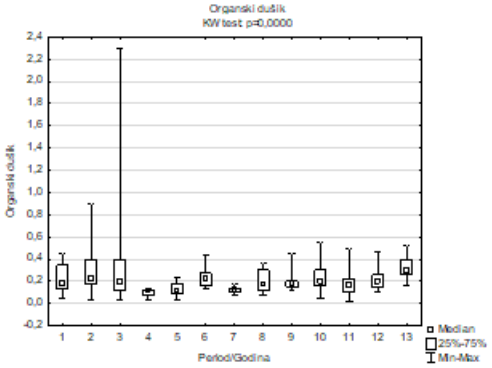
Slika 68. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije nitrita rijeke Drave (mgP/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



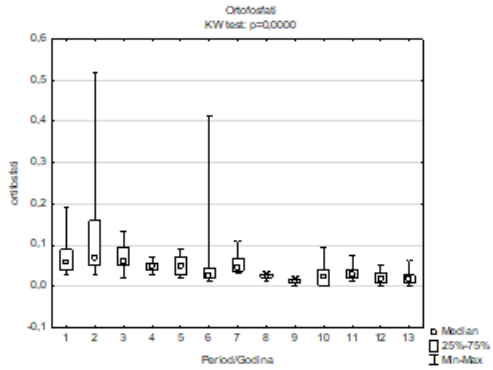
Slika 69. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije ukupnog dušika rijeke Drave (mgN/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



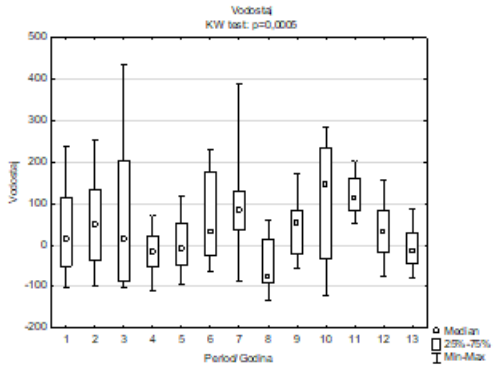
Slika 70. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije anorganskog dušika rijeke Drave (mgN/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



Slika 71. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije organskog dušika rijeke Drave (mgN/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



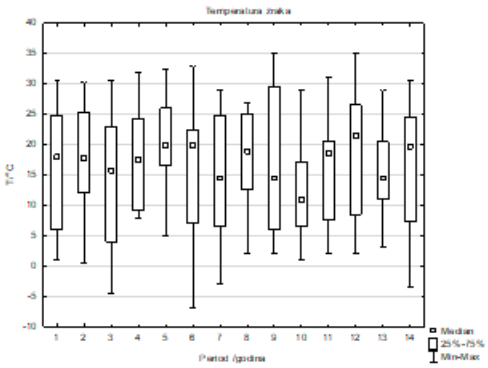
Slika 72. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije ortofosfata rijeke Drave (mgP/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



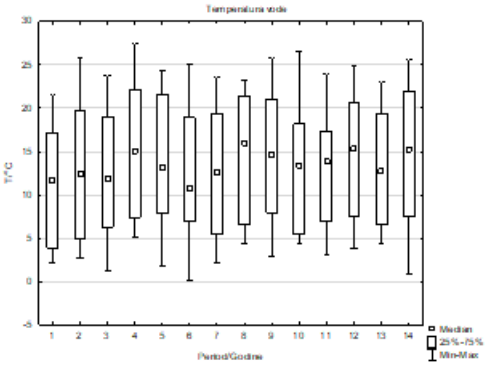
Slika 73. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke vodostaja rijeke Drave (cm) u vremenskom periodu 2004.-2017.

Rezultati KW testa pokazali su postojanje statistički značajnih razlika za određene parametre u mjerenom vremenskom razdoblju na lokaciji Osijek. Parametri kod kojih su zabilježene statistički značajne razlike su: električna vodljivost (p=0,00088), ukupne suspendirane tvari (p=0,012), otopljeni kisik (p=0,0115), zasićenje kisikom (p=0,0000), BPK_5 (p=0,000874), koncentracija amonija (p=0,0000), nitrita (p=0,0000), ukupnog dušika (p=0,0000), anorganskog dušika (p=0000), organskog dušika (p=0,0000), ortofosfata (p=0,0000) te vodostaj (p=0,0005), što je vidljivo na ***Slikama 60.–73.*** U slučaju električne vodljivosti i otopljenog kisika statistički značajne razlike zabilježene su samo između dvije promatrane godine (otopljeni kisik – 2004. i 2011.; električna vodljivost – 2010. i 2012.), dok su kod ostalih varijabli statistički značajne razlike pronađene između većeg broja godina. Za većinu parametara nije uočeno postojanje mogućih pravilnosti s obzirom na godine. Kod ostalih parametara koji su prikazani na ***Slikama 60.–63. i 72.*** nema statistički značajnih razlika kod rezultata.

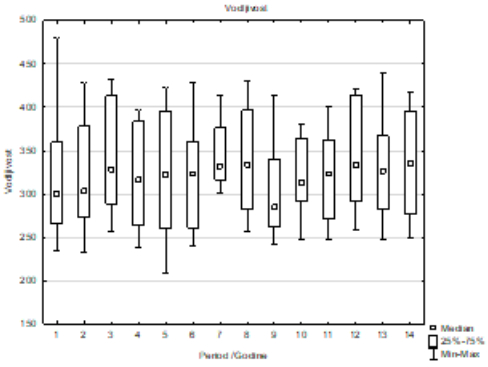
Na ***Slikama 74.–91.*** prikazani su rezultati mjerenih parametara, za lokaciju nizvodno, Donji Miholjac.



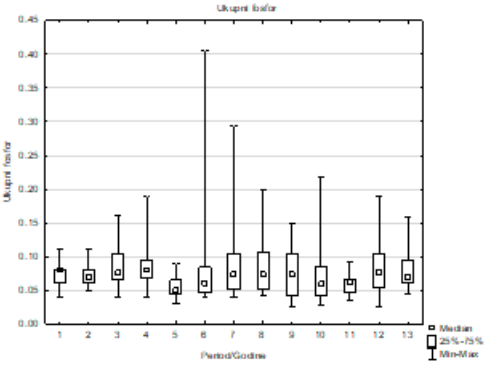
Slika 74. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke temperature zraka, rijeke Drave (°C) u vremenskom periodu 2004.-2017.



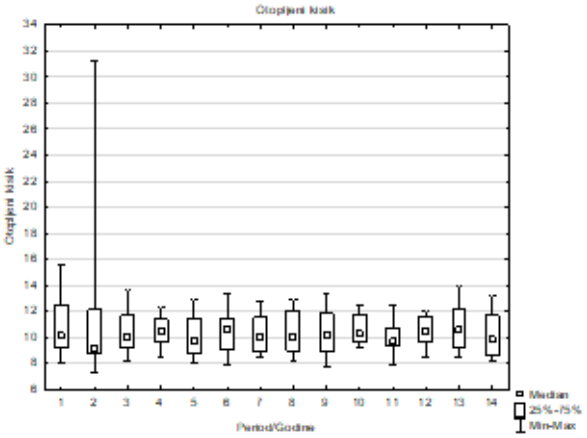
Slika 75. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke temperature vode, rijeke Drave (°C) u vremenskom periodu 2004.-2017.



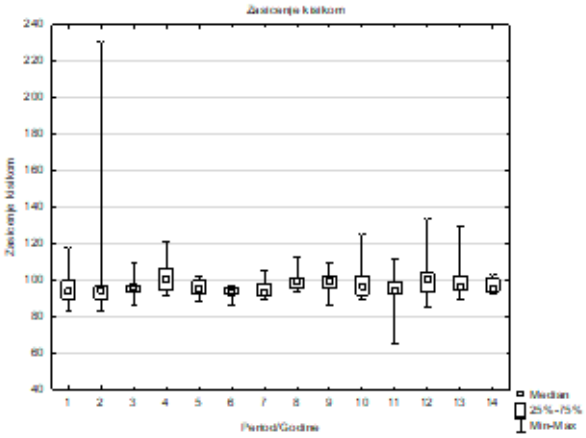
Slika 76. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke električne vodljivosti, rijeke Drave (µS) u vremenskom periodu 2004.-2017.



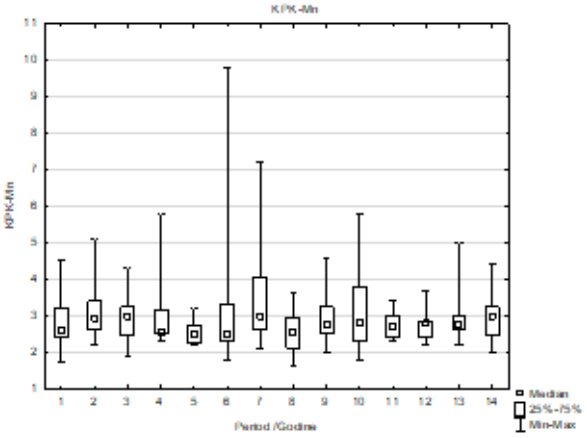
Slika 77. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije ukupnog dušika rijeke Drave (mgN/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



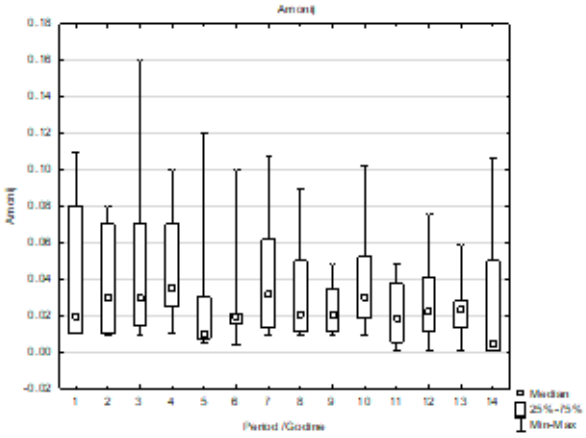
Slika 78. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke otopljenog kisika, rijeke Drave (mgO_2/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



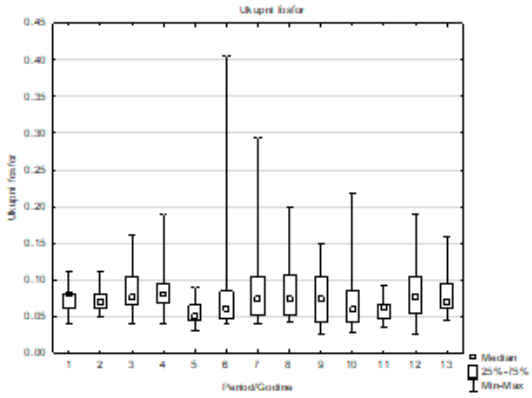
Slika 79. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke zasićenja kisika, rijeke Drave (mgO_2/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



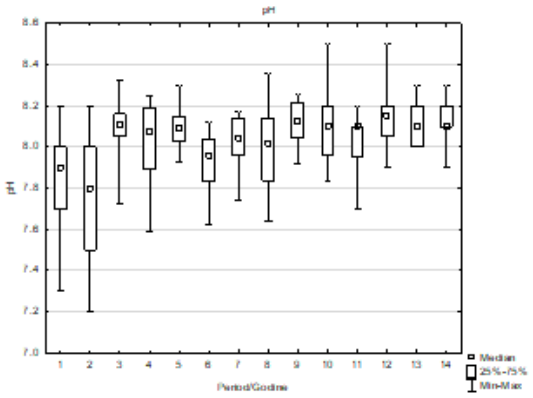
Slika 80. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke KPK, rijeke Drave (mgO_2/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



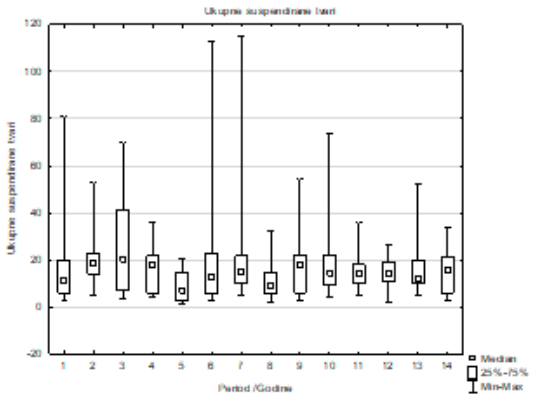
Slika 81. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije amonija, rijeke Drave (mgN/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



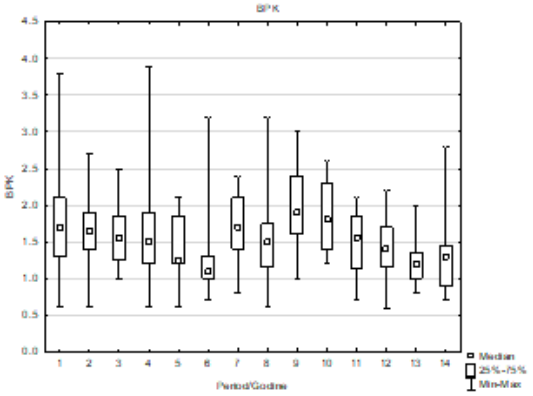
Slika 82. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije ukupnog fosfora, rijeke Drave (mgP/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



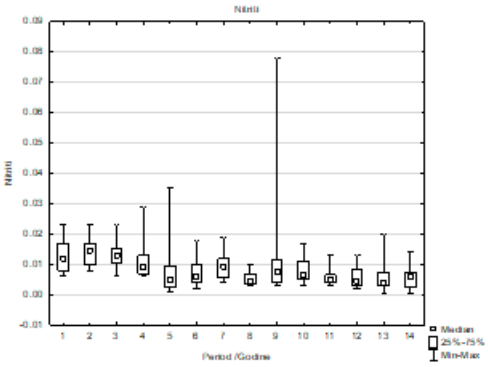
Slika 83. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije amonija, rijeke Drave (mgN/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



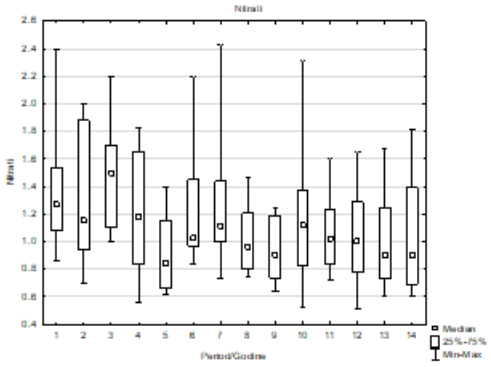
Slika 84. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke ukupne suspendirane tvari, rijeke Drave (mg) u vremenskom periodu 2004.-2017.



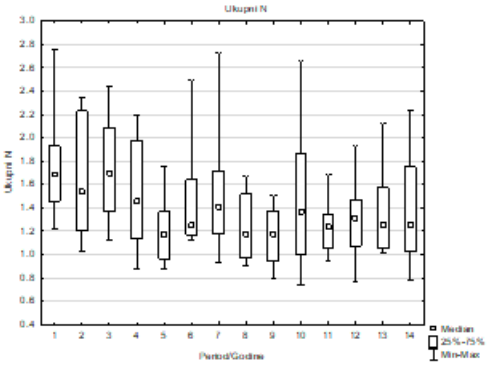
Slika 85. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke BPK_5, rijeke Drave (mgO_2/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



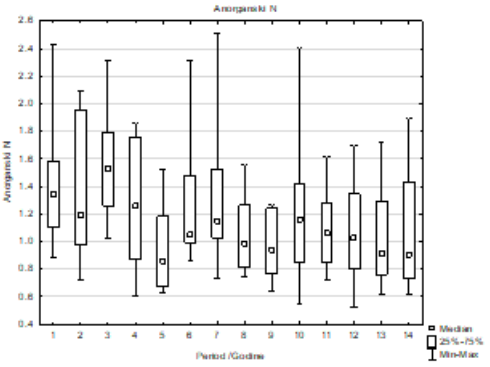
Slika 86. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije nitrita, rijeke Drave (mgN/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



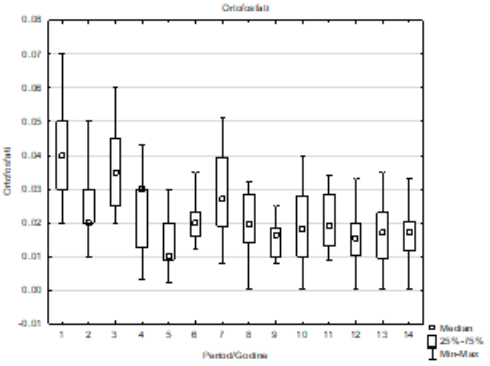
Slika 87. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije nitrata, rijeke Drave (mgN/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



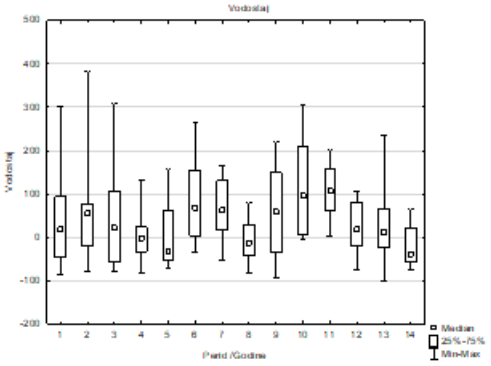
Slika 88. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije ukupnog dušika, rijeke Drave (mgN/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



Slika 89. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke koncentracije anorganskog dušika, rijeke Drave (mgN/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



Slika 90. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke ortofosfata, rijeke Drave (mgP/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.



Slika 91. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa primjenjenog na podatke vodostaja, rijeke Drave (mgP/dm^3) u vremenskom periodu 2004.-2017.

Rezultati KW testa pokazali su postojanje statistički značajnih razlika za određene parametre u mjerenom vremenskom razdoblju na lokaciji Donji Miholjac. Parametri kod kojih su zabilježene statistički značajne razlike su: pH vrijednost (p=0,0000), ukupne suspendirane tvari (p=0,0840), BPK_5 (p=0,038), koncentracija nitrita (p=0,0000), nitrata (p=0,0004), ukupnog dušika (p=0,0000), anorganskog dušika (p=0003), KPK-Cr (p=0,0079), ortofosfata (p=0,0000) te vodostaj (p=0,0007), što je vidljivo na ***Slikama 82.–91***. Kod ostalih parametara koji su prikazani na ***Slikama 74.–81.*** nema statistički značajnih razlika kod rezultata.

Drugačija situacija u odnosu na onu dobivenu analizom parametara na lokaciji Osijek dobivena je za lokaciju Donji Miholjac. U ovom slučaju, statistički značajne razlike bile su manje izražene i za čak šest parametara (pH, ukupne suspendirane tvari, BPK, KPK-Cr, nitrati, anorganski dušik) zamjetne su uglavnom između dvije od 14 godina promatranog perioda (dok je u slučaju lokacije Osijek takav rezultat dobiven za samo dva parametra). Nije uočena nikakva pravilnost u statistički značajnim razlikama s obzirom na godine, najčešće je uočena razlika između dvije godine s tim da se te godine ne ponavljaju te su za svaki parametar različite. Na primjer, u slučaju suspendiranih tvari statistički značajna razlika utvrđena je između 2005. i 2008. godine, dok je u slučaju nitrata i anorganskog dušika statistički značajna razlika pronađena između drugih godina (2004 i 2008. godina, odnosno 2004. i 2006. godina).

5. METODIČKI DIO

Cilj metodičkog dijela je upoznati i ispitati učenike sa svojstvima voda te vrstama voda.Obrađena nastavna jedinica je za osnovnu školu. Prije početka nastavnog sata potrebno je pripremiti sav pribor i kemikalije za izvođenje pokusa te ostali materijal koji je potreban za predviđeni sat. Budući da je riječ o blok satu omogućeno je sudjelovanje svih učenika u izvođenju pokusa. Nakon provedenog pokusa i opažanja, učenici pokušavaju samostalnim zaključivanjem objasniti viđeno. Izvedbom pokusa pobuditi će se interes učenika za navedeno gradivo i pomoći im u lakšem svladavanju potrebnog znanja. Zajedno kroz razgovor s učenicima povezati će se uočeno s prethodno stečenim znanjem iz kemije i biologije. Povezati prikazani pokus sa svakodnevnim životom.

5.1. Priprema za nastavni sat

Datum:

Razred: 7. razred

Ime i prezime učitelja/nastavnika kemije: Ana Rack
Nastavna cjelina/tema: Zrak i voda
Nastavna jedinica: Voda

Cilj:
Pokusima ispitati i upoznati svojstva vode i vrste voda.

Potrebna predznanja i vještine:
Sastav zraka, važnost zraka i vode za život.

Razrada postignuća (ishoda) i zadaci/aktivnosti za provjeru njihove usvojenosti

POSTIGNUĆA IZ PIP-A *Preslikati odgovarajuća postignuća.*	***ISHODI UČENJA I POUČAVANJA*** *Jedno postignuće može biti razrađeno na jedan ili više ishoda.* *Pri razradi postignuća treba voditi računa da ishodi učenja budu u skladu s razinom postignuća te da ishodi učenja više razine podrazumijevaju usvojenost ishoda niže razine.*	***RAZINA ISHODA (prema Crooksu, 1988):*** *1. reprodukcija i literarno razumijevanje* *2. konceptualno razumijevanje i primjena* *3. rješavanje problema* **UPISATI ODGOVARAJUĆ I BROJ RAZINE ISHODA*	***PLANIRANI ZADACI/AKTIVNOST I ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA*** *Potrebo navesti za svaki pojedini ishod.*	***OSTVARENOST PLANIRANIH ZADATAKA/AKTIVNOST I ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA*** *Označiti + ili – pored planiranog ishoda učenja i poučavanja.*
- objasniti važnost vode na Zemlji	- prepoznati i razumjeti važnost vode na Zemlji, - objasniti pojam plavog planeta i hidrološkog ciklusa	R1, R2	- upoznaje i objašnjava važnost vode na Zemlji, učenik aktivno sudjeluje	
- opisati svojstva vode i vrste voda	- opisati gustoću vode, površinsku napetost vode i objasniti anomaliju vode te zašto led pluta na vodi - pratiti vodu kao otapalo - navesti vrste voda i koja je razlika između meke i tvrde vode	R1, R2, R3	- učenik prepoznaje i objašnjava svojstva vode na danim primjerima	
- samostalno izvesti pokus „Ispitivanje nekih svojstava tvrde i meke vode“	- izvodi pokus te donosi zaključke	R2, R3	- samostalno izvodi pokus, zapisuje opažanja i donosi zaključke	

Tijek nastavnog sata (blok sat):

ETAPE NASTAVNOG SATA	**Aktivnosti učitelja/nastavnika**	**Aktivnosti učenika**	**Sociološki oblici rada**
Uvodni dio	- usmenim ispitivanjem nastavnik ponavlja gradivo s prethodnog sata o zraku i najvažnijim sastavnicama istog (što je zrak, kako bi ga opisali, što je atmosfera, koji je najrasprostranjeniji element na Zemlji, što je fotosinteza i zašto je važna)	- učenici samostalno odgovaraju na pitanja i aktivno sudjeluju u razgovoru	- frontalni rad - razgovor
Središnji dio	- nastavnik pitanjima potiče učenike na razmišljanje o tvarima, pojavama koje su im bitne za svakodnevni život - nastavnik odgovore koristi za uvođenje učenika u novu nastavnu cjelinu " Voda" - nastavnik učenicima daje zadatak te im objašnjava kako će ga napraviti - pokazuje učenicima kako tablica treba izgledati te im daje vrijeme potrebno za provedbuzadatka (dio tablice popunjavaju na početku sata, a dio tablice popunjavaju na kraju sata) - u tablicu učenici pišu sve asocijacije vezane uz pojam „voda“ - nastavnik odgovore koristi za uvođenje u novu nastavnu cjelinu " Voda"	- učenici zajedno s nastavnikom odgovaraju na pitanja i sudjeluju u donošenju zaključaka - učenici prave tablice i zapisuju u bilježnicu	- frontalni rad, razgovor - individualno rad
	- nastavnik s učenicima objašnjava i razgovara o pojmovima "plavi planet", hidrosfera, postotak vode u ljudskom tijelu te o hidrološkom ciklusu	- učenici aktivno sudjeluju u razgovoru	- frontalni rad, razgovor
	- nastavnik upoznaje učenike sa svojstvima vode (gustoća vode, anomalija vode, površinska napetost vode te voda kao otapalo) - navodi vrste voda te koja je razlika između meka i tvrde vode -navodi karakteristike vode za piće	- učenici aktivno sudjeluju u razgovoru	- frontalni rad, razgovor
	- učenici se dijele u grupe, nastavnik dijeli materijal te objašnjava pokus koji će učenici izvoditi - nakon završenog pokusa učenici iznose rezultate i zajedno s nastavnikom donese zaključke	- učenici samostalno izvode pokus i zapisuju bilješke	- individualni rad, grupni rad, frontalni rad pisanje, razgovor
Završni dio	**- nastavnik zadaje domaću zadaću (radni listić)** **- ponavlja naučeno gradivo s učenicima u obliku radnih listića**	**- učenici dobivaju listić koji samostalno rješavaju i listić za domaću zadaću**	**- samostalno, rad u paru** **- razgovor, pisanje**

**učitelj/nastavnik kemije može upisati u tablicu okvirnu vremensku artikulaciju nastavnoga sata, nastavne metode i tip sata*

Materijalna priprema:

Računalo, prezentacija, projektor, udžbenik kemija 2, radni listić.

Računalo, udžbenik iz kemije za 7. razred, kemija 7 edutorij, radni listići, projektor, prezentacija, pribor za izvođenje pokusa

Plan učeničkog zapisa:

Može biti plan ploče ili zapis koji nastaje na temelju drugih poticaja.

VODA

- *Voda je glavni sastojak svih živih bića.*
- *Vrste voda: kišnica, podzemne vode, površinske vode, mineralne vode, tvrde i meke vode.*
- *Tvrde vode sadrže puno otopljenih tvari, osobito kalcijeve i magnezijeve soli.*
- *Meke vodeu prirodi sadrže male količine otopljenih kalcijevih i magnezijevih soli i otopljene plinove.*
- ***Voda za piće mora biti bez boje i mirisa, mora imati ugodan okus i biti higijenski ispravna**.*
- *Čista je voda tekućina bez mirisa, okusa i boje, ledište joj je pri 0 ºC, a vrelište pri 100 ºC, ima veliku površinsku napetost, voda je dobro otapalo.*
- *Gustoća vode je najveća pri 4 °C, a tu pojavu nazivamo anomalija vode.*

Prilagodba za učenike s posebnim potrebama

Navesti način prilagodbe učenja mogućnostima i potrebama učenika.

Korištena metodička i stručna literatura za pripremu nastavnog sata

Navesti reference.

Udžbenici i radne bilježnice odobrene od strane MZO.

Prilozi

Radni listovi, ispis PP prezentacije i ostali materijal koji će se koristiti u nastavi.

PRILOG 1:

Što mislimo da znamo?	***Što želimo znati?***	***Što smo naučili?***

POKUS: Ispitivanje nekih svojstava tvrde i meke vode

Pribor i kemikalije:

- Erlenmayerova tikvica ili čaša
- Četiri epruvete
- Stalak za epruvete
- Plamenik
- Sapun
- Tekući deterdžent
- Destilirana voda
- Vodovodna voda

Mjere opreza (napisati naziv):

_____

Mjere zaštite (napisati naziv):

_____

_____

POSTUPAK:

- *U Erlenmeyerovu tikvicu ili čašu ulijte vodovodne vode do jedne trećine njezina volumena i zagrijte do vrenja.*
  Postupak ponovite i s destiliranom vodom.
- *Potom, vrelu vodovodnu vodu i destiliranu vodu ohladite.*
- *Zapišite promjene koje su se dogodile tijekom zagrijavanja vodovodne i destilirane vode.*
- *Uzmite dvije epruvete.*
  U jednu epruvetu ulijte malo vodovodne vode, a u drugu epruvetu jednaku količinu destilirane vode.
- *U obje epruvete stavite jednako malu količinu usitnjenog sapuna i promućkajte sadržaj epruvete.*
- *Postupak ponovite i s tekućim deterdžentom.*

OPAŽANJA:

SKICA APARATURE:

ZAKLJUČAK:

POKUS: Ispitivanje nekih svojstava tvrde i meke vode

Pribor i kemikalije:

- Erlenmayerova tikvica ili čaša
- Četiri epruvete
- Stalak za epruvete
- Plamenik
- Stonožac
- Sapun
- Tekući deterdžent
- Destilirana voda
- Vodovodna voda

Mjere opreza (napisati naziv):

opasnost za okoliš

Mjere zaštite (napisati naziv):

zaštitne rukavice

zaštitne naočale

POSTUPAK:

- *U Erlenmeyerovu tikvicu ili čašu ulijte vodovodne vode do jedne trećine njezina volumena i zagrijte do vrenja*
  Postupak ponovite i s destiliranom vodom.
- *Potom, vrelu vodovodnu vodu i destiliranu vodu ohladite.*
- *Zapišite promjene koje su se dogodile tijekom zagrijavanja vodovodne i destilirane vode.*
- *Uzmite dvije epruvete.*
  U jednu epruvetu ulijte malo vodovodne vode, a u drugu epruvetu jednaku količinu destilirane vode.
- *U obje epruvete stavite jednako malu količinu usitnjenog sapuna i promućkajte sadržaj epruvete.*
- *Postupak ponovite i s tekućim deterdžentom.*

OPAŽANJA:

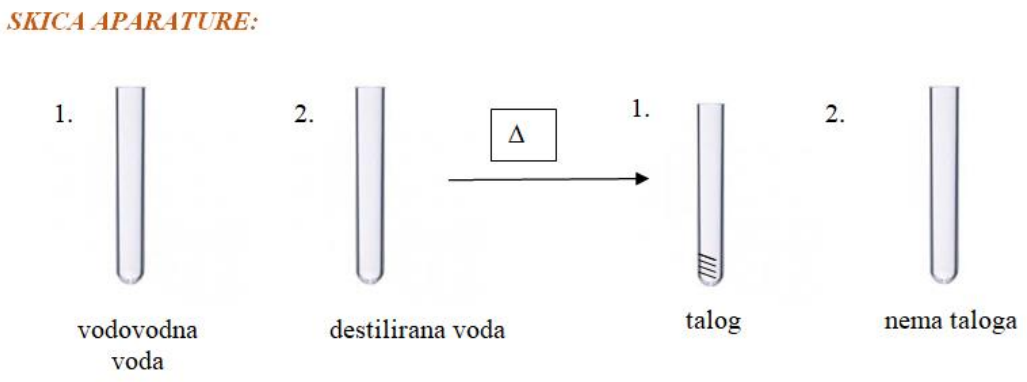
- kuhanjem vodovodne vode došlo je do taloženja otopljenih tvari, istaložio se kamenac

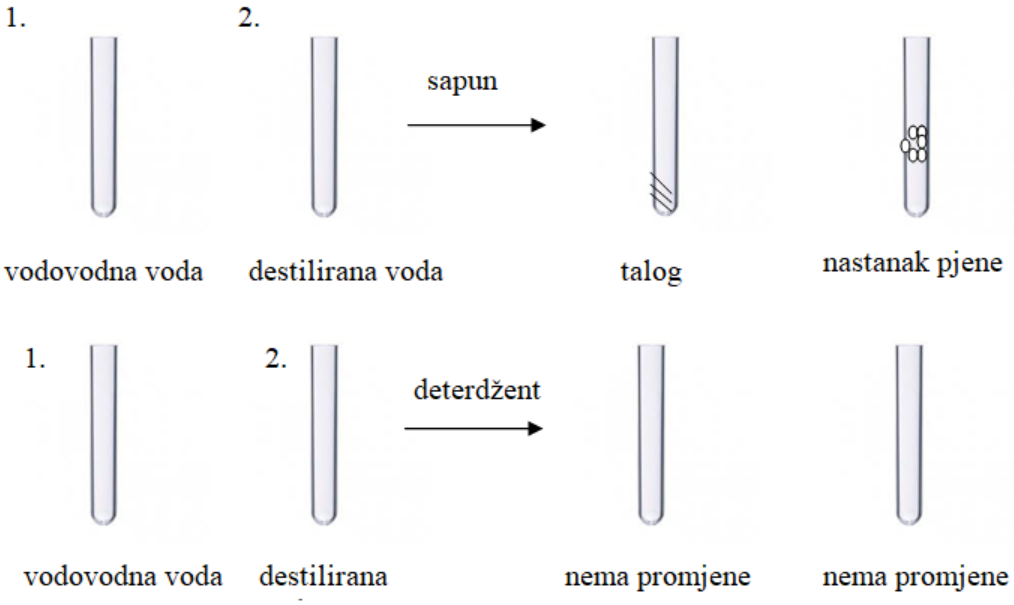
- kuhanjem destiliranje vode nije se ništa dogodilo

- dodatkom sapuna u vodovodnoj vodi nastao je talog, a u destiliranoj pjena

- dodatkom deterdženta nije se ništa dogodilo

SKICA APARATURE:





ZAKLJUČAK:

- *Pri kuhanju vodovodne vode **dio otopljenih tvari taložio se u obliku kamenca**.*
- *Kuhanjem destilirane vode **ne taloži** se kamenac.*
- *Kod mućkanja vodovodne vode sa sapunom nastao je **talog**.*
- *U epruveti s destiliranom vodom stvorila se **pjena**.*
- ***Sapun** se spaja s otopljenim tvarima iz vode i **taloži**.*
- *Kod pranja **deterdžentom** talog **ne nastaje** ni u vodovodnoj ni u destiliranoj vodi.*
- *Stoga je za pranje u tvrdoj vodi djelotvorniji deterdžent.*

RADNI LISTIĆ☺

1. ***Zaokruži točan odgovor u rečenicama.***

Voda je *glavni/sporedni* sastojak svih živih bića.
Vodeni omotač oko Zemlje naziva se ***hidrosfera/litosfera***.
Tvrde vode sadrže ***puno/malo*** otopljenih tvari.
Voda za piće ***ima/nema*** boje, okusa imirisa.

2. ***Nadopuni rečenice.***

Kruženje vode u prirodi naziva se _____ ciklus.
Najmanje otopljenih tvari u sebi ima _____.
Prema količini otopljenih tvari, prirodne vode dijelimo na: _____ i _____.
Pri normalnom atmosferskom tlaku voda vrije pri _____ i ledi pri _____.

3. ***Ako je tvrdnja točna zaokruži T, a ako je tvrdnja netočna zaokruži N.***

Gustoća vode najveća je pri 4 ºC.	T/N
Gustoća leda veća je od gustoće vode.	T/N
Voda ima veliku površinsku napetost.	T/N
Voda se ne može korisiti kao otapalo.	T/N
Pri kuhanju vodovodne vode nije nastao talog.	T/N
Dodatkom sapuna destiliranoj vodi nije nastala pjena.	T/N
Dodatkom tekućeg deterdženta nije došlo do promjena u objema epruvetama.	T/N

RADNI LISTIĆ☺(s rješenjima)

1. ***Zaokruži točan odgovor u rečenicama.***

Voda je *glavni/sporedni* sastojak svih živih bića.
Vodeni omotač oko Zemlje naziva se ***hidrosfera/litosfera***.
Tvrde vode sadrže ***puno/malo*** otopljenih tvari.
Voda za piće ***ima/nema*** boje, okusa i mirisa.

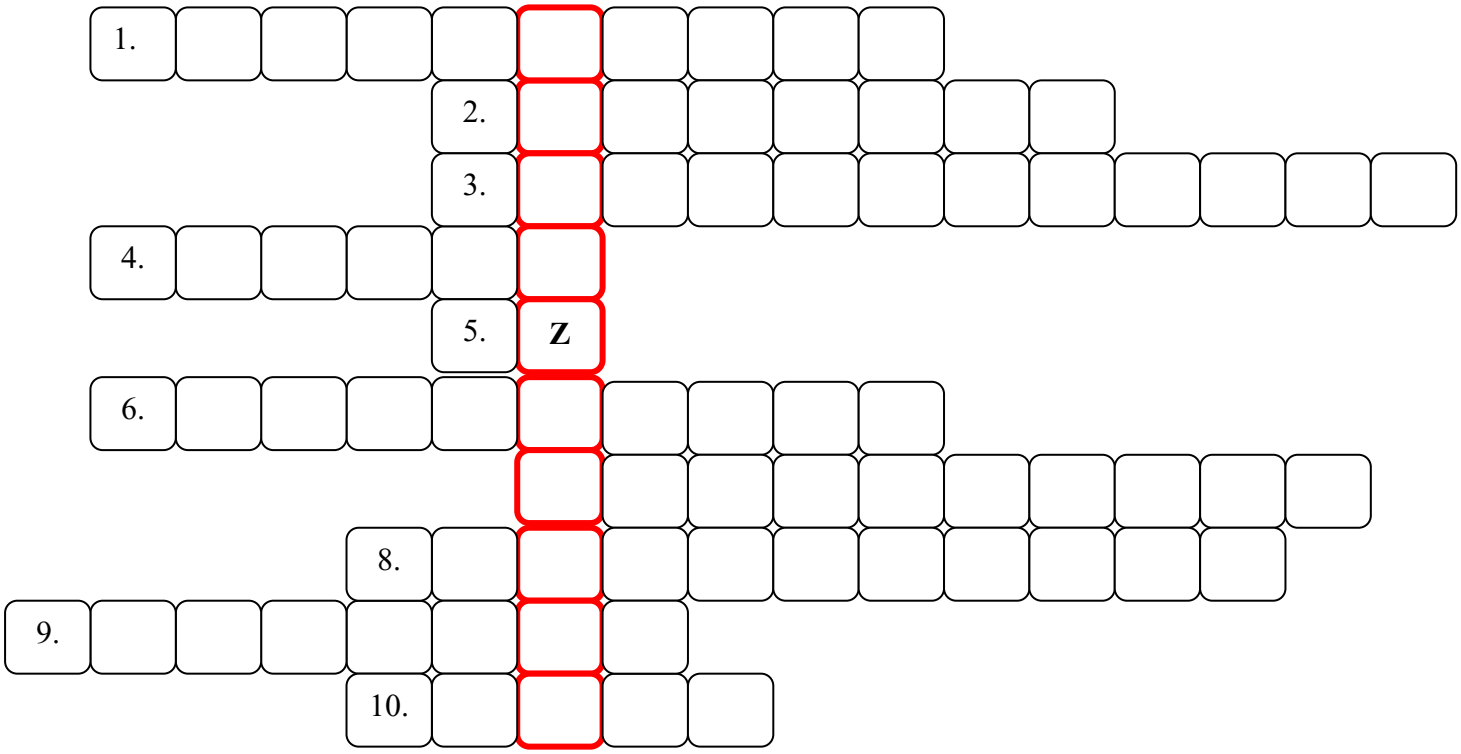
2. ***Nadopuni rečenice.***

Kruženje vode u prirodi naziva se **hidrološki** ciklus.
Najmanje otopljenih tvari u sebi ima **kišnica**.
Prema količini otopljenih tvari, prirodne vode dijelimo na: **tvrde** i **meke**.
Pri normalnom atmosferskom tlaku voda vrije pri **100 ºC** i ledi pri **0 ºC**.

3. ***Ako je tvrdnja točna zaokruži T, a ako je tvrdnja netočna zaokruži N.***

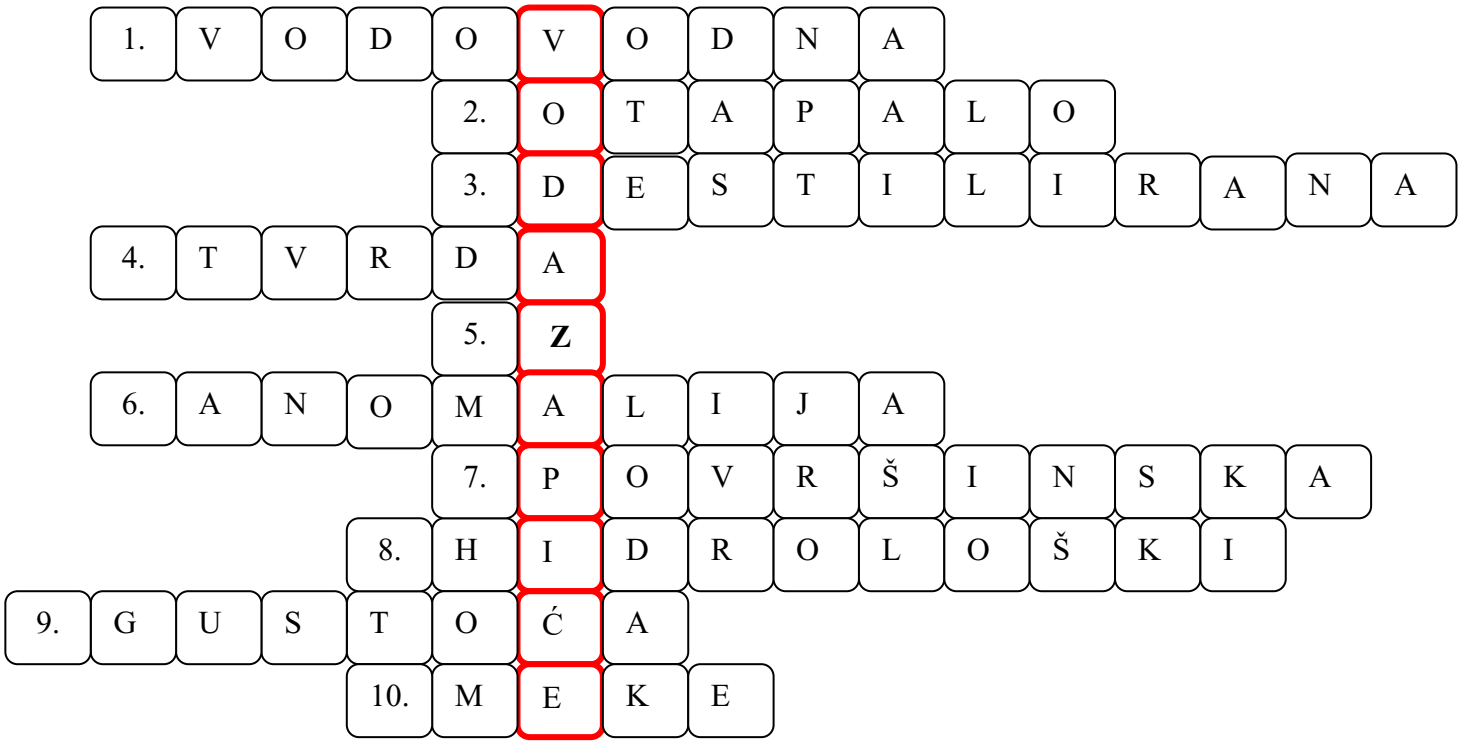
Gustoća vode najveća je pri 4 ºC.	T/N
Gustoća leda veća je od gustoće vode.	T/N
Voda ima veliku površinsku napetost.	T/N
Voda se ne može korisiti kao otapalo.	T/N
Pri kuhanju vodovodne vode nije nastao talog.	T/N
Dodatkom sapuna destiliranoj vodi nije nastala pjena.	T/N
Dodatkom tekućeg deterdženta nije došlo do promjena u objema epruvetama.	T/N

DOMAĆA ZADAĆA



1. *Vrsta vode koja sadrži veliku količinu otopljenih tvari (dodatkom sapuna nastaje talog).*
2. *Voda otapa druge tvari pa se naziva _____.*
3. *Vrsta vode, dodatkom sapuna nastaje pjena.*
4. *Voda koja sadrži veliku količinu magnezijevih ikalcijevih soli.*
5. *Z*
6. *Kako se naziva pojava, kada je gustoća vode najveća pri 4 ^{o}C?*
7. *Voda ima veliku _____ napetost.*
8. *Kruženje vode u prirodi naziva se _____ ciklus.*
9. *Led ima manju _____ od vode.*
10. *Vrsta vode, sadržava malu količinu otopljenih tvari.*

DOMAĆA ZADAĆA



1. *Vrsta vode koja sadrži veliku količinu otopljenih tvari (dodatkom sapuna nastaje talog).*
2. *Voda otapa druge tvari pa se naziva _____.*
3. *Vrsta vode, dodatkom sapuna nastaje pjena.*
4. *Voda koja sadrži veliku količinu magnezijevih i kalcijevih soli.*
5. *Z*
6. *Kako se naziva pojava, kada je gustoća vode najveća pri 4 ^{0}C?*
7. *Voda ima veliku _____ napetost.*
8. *Kruženje vode u prirodi naziva se _____ ciklus.*
9. *Led ima manju _____ od vode.*
10. *Vrsta vode, sadržava malu količinu otopljenih tvari.*

6. ZAKLJUČAK

Temeljem analize osnovnih fizikalno–kemijskih parametara kakvoće površinske vode rijeke Drave (Hrvatske vode) utvrđenih za razdoblje od 2004. do 2017. godine na dvije lokacije (Donji Miholjac, 29111, i Osijek, 25053) i usporedbom izračunatih godišnjih vrijednosti 50-tog percentila sa zakonskom legislativom mogu se izvesti slijedeći zaključci:

- pH vrijednost – u promatranom vremenskom razdoblju vrijednost pH ostaje unutar granica vrlo dobrog stanja na obje lokacije; u odnosu na pH vrijednost 2004. godine, 2017. godine uočen je blagi porast pH vrijednosti za oko 0,1–0,2 pH jedinicu;
- BPK_5 – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na BPK_5 vrijednost na obje lokacije može se ocijeniti dobrom i vrlo dobrom (ovisno o lokaciji i godini), osim u 2010. godini na lokaciji Osijek kada 50-ti percentil prelazi graničnu vrijednost dobrog stanja; u 2017. godini stanje na lokaciji Donji Miholjac je vrlo dobro a na lokaciji Osijek dobro;
- KPK – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na KPK vrijednost na obje lokacije može se ocijeniti dobrom; 2017. godine na obje je lokacije utvrđen veći iznos 50-tog percentila od onog utvrđenog 2004. godine;
- Amonij – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na sadržaj amonija na obje lokacije može se ocijeniti dobrom i vrlo dobrom (ovisno o lokaciji i godini); 2017. godine stanje na lokaciji Donji Miholjac je vrlo dobro a na lokaciji Osijek dobro te je uočen pad u oznosu 50-tog percentila u odnosu na 2004. godinu;
- Nitrati – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na sadržaj nitrata na obje lokacije može se ocijeniti dobrom, uz neke iznimke (2004. i 2005. godina na lokaciji Osijek probija granicu dobro stanja, dok je stanje 2011. i 2016. na kolaciji Donji Miholjac čak vrlo dobro); u odnosu na 2004. godinu, 2017. godine uočava se pad iznosa 50-tog percentila (ali i dalje unutar granica dobrog stanja);
- Ukupni dušik – 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, osim za 2004. i 2005. godinu na lokaciji Osijek kada je „probijena“ granica dobrog stanja), 2017. godine stanje na lokaciji Donji Miholjac je dobro, dok je na lokaciji Osijek postignuto vrlo dobro stanje;

- Ortofosfati – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na vrijednost sadržaja ortofosfata na obje lokacije može se ocijeniti dobrom i vrlo dobrom (ovisno o lokaciji i godini); u odnosu na stanje 2004. godine, stanje 2017. godine upućuje na povećanje kvalitete površinske vode koja se 2017. godine može ocijeniti vrlo dobrom na obje lokacije;
- Ukupni fosfor – u promatranom vremenskom razdoblju kakvoća vode obzirom na ukupni fosfor na obje lokacije može se ocijeniti dobrom (ovisno o lokaciji i godini, osim 2008. godine, lokacija Donji Miholjac – postignuto vrlo dobro stanje); u odnosu na 2004. godinu, 2016. godine je uočen mali pad vrijednosti 50-tog percentila koji idalje ostaje unutar granica dobrog stanja;
- Obradom podataka pronađene su statistički značajne razlike ($p<0,05$) između Donjeg Miholjca i Osijeka za sljedeće parametre: električna vodljivost, BPK_5, KPK, ortofosfati.

Sumarno, kakvoća površinske vode rijeke Drave na lokaciji Donji Miholjac bolja je nego na lokaciji Osijek, te se može zaključiti da je vodno tijelo između ove dvije lokacije izloženo različitim izvorima zagađenja čiji je učinak vidljiv prema stanju vodnog tijela na lokaciji Osijek. Iako za većinu parametara možemo reći da pokazuju bolje vrijednosti 50-tog percentila 2017. godine u usporedbi s 2004. godinom, to nije slučaj s KPK i pH.

7. LITERATURNA VRELA

[1] https://www.ekologija.com.hr/ (8. 9. 2020.)

[2] https://sabor.hr/sites/default/files/uploads/sabor/2019-01-18/075802/6_STANJE%20VODA_poglavlje_2.pdf (30. 8. 2020.)

[3] https://www.hzjz.hr/sluzba-zdravstvena-ekologija/zdravstvena-ispravnost-vode-u-hrvatskoj/ (30. 8. 2020.)

[4] https://www.hzjz.hr/sluzba-zdravstvena-ekologija/izvjestaj-o-zdravstvenoj-ispravnosti-vode-za-ljudsku-potrosnju-u-republici-hrvatskoj-za-2018-godinu/ (30. 8. 2020.)

[5] https://frisco-project.eu/hr/slivna-podrucja-rijeka/drava/ (30. 8. 2020.)

[6] http://romario.hr/hr/8154/male-karte-hrvatske/?print=1 (30. 8. 2020.)

[7] V. Gvozdić, J. Brana, N. Malatesti, D. Roland, *J. Hydroinform.***14** (2012), 1051-1060.

[8] https://www.hep.hr/proizvodnja/hidroelektrane-1528/pp-he-sjever/he-varazdin/1532 (30. 8. 2020.)

[9] http://prirodahrvatske.com/2018/06/19/kopacki-rit/ (30. 8. 2020.)

[10] Uredba o klasifikaciji voda NN 77/98 i 137/08.

[11] Uredba o standardu kakvoće voda NN 73/2013, 151/2014, 78/2015, 61/2016, 40/18, 66/19.

[12] https://globe.pomsk.hr/prirucnik/voda.PDF (30. 8. 2020.)

[13] https://www.kdvik-rijeka.hr/voda/kvaliteta_nase_vode/Ph_vode (30. 8. 2020.)

[14] https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=69718 (30. 8. 2020.)

[15] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Uvod_u_kemiju_okolisa_-_skripta-2013.pdf (20. 9. 2020.)

[16] 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.

[17] https://pdfslide.net/documents/zagadivaci-voda-zagadivaci-vodapdfkljucni-termini-predavanja-od-01.html (30. 8. 2020.)

[18] A. Amić. L. Tadić, *Environments* **5** (2018), 1-27.

[19] https://bib.irb.hr/datoteka/699360.Handbook_01_Internet.pdf (9. 9. 2020.)

[20] V. Filipović, D. Petošić, Z. Nakić, M. Bubalo, *Hrvatske vode* **21** (2013), 119-128.

[21] https://www.centarzdravlja.hr/zdravlje-az/krv-i-krvni-poremecaji/methemoglobinemija/ (30. 8. 2020.)

[22] http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms57.cfm (30. 8. 2020.)

[23] 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.

[24] I. Šaško, Analiza mikrobioloških pokazatelja kakvoće vode za kupanje, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2017.

[25] http://www.obz.hr/hr/images/-Zupanijska_skupstina/2018/15_sjednica/14_inform-acija_o_stanju_i_kvaliteti_voda_te_izvorima_oneciscenja_voda_u_2017_na_podrucju_osjecko_baranjske_zupanije.pdf (30. 8. 2020.)

[26] https://www.osijek.hr/wp-content/uploads/pdf/926-izvjesce%20u%20stanju%20u%20prostoru.pdf (30. 8. 2020.)

[27] https://donjimiholjac.hr/sites/default/files/PPUG_Donji_Miholjac_tekstualni_dio.pdf (30. 8. 2020.)

[28] https://www.donjimiholjac.hr/povijest-grada (30. 8. 2020.)

[29] https://croatiareviews.com/destinations/donji-miholjac (12. 9. 2020.)

[30] https://www.seovalley.nl/karta-hrvatske-nasice.html (30. 8. 2020.)

[31] Zakon o vodama NN 153/2009, 130/2011, 56/2013, 14/2014.

[32] Okvirna direktiva Europske unije o vodama (Direktiva 2000/60/EC).

[33] A. Pfeifer, Praćenje arsena u vodi rijeke Mure na području Republike Hrvatske od 2010. do 2015. godine, Završni rad, Međimursko Veleučilište u Čakovcu, Čakovec, 2017.

[34] K. Fašaić, Lj. Debeljak, J. Popović, *Robar. Jugosl*. **43** (1988), 45-48.

[35] V. Gvozdić, J. Brana, D. Puntarić, D. Vidosavljević, D. Roland, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **62** (2011), 325-333.

[36] M. Glavan, M. Pintar, J. Urbanc, *Sustain. Water Qual. Ecol*. **5** (2015), 31-48.

[37] D. Tomas, M. Čurlin, A. Senta Marić, *Ecol. Indic.* **79** (2017), 182-190.

[38] Agencija za zaštitu okoliša, AZO, Izvješće o dostupnosti informacija o okolišu u Republici Hrvatskoj, Agencija za zaštitu okoliša, Zagreb, 2007.

[39] W.T. Stringfellow, J.S. Hanlon, E.S. Borglin, N.W.T. Quinn, *Agric Water Management* **95** (2008), 527-38.

[40] K. Vitale, M. Marijanović-Rajčić, A. Senta, *Croat. Med. J.* **43** (2002), 485-492.

[41] T. Miljušković-Svetinović, S. Maričić, B. Tušar, The wastewater of the city of Osijek, Proceedings of the VII International Symposium on Water Management and Hydraulic Engineering (ur.: S. Bednarczyk, R. Szymkiewicz, Z. Suligowski), Technical University of Gdansk, Gdanski, 2001, 336-342.

[42] R. Michalski, I. Kurzyca, *Pol. J. Environ. Stud*. **1** (2006), 5-18.

[43] C. Coletti, R. Testezlaf, T.A.P. Ribeiro, R.T.G. Souza, D.A. Pereira, *Rev Bras Eng Ageic Ambient* **14** (2010), 517-522.

[44] M. Milovanović, *Desalination* **213** (2007), 159-173.

[45] http://www.who.int/water_sanitation_health/resourcesquality/watqualassess.pdf (30. 8. 2020.)

[46] National Report on the State of the Environment**,** Serbian Environmental Protection Agency SEPA:Beograd, Serbia, Beograd, 2008.

[47] N. Babović, D. Marković, V. Dimitrijević, D. Marković, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **17** (2011), 107-115.

[48] H.P. Jarvie, B.A. Whitton, C. Neal, *Sci. Total Environ*. **210-211** (1998), 79-109.

[49] The Nitrates Directive (Consolidated); Legal Name: Council Directive 91/676/EEC of 12 December 1991 Concerning the Protection of Waters against Pollution Caused by Nitrates from Agricultural Sources as Amended by Regulations 1882/2003/EC and 1137/2008/EC; Council of the European Union: Brussels, Belgium, 1991.

[50] Plan upravljanja vodnim područjima 2016.–2021. Izvadak iz Registra vodnih tijela. Hrvatske vode, Zagreb, 2017.

8. DODACI

8.1. Životopis

Osobni podaci	
Ime i prezime	**Ana Rack**
Datum i mjesto rođenja	10. 7. 1996., Osijek
Adresa	Retfala Nova 8
e-mail	arack1996@gmail.com
Obrazovanje	
2018. - 2020.	**Diplomski sveučilišni studij kemije; nastavnički smjer** Sveučilište Josip Juraj Strossmayer u Osijeku, Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek
2015. - 2017.	**Preddiplomski sveučilišni studij kemije** Sveučilište Josip Juraj Strossmayer u Osijeku, Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek Završni rad: Određivanje vitamina E Mentor: doc.dr.sc. Mirela Samardžić
2011. - 2015.	**II. gimnazija, Osijek (Jezična gimnazija)**
Aktivnosti i sudjelovanja	
2019.	6. Simpozij studenata kemičara
2019.	*23. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku* predstavljanje Odjela za kemiju
2017.	*Dani otvorenih dana Odjela za kemiju* Sudjelovanje u organizaciji i izvedbi zamišljenih projekatai zadataka.
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, služenje internetom i mailom

Vozačka dozvola	B kategorija