

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Edgar Kralj

**POKAZATELJI I INDEKSI KAKVOĆE PODZEMNIH I  
POVRŠINSKIH VODA ISTOČNE HRVATSKE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Osijek, veljača 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA  
DOKTORSKA DISERTACIJA  
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Poslijediplomski doktorski studij Prehrambeno inženjerstvo

Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju  
Katedra za kemiju i ekologiju  
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija  
Znanstvena grana: inženjerstvo  
Tema rada: je prihvaćena na II. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 29. studenog 2012. godine.  
Voditelj: izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić  
Suvoditelj: -

## POKAZATELJI I INDEKSI KAKVOĆE PODZEMNIH I POVRŠINSKIH VODA ISTOČNE HRVATSKE

Edgar Kralj, 26/D

### Sažetak:

Indeks kakvoće vode analizira skupinu točno definiranih parametara kojima se opisuje kakvoća vode određenog područja, sa svrhom olakšavanja upravljanja vodnim resursima, i smanjivanja javno-zdravstvenih problema uzrokovanih lošom zdravstvenom ispravnošću vode. Ova doktorska disertacija napravljena je s ciljem klasifikacije i ocjene kakvoće sirovih podzemnih i površinskih voda istočne Hrvatske. Uzorci vode su prikupljeni na 40 crpilišta podzemnih voda koje se koriste u javnoj vodoopskrbi, tijekom četverogodišnjeg razdoblja (2010. - 2013.) i na dva mjerna profila na rijekama Dravi i Dunavu (2010. - 2013.).

Dobiveni rezultati pokazali su kako kakvoća podzemnih voda varira s geografskim položajem, a parametri koji imaju najveći štetni utjecaj po ljudsko zdravlje su arsen, mangan i željezo te se preporuča prerada vode prije uporabe za piće.

Multivarijantnom analizom utvrđeno je kako se podzemne vode mogu grupirati u sedam klastera koji su i prirodno povezani. Vrijednosti koeficijenta kakvoće vode LSI, RSI i PSI ukazuju na to kako su ispitivane vode stabilne sa slabo izraženom tendencijom taloženja kamenca ili slabo korozivnih svojstava.

U ovoj disertaciji su korištena četiri već korištena indeksa kakvoće vode za ocjenu površinskih i podzemnih voda promatranog područja. Indeks ( $WQI_{IHR}$ ) modifikacija je postojećeg i u svijetu prihvaćenog ( $WQI_{IN}$ ) na temelju provedene multivarijantne analize. Metodologija je zasnovana na definiciji WQI, a pri izračunu su korištene srednje vrijednosti 16 pokazatelja: pH, mutnoća, ukupna tvrdoća, kalcij, magnezij, bikarbonati, kloridi, TDS, fluoridi, nitrati, sulfati, mangan, natrij, fosfati, arsen, željezo.

Na temelju izračuna indeksa kakvoće vode  $WQI_{IHR}$  izrađena je karta pomoću koje se može lakše protumačiti i donijeti odluke u vezi s upravljanjem vodnim resursima. Indeks kakvoće vode  $WQI_{IHR}$ , modificiran za promatrano područje bolje opisuje i obuhvaća nepovoljne utjecaje na kakvoću vode, u odnosu na ostale indekse, čime je ocjena stroža.

Ključne riječi: podzemne i površinske vode, koeficijenti kakvoće vode, indeks kakvoće vode, klasifikacija voda, istočna Hrvatska.

Rad sadrži: 181 stranica  
43 slika  
82 tablica  
14 priloga  
86 literaturnih referenci  
Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1.	prof. dr. sc. Borislav Miličević	predsjednik
2.	izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić	član-mentor
3.	doc. dr. sc. Mario Šiljeg	član
4.	doc. dr. sc. Natalija Velić	zamjena člana

Datum obrane: 10.02.2017.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek; Rektoratu Sveučilišta u Osijeku; Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici u Osijeku; Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu; Sveučilišnoj knjižnici u Rijeci; Sveučilišnoj knjižnici u Splitu; Sveučilišnoj knjižnici u Puli; Sveučilišnoj knjižnici u Zadru; Sveučilišnoj knjižnici u Dubrovniku.

BASIC DOCUMENTATION CARD  
DOCTORAL THESIS  
University Josip Juraj Strossmayer in Osijek  
Faculty of Food Technology Osijek  
Postgraduate Specialist Study-Food safety and quality  
Department of Applied Chemistry and Ecology  
Subdepartment of Chemistry and Ecology  
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences  
Scientific field: Food technology

Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. II held on November 29<sup>th</sup>, 2012.

Mentor: Mirna Habuda-Stanić PhD, associate professor

Co-mentor: -

INDICES AND QUALITY INDICATORS OF GROUNDWATERS AND SURFACEWATERS OF EASTERN CROATIA

Edgar Kralj, 26/D

Summary:

Water quality index analyzes group of defined chemical parameters used to describe water quality of certain geographic area, with a purpose of management of water resources and reducing health problems resulting from poor water quality. This doctoral thesis has been made with a purpose of classification and evaluation of raw water quality of ground and surface waters. Samples were collected during 4 years (2010 - 2013) on 40 locations used for public supply for groundwater, and 2 measuring sites for surface water in the same time period.

The results showed that groundwater quality varies according to spatial distribution, and that the most toxic parameters are arsenic, manganese and iron, so it is advisable for water to be processed before distribution.

Results of multivariate analysis showed that sites can be grouped in seven clusters. Values of LSI, RSI and PSI point to the fact that analyzed waters tend to have slight tendency for scaling, or are slight corrosive.

With a purpose of classifying ground and surface waters analyzed in this thesis, four already published water quality indices were used, while one is modification of  $WQI_{IN}$ , based on the results of multivariate analysis. Used methodology is based on WQI, and for determination average values of 16 parameters were used: pH, turbidity, total hardness, calcium, magnesium, bicarbonates, chlorides, TDS, fluorides, nitrates, sulfates, manganese, sodium, phosphates, arsenic and iron.

Based on calculations of  $WQI_{IHR}$ , it is possible to make a map that can help to assess and provide easier interpretation of water resources management. Water quality index  $WQI_{IHR}$ , which has been modified for this region can describe adverse effects of water quality in much better way than other indices, which provides stricter evaluation.

Key words: ground and surface waters, water quality coefficients, water quality index, water classification, Eastern Croatia

Thesis contains: 181 pages  
43 figures  
82 tables  
14 supplements  
86 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- |    |  |              |
|----|--|--------------|
| 1. | Borislav Miličević, PhD, full professor      | chair person |
| 2. | Mirna Habuda-Stanić PhD, associate professor | supervisor   |
| 3. | Mario Šiljeg, PhD, assistant professor       | member       |
| 4. | Natalija Velić, PhD, assistant professor     | stand-in     |

Defense date: 10<sup>th</sup> February 2017

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek; University of Osijek, President's office; University Library in Osijek; University Library in Zagreb; University Library in Rijeka; University Library in Split; University Library in Pula; University Library in Zadar; University Library in Dubrovnik.

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	4
2.1. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA.....	5
2.2. HIDROGEOLOGIJA PROMATRANOG PODRUČJA.....	5
2.3. KLASIFIKACIJA VODA.....	7
2.4. PRIKLADNOST VODE ZA PIĆE.....	10
2.5. PRIKLADNOST VODA ZA NAVODNJAVANJE.....	10
2.5.1. Salinitet.....	10
2.5.2. Toksični ioni.....	11
2.5.3. Koeficijent adsorpcije natrija (SAR).....	11
2.5.4. Ostatak natrijevog karbonata (RSC).....	13
2.5.5. pH-vrijednost.....	14
2.5.6. Karbonati i hidrogenkarbonati.....	14
2.6. PRIKLADNOST VODA ZA INDUSTRIJU.....	15
2.6.1. Indeks zasićenja i indeks stvaranja kamenca.....	16
2.6.2. Langelierov indeks zasićenja (LSI).....	17
2.6.3. Ryznarov indeks stabilnosti (RSI).....	18
2.6.4. Puckoriusov indeks stvaranja kamenca (PSI).....	19
2.7. GRAFIČKA PREZENTACIJA REZULTATA ANALIZE PODZEMNIH VODA ....	20
2.8. DOSADAŠNJE SPOZNAJE NA PODRUČJU INDEKSA KAKVOĆE VODE ....	23
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	39
3.1. ZADATAK.....	40
3.2. MATERIJALI I METODE.....	41
3.2.1. Instrumenti i ostali pribor.....	41
3.2.2. Kemikalije i otopine.....	42
3.2.3. Uzorci voda i uzorkovanje.....	43
3.2.4. Uzimanje uzoraka voda i njihovo čuvanje.....	45
3.3. ANALITIČKE METODE.....	46
3.3.1. Pokazatelji kakvoće vode.....	46
3.3.1.1. Mjerenje temperature.....	46
3.3.1.2. Određivanje pH vrijednosti.....	46
3.3.1.3. Određivanje elektrovodljivosti.....	46
3.3.1.4. Određivanje mutnoće.....	47
3.3.1.5. Određivanje isparnog ostatka i mineralizacije.....	47
3.3.1.6. Određivanje otopljenog kisika.....	47
3.3.1.7. Određivanje utroška kalijeva permanganata (KMnO <sub>4</sub> ).....	47
3.3.1.8. Određivanje ukupne tvrdoće.....	48
3.3.1.9. Određivanje karbonatne tvrdoće.....	48
3.3.1.10. Određivanje nekarbonatne tvrdoće.....	48
3.3.1.11. Određivanje BPK <sub>5</sub> .....	49
3.3.1.12. Određivanje alkaliteta.....	49
3.3.1.13. Određivanje ukupno otopljenih tvari (TDS).....	49
3.3.1.14. Određivanje hidrogenkarbonata.....	50
3.3.1.15. Određivanje aniona i kationa metodom ionske kromatografije.....	50

3.3.1.16. Određivanje željeza, mangana i arsena metodom AAS.....	52
3.3.1.17. Određivanje broja kolonija ukupnih koliformnih bakterija.....	54
3.3.1.18. Određivanje broja kolonija fekalnih koliformnih bakterija .....	54
3.3.2. <i>Koeficijenti kakvoće vode</i> .....	55
3.3.2.1. Određivanje omjera Ca/Mg <sub>EKV</sub> .....	55
3.3.2.2. Određivanje omjera SO <sub>4</sub> /Cl <sub>EKV</sub> .....	55
3.3.2.3. Određivanje koeficijenata korozivnosti K <sub>1</sub> i K <sub>2</sub> .....	55
3.3.2.4. Određivanje koeficijenta adsorpcije natrija (SAR).....	56
3.3.2.5. Određivanje ostatka natrijevog karbonata (RSC).....	56
3.3.2.6. Određivanje Langelierovog indeksa zasićenja (LSI).....	56
3.3.2.7. Određivanje Ryznarovog indeksa stabilnosti (RSI).....	56
3.3.2.8. Određivanje Puckoriusovog indeksa stabilnosti (PSI).....	56
3.3.3. <i>Indeksi kakvoće vode</i> .....	57
3.3.3.1. Ocjena kakvoće vode na temelju WQI <sub>NSF</sub> indeksa kakvoće vode.....	57
3.3.3.2. Ocjena kakvoće vode na temelju WQI <sub>IR</sub> .....	59
3.3.3.3. Ocjena kakvoće vode na temelju WQI <sub>IN</sub> .....	61
3.3.3.4. Ocjena kakvoće vode na temelju modificiranog WQI <sub>B</sub> za Brčko distrikt BiH.....	63
3.3.3.5. Ocjena kakvoće vode na temelju indeksa kakvoće vode modificiranog za područje istočne Hrvatske WQI <sub>IHR</sub> .....	63
3.4. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA.....	65
3.4.1. <i>Multivarijantna statistička analiza</i> .....	65
3.4.1.1. Faktorska analiza.....	65
3.4.1.2. Klaster analiza.....	66
3.4.1.3. Linearna diskriminantna analiza.....	67
3.4.1.4. Analiza pouzdanosti.....	67
<b>4. REZULTATI</b> .....	69
4.1. REZULTATI ISPITIVANJA KAKVOĆE PODZEMNIH VODA.....	70
4.1.1. <i>Pokazatelji kakvoće podzemnih voda</i> .....	70
4.1.2. <i>Korelacije fizikalno–kemijskih pokazatelja kakvoće podzemnih voda</i> .....	82
4.1.3. <i>Multivarijantna analiza</i> .....	83
4.1.3.1. Analiza pouzdanosti.....	83
4.1.3.2. Klaster analiza.....	85
4.1.3.3. Linearna diskriminacijska analiza.....	96
4.1.3.4. Faktorska analiza.....	113
4.1.4. <i>Koeficijenti kakvoće podzemnih voda</i> .....	122
4.1.5. <i>Indeksi kakvoće podzemnih voda</i> .....	125
4.2. REZULTATI ISPITIVANJA KAKVOĆE POVRŠINSKIH VODA.....	129
<b>5. RASPRAVA</b> .....	137
5.1. POKAZATELJI I INDEKSI KAKVOĆE PODZEMNIH VODA.....	138
5.1.1. <i>Multivarijantna analiza</i> .....	138
5.1.1.1. Analiza pouzdanosti – Ponovljivost kroz godine.....	138
5.1.1.2. Klaster analiza.....	139
5.1.1.3. Linearna diskriminacijska analiza.....	139
5.1.1.4. Faktorska analiza.....	140
5.1.2. <i>Pokazatelji kakvoće podzemnih voda</i> .....	141
5.1.2.1. Prikladnost podzemnih voda za domaćinstvo.....	141

5.1.2.2. Prikladnost podzemnih voda za navodnjavanje.....	143
5.1.2.3. Prikladnost podzemnih voda za industrijsku namjenu.....	143
5.1.3. <i>Indeksi kakvoće podzemnih voda.....</i>	144
5.2. POKAZATELJI I INDEKSI KAKVOĆE POVRŠINSKIH VODA.....	145
5.2.1. <i>Pokazatelji kakvoće površinskih voda.....</i>	145
5.2.2. <i>Klasifikacija površinskih voda na osnovi WQI.....</i>	146
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>148</b>
<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>151</b>
<b>8. PRILOZI.....</b>	<b>158</b>



a	aktivitet iona ( $\text{mol/dm}^3$ )
AAS	atomska apsorpcija spektrometrija (od engl. <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> )
AP	analiza pouzdanosti
BPK <sub>5</sub>	biokemijska potrošnja kisika nakon 5 dana
CA	klaster analiza
CFU	broj poraslih kolonija na hranjivoj podlozi (engl. <i>Colony Forming Unit</i> )
DA	diskriminantna analiza
df	stupanj slobode
EC	vodljivost (engl. <i>Conductivity</i> )
ESS	suma kvadrata unutar klastera
FA	faktorska analiza
FAAS	plamena atomska apsorpcijska spektrometrija (engl. <i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i> )
g	koeficijent aktiviteta iona ( $\text{mol/dm}^3$ )
IAP	produkt empirijske ionske aktivnosti
IC	ionska kromatografija (engl. <i>ion chromatography</i> )
K <sub>1</sub>	koeficijent korozivnosti
K <sub>2</sub>	omjer nekarbonatne i karbonatne tvrdoće
K <sub>sp</sub>	konstanta topljivosti kalcijevog karbonata ( $\text{mol/dm}^3$ )
K <sub>spc</sub>	konstanta stupnja zasićenja vode ( $\text{mol/dm}^3$ )
KT	karbonatna tvrdoća
$\lambda$	valna duljina (nm)
LDA	linearna diskriminacijska analiza
LOD	granica detekcije (engl. <i>limit of detection</i> )
LOQ	granica kvantifikacije (engl. <i>limit of quantification</i> )
LSI	Langelierov indeks zasićenja (engl. <i>Langelier Saturation Index</i> )
Max	maksimum
MDK	maksimalna dozvoljena koncentracija

Med	medijan
mekv	miliiekvivalent
Min	minimum
mineralizacija	ukupna količina otopljenih soli u vodi
MVB coli/100 mL	najvjerojatniji broj koliformnih bakterija u 100 mL
NKT	nekarbonatna tvrdoća
NN	Narodne novine
NSF	Nacionalna sanitarna fondacija (engl. <i>National Sanitation Foundation</i> )
NTU	nefelometrijske jedinice mutnoće
pHS	izračunata vrijednost pH pri zasićenju u odnosu na $\text{CaCO}_3$
PWS	vode namjenjene javnoj potrošnji (engl. <i>Public Water Supply</i> )
PSI	Puckoriov indeks nastanka kamenca (engl. <i>Puckorius Scaling Index</i> )
OBŽ	Osječko-baranjska županija
Q <sub>1</sub>	medijan donje polovice
Q <sub>3</sub>	medijan gornje polovice
q <sub>i</sub>	kakvoća pojedinih pokazatelja
r	koeficijent korelacije
RSC	ostatak natrijeva karbonata (engl. <i>Residual Sodium Carbonate</i> )
RSD	relativna standardna devijacija
RSI	Ryznarov indeks stabilnosti (engl. <i>Ryznar Stability Index</i> )
Rt	retencijsko vrijeme
SAR	omjer adsorpcije natrija (engl. <i>Sodium Adsorption Ratio</i> )
SARA	prilagođeni koeficijent adsorpcije natrija (engl. <i>Adjusted Sodium Adsorption Ratio</i> )
SD	standardna devijacija
SDD	Škotski odjel za razvoj (engl. <i>Scottish Development Department</i> )
SM	Standard Methods for Examination of Water and Wastewater
SV	srednja vrijednost

TDS	ukupne otopljene čvrste tvari (engl. <i>Total Dissolved Solids</i> )
UT	ukupna tvrdoća (kao mg/L CaCO <sub>3</sub> )
UV-VIS	ultraljubičasta - vidljiva spektroskopija (engl. <i>Ultraviolet - visible spectroscopy</i> )
UWQI	univerzalni indeks kakvoće vode
VSŽ	Vukovarsko – srijemska županija
WHO	Svjetska zdravstvena organizacija (engl. <i>World Health Organization</i> )
w <sub>i</sub>	vagani udio pokazatelja u kakvoći vode
W <sub>i</sub>	relativni vagani udio pokazatelja u kakvoći vode
WQI	indeks kakvoće vode (engl. <i>Water quality index</i> )
WQI <sub>B</sub>	indeks kakvoće vode (modificirani indek, Brčko)
WQI <sub>IHR</sub> istočne Hrvatske)	indeks kakvoće vode (modificirani indeks kakvoće voda za prostor istočne Hrvatske)
WQI <sub>IN</sub>	indeks kakvoće vode (Indija)
WQI <sub>IR</sub>	indeks kakvoće vode (Iran)
WQI <sub>NSF</sub>	indeks kakvoće vode prema Nacionalna sanitarna fondacija (engl. <i>National Sanitation Fondation</i> )
°nj	njemački stupanj tvrdoće

## **1. UVOD**

Ubrzani rast ljudske populacije, povećanje životnog standarda i industrijalizacija rezultirali su sve većim onečišćenjem okoliša te, uslijed čestog kemijskog i mikrobiološkog onečišćenja izvora vode, i globalnim povećanjem potražnje vode za piće. Svjetska zdravstvena organizacija (engl. WHO) navodi kako najveći rizik za zdravlje populacije čine onečišćenja voda uzrokovana mikroorganizmima, uslijed sve češćeg onečišćenja površinskih i podzemnih voda.

U cilju zaštite pučanstva, kako od mikrobioloških, tako i kemijskih kontaminanta u vodi za piće, države u svijetu donose, na temelju Preporuka Svjetske zdravstvene organizacije ili vlastitih agencija, pravilnike i standarde kojima se utvrđuju minimalni zahtjevi te propisuju maksimalno dozvoljene koncentracije, odnosno vrijednosti pojedinih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških parametara u vodi za piće bez obzira da li se voda crpi iz podzemnih izvora ili površinskih zahvata (WHO, 2006. Guidelines for drinking water quality). Ujedno je važno i poznavati karakteristike vodonosnog sloja kako bi se identificirali izvori moguće kontaminacije. Uslijed navedenog, stanje kakvoće vode koja se koristi za snabdijevanje pučanstva vodom za piće je potrebno redovito nadzirati kako bi se moglo na vrijeme reagirati u slučaju eventualne kontaminacije izvorišta.

Jednoznačno ocijeniti kakvoću vode složen je postupak koji najčešće podrazumijeva vrednovanje fizikalno-kemijskih i mikrobioloških parametara vode u odnosu na namjenu vode te antropogeni utjecaj. Pri ocjeni kakvoće vode najčešće se koristi tzv. indeksom kakvoće vode (engl. Water Quality Index, WQI). Indeks kakvoće vode je broj koji sumira podatke o kakvoći vode, a izražava se u jednoznačnom i razumljivom formatu (Saeedi i sur. 2009.). Ovaj broj se određuje matematičkim modelom koji veliki broj podataka, odnosno rezultata fizikalno-kemijskih i mikrobioloških analiza dobivenih monitoringom izvora vode, prevodi u jedinstveni broj koji predstavlja razinu kakvoće ispitivane vode.

Poznavanjem WQI moguće je izračunati frekvenciju i doseg do koje vrijednosti parametri prelaze preporučene vrijednosti na svakoj lokaciji praćenja te utvrditi i eventualni utjecaj ljudskih djelatnosti na promjenu kakvoće vode (Rames i sur., 2010.). Indeks kakvoće vode kategorizira kakvoću vode u rasponu od 0 - 100 pri čemu više vrijednosti WQI podrazumijevaju i bolju kakvoću vode. Pomoću ovog podatka moguće je i definirati i prikladnost vode za konzumaciju, odnosno utjecaj kakvoće vode na zdravlje ljudi i kriterije prihvatljivosti koje propisuje Svjetska zdravstvena organizacija.

Na temelju rezultata provedenog istraživanja u sklopu ovog doktorskog rada načinit će se ocjena kakvoće i klasifikacija ispitivanih voda korištenjem izračunatih vrijednosti indeksa u navedenim razdobljima te podobnost podzemnih i površinskih voda za ljudsku uporabu, korištenje u domaćinstvima, za navodnjavanje te industrijsku primjenu.

Također će biti ispitana pogodnost pojedinih voda za različite namjene kroz pokazatelje kakvoće vode, koeficijente kakvoće vode te indekse kakvoće vode, a također i pogodnost primjene izračunatih parametara kakvoće vode u svrhu praćenja promjene kakvoće voda na području istočne Hrvatske.

Rezultati ovog doktorskog rada pružiti će stvarnu sliku kakvoće površinskih i podzemnih voda koje se koriste za opskrbu pučanstva vodom za piće, navodnjavanje i industrijske primjene te kroz izračunate i statistički obrađene indekse kakvoće vode omogućiti optimalno planiranje i upravljanje vodnim resursima u županijama istočne Hrvatske.

Eksperimentalni dio ovog doktorskog rada podrazumijeva izračun indeksa kakvoće vode primjenom matematičkih modela pri obradi rezultata višegodišnjeg monitoringa površinskih i podzemnih voda na području istočne Hrvatske, odnosno Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije u cilju utvrđivanja prikladnosti za ljudsku uporabu, korištenje u domaćinstvima, navodnjavanje te primjenu u industriji.

Dobiveni rezultati će se obraditi multivarijatnom statističkom analizom, koja će omogućiti grupiranje izvora podzemnih voda istočne Hrvatske u klastere sličnih fizikalno-kemijskih svojstava. Budući da se obrađuju dvije različite skupine voda (podzemne i površinske), tako će se i razmatrati rezultati analiza i njihova usklađenost s postojećim zakonskim propisima u Republici Hrvatskoj. Nakon razmatranja izračunatih koeficijenata i indeksa kakvoće vode, utvrditi će se njihova prikladnost i opravdanost kao sredstva brze i nedvosmislene determinacije geografskih područja s odgovarajućom kakvoćom podzemnih i površinskih voda istočne Hrvatske.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Područje istraživanja smješteno je na istoku Republike Hrvatske i obuhvaća prostor između granica s Republikom Mađarskom (na sjeveru), Republikom Srbijom (na istoku), Republikom Bosnom i Hercegovinom (na jugu), te pravca Slavonski Brod – Donji Miholjac na zapadu. Ovim područjem dominiraju tri velike rijeke Sava, Drava i Dunav. Administrativno gledajući, promatrano područje se sastoji od Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije.

Ovaj dio Republike Hrvatske pripada slivnom području rijeke Dunav, a sastoji se od dijela podsliva rijeka Drave i Dunava, a dijelom podsliva rijeke Save. Veliki broj voda ovog vodnog područja su granične ili prekogranične vode i imaju međunarodni ili međudržavni značaj.

Istočni dio Hrvatske je pretežno ratarski, a bazira se na kultivaciji žitarica. Na ovom području prevladava kontinentalna klima, a na temperaturu zraka dominantno utječe nadmorska visina te se stoga najviše temperature javljaju u najnižim predjelima istočne Hrvatske. Prosječna godišnja količina oborina iznosi 642 – 772,4 mm, a područje je pokriveno snijegom u prosjeku 26 dana godišnje. Srednja godišnja temperatura iznosi 10,7 – 11,6 °C, s maksimumom u srpnju (20,9 - 22 °C) i minimumom u siječnju (-1,4 – 0,6 °C) (Kresic, 2007.; Plan upravljanja vodnim područjima RH, 2013.).

Pedološki gledano, panonski dio je karakteriziran raznim vrstama hidromorfni tala, a na samom istoku prevladavaju tla visoke plodnosti (crnica, smeđe tlo i lesivirana tla).

U ovom dijelu dominiraju aluvijalni vodonosnici međuzrnske poroznosti formirani unutar velikih sedimentacijskih bazena rijeka Drave i Save, koji su bogati vodom i predstavljaju glavni vodoopskrbni resurs ovoga dijela Republike Hrvatske. Na području prevladava površinsko otjecanje s mnogobrojnim rijekama i potocima.

## 2.2. HIDROGEOLOGIJA PROMATRANOG PODRUČJA

U ovom prostoru između Save i Drave mogu se izdvojiti tri geotektonske jedinice: istočni dio dravske potoline na sjeveru, te dio slavonsko-srijemske potoline na jugu, između kojih se nalaze đakovačko-vinkovački i vukovarski ravnjak. Ovi ravnjaci su složene timorske strukture, koje su od susjednih potolina odvojene sistemom dubokih rasjeda koji zadiru u podlogu tercijskih sedimenata (Bačani i sur., 1999.).





**Slika 1.** Geotektonske jedinice istočne Hrvatske

Prema reljefnim obilježjima ovo područje obuhvaća dio prirodno–geografske cjeline panonske zavale, koja je nastala tektonskim uleknućem u tercijaru. Geološki gledano, ovo područje je karakterizirano debelim slatkovodnim naslagama, koja su nastala formiranjem jezera nakon prekida veza između Panonskog bazena i Paratetisa u donjem Panonijanu. Snažni tektonski pokreti koji su se odvijali u gornjem miocenu rezultirali su formiranjem potolina (Dravska i Savska potolina), koje su tijekom kvartara (pleistocen i holocen) zapunjene sitnozrnatijim i krupnozrnatijim sedimentima (Šimunić, 2009.). Na sjeveru se nalazi istočni dio dravske potoline, na jugu dio slavonsko-srijemske potoline, a između njih đakovački-vinkovački i vukovarski ravnijak (Bačani i sur., 1999.). Pleistocensko ispunjavanje potolina bilo je kontrolirano sedimentacijskim ciklusima povezanima s klimatskim promjenama (glacijali i interglacijali). Tijekom glacijalnih razdoblja, glavnu ulogu transporta materijala je preuzeo vjetar, a za vrijeme interglacijalnih razdoblja, transport se odvijao snažnim površinskim tokovima. Navedeni ciklusi, uz tektonske pokrete, rezultirali su vrlo kompleksnim geološkim i hidrogeološkim obilježjima istraživanog područja.

Usljed karakteristične morfologije terena, duž pravca pružanja đakovačko-vinkovačkog i vukovarskog ravnjaka formirala se površinska i podzemna razvodnica koji ovaj prostor dijeli u dva sliva: dravski na sjeveru i savski na jugu (**Slika 1**).

Prvih 200 m kvartarnih naslaga zasićeno je vodom i pogodno za vodoopskrbu, a karakterizira ih izmjena slojeva šljunka, pijeska, praha i gline koji tvore višeslojevite vodonosnike (Šimunić, 2009.). Napajanje vodonosnika odvija se uglavnom padalinama, uz značajan utjecaj rijeke Save na podzemne vode savske potoline.

**2.3. KLASIFIKACIJA VODA**

U današnje vrijeme, koje je karakterizirano ubrzanom rastom ljudske populacije, povećanjem životnog standarda te sveprisutnom industrijalizacijom, voda u prirodi je sve više zagađena, i do vode koja je sigurna po ljudsko zdravlje je teško doći. Uslijed sve veće potražnje vode za piće s jedne strane te povećanog zagađenje atmosfere, a time i onečišćenja izvora vode za piće s druge strane, Svjetska zdravstvena organizacija preporuča da se kakvoća vode za piće održava na najvišem mogućem nivou. Bez obzira o kojem izvoru vode koja se koristi za ljudsku uporabu se radi, važno je poznavati karakteristike vode, s ciljem identificiranja izvora mogućeg štetnog utjecaja kroz kraći ili duži period, predviđanja sastava ostalih voda na određenom području, olakšavanja izgradnje objekata za eksploataciju voda, te provođenje i praćenja epidemioloških studija povezanih s određenim kemijskim i mikrobiološkim sastavom voda.

S ciljem donošenja zaključaka o karakteristikama i specifičnostima voda određenog područja, potrebno je provesti ispitivanje kemijskog sastava voda danog područja kroz duži vremenski period i na temelju dobivenih i statistički obrađenih rezultata izvršiti sistematizaciju i klasifikaciju voda u odnosu na dopuštene granične vrijednosti pojedinih skupina pokazatelja, ovisno o svrsi za koju se voda namjerava upotrijebiti.

Prilikom karakteriziranja, proučavanja, te predviđanja pojedinih karakteristika voda danog područja, koriste se različiti koeficijenti, a jedan od koeficijenata koji utječe na sve karakteristike voda je sadržaj klorida, odnosno sulfata. Promjenom ovog parametra mijenja se tvrdoća, sadržaj kalcija, magnezija i natrija, čime se mijenja i klasifikacija voda (Štambuk-Giljanović i sur., 2005.).

Jedna od klasifikacija voda je na temelju saliniteta vode, koji se izražava u promilima. Prema ovom parametru sve vode u prirodi se mogu podijeliti na: slatke vode, koje sadrže do 1 g/kg mineralnih tvari, mineralne-slankaste vode s 1-25 g/kg mineralnih tvari, te morske vode saliniteta višeg od 25 g/kg mineralnih tvari.

Jedan od najvažnijih parametara kakvoće podzemnih voda je stupanj tvrdoće. Tvrdoća se definira kao sadržaj kalcijevih i magnezijevih iona te se može smatrati kao izravna posljedica kemijskog sastava tla. Budući da je tvrdoća uzrokovana naslagama karbonata u zemlji, obično izražava kao mg/l kalcijevog karbonata. Osim karbonata, tvrdoća je uzrokovana i prisustvom drugih spojeva, a tvrdoću čine četiri spoja, koji se nalaze sami ili u međusobnoj kombinaciji: kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) i magnezijev karbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) koji se nalaze u vodama bogatim  $\text{CO}_2$ , kalcijev sulfat (u formi  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) te magnezijev sulfat (u formi  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ). Kalcij i magnezij također tvore spojeve s kloridima i nitratima te doprinose ukupnoj tvrdoći. Kalcijevi i magnezijevi hidrogenkarbonati čine karbonatnu tvrdoću

(prolazna tvrdoća), koja se može dijelom istaložiti kuhanjem vode do vrenja, čime se uklanja CO<sub>2</sub>. Sulfati, kloridi i nitrati čine nekarbonatnu tvrdoću (stalnu tvrdoću), a ona se izračunava iz razlike ukupne i karbonatne tvrdoće i taj dio se ne može ukloniti kuhanjem. Suma nekarbonatne i karbonatne tvrdoće daje ukupnu tvrdoću (Pizzi, 2005.). Tvrdoća se može izraziti na više načina, a najčešće upotrebljavani su stupnjevi, tako da razlikujemo njemačke, engleske i francuske stupnjeve (**Tablica 1**).

**Tablica 1.** Odnos između različitih veličina kojima se izražava tvrdoća (Nesbitt, 2007.)

	Njemački	Engleski	Francuski	mg/l CaCO <sub>3</sub>
Njemački	1,0	1,25	1,78	17,8
Engleski	0,80	1,0	0,43	14,3
Francuski	0,56	0,70	1,0	10,0
mg/l	0,056	0,07	0,10	1,0

**Tablica 2.** Klasifikacija voda na temelju ukupne tvrdoće (Dadić, 2001.)

Tip vode	Ukupna tvrdoća (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Ukupna tvrdoća (°nj)
Meka voda	<71,4	<4
Lagano tvrda voda	71,4 – 142,8	4 – 8
Umjereno tvrda voda	142,8 – 321,4	8 – 18
Tvrda voda	321,4 – 535,7	18 – 30
Jako tvrda voda	>535,7	>30

°nj – njemački stupnjevi tvrdoće

Prema kemijskom sastavu, tj. prema prevladavajućim ionima, vode se mogu podijeliti na kalcij-hidrogenkarbonat-kloridne vode, kalcij-hidrogenkarbonat-sulfatne vode i kalcij-hidrogenkarbonatne vode. Kalcij-hidrogenkarbonat-kloridne vode imaju omjer Ca/Mg<sub>ekv.</sub> od 0,2 do 3, tj. do 18 °nj (do 320 mg CaCO<sub>3</sub>/l) što znači da se radi o vodama umjerene do povećane tvrdoće, koje ne djeluju korozivno. Kalcij-hidrogenkarbonat-sulfatne vode karakterizira vrijednost omjera Ca/Mg<sub>ekv.</sub> između 3 i 4, što označava vode stupnja tvrdoće do 30 °nj (do 530 mg CaCO<sub>3</sub>/l), tj. tvrde vode. Kalcij-hidrogenkarbonatne vode imaju omjer

$\text{Ca/Mg}_{\text{ekv.}}$  između 4 i 5, što znači da se radi o jako tvrdim vodama koje djeluju korozivno i imaju stupanj tvrdoće preko 30°nj (preko 530 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ ) (Štambuk-Giljanović i sur. 2005.).

**Tablica 3.** Klasifikacija voda na temelju omjera  $\text{Ca/Mg}_{\text{ekv.}}$  (Štambuk-Giljanović i sur. 2005.).

Tip vode	Vrijednost omjera $\text{Ca/Mg}_{\text{ekv.}}$	Karakteristika vode
Kalcij-hidrogenkarbonat-kloridne vode	0,2 do 3	vode umjerene do povećane tvrdoće, koje ne djeluju korozivno
Kalcij-hidrogenkarbonat-sulfatne vode	3 do 4	Vode povećane tvrdoće koje djeluju slabo korozivno
Kalcij-hidrogenkarbonatne vode	4 do 5	jako tvrde vode koje djeluju izrazito korozivno

Omjer  $\text{SO}_4/\text{Cl}_{\text{ekv.}}$  se koristi s ciljem klasifikacije, ali i razlikovanja porijekla slanoće vode. Ovaj omjer znatno varira u podzemnim vodama, za razliku od morske vode, gdje je konstantan (0,1). Može se zaključiti kako morska voda sadrži desetak puta više klorida nego sulfata, za razliku od podzemnih voda koje uglavnom sadrže više sulfata nego klorida (Štambuk-Giljanović i sur. 2005.). Vode čija je slanoća uzrokovana prodiranjem morske vode imaju ovaj omjer znatno veći nego vode kontaminirane otopinama soli koje se koriste na cestama tijekom zimskih perioda (Richter i sur., 1993.). Budući da je ovaj omjer konstantan i karakterističan za određene vrste voda različitog stupnja mineralizacije, može se izvršiti podjela na sljedeće vrste voda dane u **Tablici 4.**

**Tablica 4.** Klasifikacija voda na temelju omjera  $\text{SO}_4/\text{Cl}_{\text{ekv.}}$  (Štambuk-Giljanović i sur. 2005.)

Tip vode	$\text{SO}_4/\text{Cl}_{\text{ekv.}}$
Kišnički tip	0,1 – 0,38
Kloridna voda	0,38 – 1,6
Sulfatna voda	> 1,6

Uslijed malih koncentracija  $\text{CO}_2$ , kloridne i kišničke vode imaju slične vrijednosti karbonatne tvrdoće. Utjecaj mora odražava se na povećanje klorida, isparnog ostatka i ukupno otopljenih tvari, a magnezij iz morske vode povećava tvrdoću. Sulfatne vode karakterizira povećana nekarbonatna tvrdoća, zbog sulfata kalcija i magnezija.

## 2.4. PRIKLADNOST VODE ZA PIĆE

Procjena mogućnosti korištenja podzemnih, kao i površinskih voda za ljudsku potrošnju se obavlja na temelju analiza pojedinih parametara, te njihovom usporedbom s vrijednostima danima u važećem Zakonu o vodi za ljudsku potrošnju (NN 64/15.), Direktivi Vijeća 1998/83/EZ od 3. studenoga 1998. o kakvoći vode namijenjene za ljudsku potrošnju (SL L 330, 05. 12. 1998.), te smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije. Podzakonski akt, *Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* (NN br.125/2013, 141/2013. i 128/2015.) je izišao u studenom 2015. godine. Indikatorski parametri i njihove maksimalno dopuštene koncentracije dani su u **Prilogu I-1**.

## 2.5. PRIKLADNOST VODA ZA NAVODNJAVANJE

### 2.5.1. Salinitet

Dok pojedine otopljene mineralne soli mogu služiti kao hranjive tvari za rast i razvoj biljaka, druge mogu biti fitotoksične pri određenim koncentracijama. Glavni razlozi povećanog saliniteta vode koja se koristi za navodnjavanje mogu biti tvrdoća, prirodno prisutne soli ili soli dospjele u vodonosnike iz urbanih ili industrijskih voda.

Otopljene soli povećavaju osmotski tlak vode u tlu, što vodi k povećanom utrošku energije koju biljke moraju utrošiti kako bi iskoristile vodu iz tla. Ova potrošnja rezultira povećanom respiracijom, koja dovodi do smanjenog rasta i prinosa kod većine biljaka.

Salinitet se može izražavati kao ukupno otopljene tvari (engl. Total Dissolved Solids TDS, mg/l) ili kao vodljivost (engl. Electrical Conductivity EC,  $\mu\text{S}/\text{cm}/20\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Budući da više okolišnih parametara kao što su vrsta biljke, klima, tlo te način navodnjavanja, može utjecati na salinitet vode, teško je klasificirati vodu po salinitetu. Stoga je na temelju istraživanja i praktičnih zapažanja predloženo više podjela voda prema salinitetu, a primjer je dan u **Tablici 5** (Lazarova i sur. 2005.).

**Tablica 5.** Klasifikacija tipova vode za navodnjavanje prema salinitetu (Kandiah, 1990. i Rhoades 1992.)

Vrsta saliniteta	Električna vodljivost (dS/m)	Ukupno otopljene tvari (mg/l)
Neslane vode	< 0,7	< 500
Slabo slane vode	0,7 – 3	500 - 2000
Umjereno slane vode	3 – 6	2000 - 4000
Povišeno slane vode	6 – 14	4000 – 9000
Vrlo slane vode	14 - 42	9000 - 30000
Rasolne vode	> 42	> 30000

### 2.5.2. Toksični ioni

Mnogi ioni koji su neškodljivi ili korisni biljci pri niskim koncentracijama mogu postati toksični za biljku pri višim koncentracijama, bilo zbog direktnog utjecaja na metaboličke procese, bilo zbog indirektnog utjecaja na druge hranjive tvari, koje mogu postati neiskoristive. Slab rast i razvoj, smanjen prinos, promjene u morfološkim svojstvima, pa čak i smrt biljke, mogu biti znakovi prisustva toksičnih iona u vodi koja se koristi za navodnjavanje.

Najčešći fitotoksični ioni koji se mogu nalaziti u vodi za navodnjavanje su bor, natrij te kloridi. Ovi ioni imaju štetno djelovanje sami ili u kombinaciji s drugim ionima (Lazarova i sur. 2005.).

### 2.5.3. Koeficijent apsorpcije natrija (SAR)

Natrij je kation koji ima jedinstven utjecaj na tlo. Može uzrokovati štetne fizikalno-kemijske promjene strukture tla, što rezultira raspršenjem čestica i smanjenjem brzine infiltracije vode i zraka u tlo. Zajedno s kalcijem utječe na alkalitet i salinitet tla. Salinitet ima znatan utjecaj na rast biljke i njenu mogućnost upijanja vlage iz tla. Višak natrija u odnosu na kalcij i magnezij u tlu dovodi do oštećenja u strukturi glinastih tala te dolazi do bubrenja čestica što ima za posljedicu promjene u hidrauličkom kapacitetu tla (Crites i sur. 2006.). Ovakva tla se nalaze u disperznom stanju, što uzrokuje zadržavanje vode, a također su ljepljiva, stvaraju koru, a kad su suha postaju vrlo teška.

Parametar koji opisuje utjecaj natrija na vodu za navodnjavanje je koeficijent adsorpcije natrija (engl. Sodium Adsorption Ratio – SAR). Ovaj koeficijent opisuje količinu natrija koji se nalazi u suvišku u odnosu na kalcij i magnezij, a uzrokuje lošu strukturu tla. SAR je definiran sljedećom jednačbom:

$$SAR = \frac{Na^+}{\frac{\sqrt{Ca^{2+} + Mg^{2+}}}{2}} \quad (1)$$

gdje je  $Na^+$  koncentracija natrija u meq/l,  $Ca^{2+}$  koncentracija kalcija u meq/l, a  $Mg^{2+}$  koncentracija magnezija u meq/l. Iako ovaj jednačba ne uzima u obzir promjene koncentracije kalcija u vodi uslijed promjena topljivosti zbog precipitacije ili otapanja tijekom navodnjavanja, ona se može smatrati prihvatljivom pri ocjeni većine voda koje se koriste za navodnjavanje.

**Tablica 6.** Djelovanje SAR na navodnjavanje (Richards, 2004.)

Vrijednost SAR (mekv/l)	Djelovanje	Napomena
< 2	Nema	Voda nema utjecaja na navodnjavanje; Može se koristiti na svim tlima bez opasnosti od akumulacije štetnih količina natrija.
2 - 10	Niska opasnost	Voda se može koristiti na tlima dobre permeabilnosti.
7 - 18	Srednja opasnost	Primjetna opasnost u tlima visokog postotka gline i s malo organske tvari, ukoliko nije prisutan gips.
11 - 26	Visoka opasnost	Dolazi do akumulacije štetnih količina natrija u većini tala; Preporučuje se dodatak gipsa, dobra drenaža i dodatak organskih tvari.
> 26	Vrlo visoka opasnost	Voda općenito nije za navodnjavanje, osim ako voda nema nizak salinitet, dodatak gipsa ili drugih tvari je isplativ.

Dodatak kalcijevog sulfata može spriječiti izmjenu natrija u tlu te se pri povišenim vrijednostima preporuča njegova primjena s ciljem poboljšanja strukture tla. Valja napomenuti kako su tijekom godine moguće sezonske varijacije u vrijednostima SAR (npr. prilikom topljenja snijega, ako se upotrebljavala sol za posipanje cesta).

Prilikom procesa transpiracije i isparavanja dolazi do koncentriranja vode u tlu, što uzrokuje da se kalcij i magnezij talože kao karbonati, a dio natrija koji je otopljen u vodi se povećava, te se preporuča drugi izraz koji opisuje utjecaj natrija, ostatak natrijevog karbonata (RSC) (Hossain, 2010.).

### 2.5.4. Ostatak natrijevog karbonata (RSC)

Ostatak natrijevog karbonata (engl. Residual Sodium Carbonate, RSC) je drugi izraz koji se koristi prilikom određivanja sadržaja natrija u vodi za navodnjavanje u odnosu na kalcij i magnezij. RSC određuje da li višak kalcija i magnezija ostaje u vodi za navodnjavanje nakon reakcije s karbonatima i hidrogenkarbonatima, ili se taloži u potpunosti, a izražava se jednadžbom:

$$RSC = (CO_3^{2-} + HCO_3^-) - (Ca^{2+} + Mg^{2+}) \quad (2)$$

gdje su vrijednosti koncentracija iona izražene u mekv/l.

Dok negativne vrijednosti RSC upućuju na činjenicu da su koncentracije kalcija i magnezija u vodi veće nego koncentracije karbonata, što može dovesti do zamjene natrija, pozitivne vrijednosti upućuju na to da su se sav kalcij i magnezij istaložili, a višak karbonata i hidrogenkarbonata mogu reagirati sa svim kalcijem koji se može naći u vodi za navodnjavanje.



**Tablica 7.** Vrijednosti RSC vode za navodnjavanje pri vrijednostima Na > 100 ppm

RSC vrijednost (mekv/l)	Utjecaj Na
< 0	Nema utjecaja; Ca i Mg se neće taložiti kao karbonati iz vode za navodnjavanje.
0 – 1,25	Nizak utjecaj; Djelomično uklanjanje Ca i Mg iz vode za navodnjavanje.
1,25 – 2,50	Srednji utjecaj; Zamjetno uklanjanje Ca i Mg iz vode za navodnjavanje.
> 2,50	Visok utjecaj; Gotovo sav Ca i Mg se talože kao karbonati, pri čemu se Na akumulira (brzina ovisi o udjelu natrija u vodi).

Pri učestaloj upotrebi vode za navodnjavanje koja ima povišene vrijednosti RSC, tlo može postati alkalno te se preporuča zakiseljavanje vode, čime se karbonati i hidrogenkarbonati prevode u CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, što nema utjecaja na kalcij i magnezij. No, ako su vrijednosti RSC visoke, a SAR niske, tada nije dovoljno visoka koncentracija natrija da bi on uzrokovao probleme, što je čest slučaj u područjima s obilnim padalinama.

### 2.5.5. pH-vrijednost

pH vrijednost je indikator kiselosti ili bazičnosti voda, ali rijetko uzrokuje probleme pri navodnjavanju. Normalan raspon pH vrijednosti je od 6,5 do 8,4, a voda koja ima vrijednosti izvan tog intervala može uzrokovati nutritivnu neuravnoteženost koja ima utjecaja na rast i razvoj biljke. Također, voda s vrijednostima pH van navedenog intervala može pokazivati korozivna svojstva prema opremi koja je izrađena od metala. Često se pH redovito prati, budući da može biti indikator prisustva toksičnih iona (Lazarova, 2005.).

### 2.5.6. Karbonati i hidrogenkarbonati

Povećane koncentracije hidrogenkarbonata (180 – 240 mg/l) mogu povećati pH-vrijednost tla, te u kombinaciji s karbonatima imati utjecaja na permeabilnost tla. Također, hidrogenkarbonatni ioni mogu reagirati s kalcijevim ili magnezijevim ionima te se taložiti kao kalcijevi ili magnezijevi karbonati, čime se povećava SAR u tlu, uslijed smanjenja koncentracije otopljenog kalcija. Ukoliko voda korištena za navodnjavanje ima višak

karbonata i hidrogenkarbonata, može doći do stvaranja bijelih mrlja na dijelovima biljke, što umanjuje estetsku kakvoću, a višak karbonata i hidrogenkarbonata se može akumulirati i uzrokovati začepjenja u opremi za navodnjavanje (Lazarova, 2005.).

### 2.6. PRIKLADNOST VODA ZA INDUSTRIJU

Voda se smatra prikladnom za većinu industrija ako ne pokazuje korozivna niti svojstva inkrustacije (taloženja). Nadalje, svaka od industrija ima posebne zahtjeve glede kemijskog, fizikalnog i mikrobiološkog sastava vode. Ovisno o sastavu vode koja se koristi, pri izgradnji ili adaptaciji industrijskih postrojenja, vrši se izbor konstrukcijskih materijala. Budući da sastav podzemnih, kao i površinskih voda nije konstantan, nego se mijenja tijekom godine, potrebno je provoditi redovite analize vode koja se koristi u industriji, kako bi se umanjila moguća oštećenja.

Prema kemijskom sastavu vode, najvažniji parametri koji imaju utjecaj na koroziju su otopljeni kisik, alkalitet, pH, koncentracija klorida, sulfata, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> i amonijaka.

Može se reći kako je najvažniji parametar korozije pH vrijednost vode. Pri pH vrijednostima manjima od 4, dolazi do brzih reakcija korodiranja metalnih površina s opadanjem pH. U intervalu pH vrijednosti između 4 i 9, promjene pH imaju slab utjecaj na koroziju, a kod vrijednosti viših od 9, korozivnost opada s porastom pH vrijednosti.

Unutar pH vrijednosti od 4 do 9, otopljeni kisik reagira prema mehanizmu koji uključuje otapanje metalnih iona u anodnom području, u kombinaciji s vezanjem slobodnih elektrona na katodnom području. U intervalu pH od 4 do 9, glavna reakcija na katodi je redukcija otopljenog kisika.

Pri određenim vrijednostima pH i sadržaju otopljenog kisika, sljedeći čimbenici koji utječu na koroziju su koncentracija agresivnih iona, prvenstveno klorida i sulfata te ionski kapacitet vode (Baboian, 2005.).

S ciljem utvrđivanja ima li voda tendenciju taloženja ili otapanja kalcijevog karbonata, danas se koristi više indeksa zasićenja voda, kao što su Langelierov indeks zasićenja LSI (engl. *Langelier Saturation Index*), Ryznarov indeks stabilnosti RSI (engl. *Ryznar Stability Index*), Puckoriusov indeks stvaranja kamenca PSI (engl. *Puckorius Scaling Index*), Larson-Skoldov Indeks, Oddo-Tomsonov indeks, Riddickov indeks korozije te indeks agresivnosti (Roberge, 2007.). Ovi indeksi predviđaju taloženje kamenca iz kalcijevog karbonata, a ne uzimaju u obzir potencijalno taloženje kamenca iz kalcijevog fosfata, kalcijevog sulfata, silicija ili magnezijevog silikata, te se može reći da su precizni samo kad se radi o neobrađenoj vodi (Lindeburg, 2012.).

### 2.6.1. Indeks zasićenja i indeks stvaranja kamenca

Termodinamički gledano, potencijal otapanja ili taloženja krute faze se može izračunati kao indeks zasićenja SI (engl. *Saturation Index*):

$$SI = \log \left[ \frac{IAP}{K_{sp}} \right] \quad (3)$$

gdje je *IAP* produkt empirijske ionske aktivnosti danog minerala u vodi, a  $K_{sp}$  je ravnotežna konstanta produkta topljivosti istog minerala pri određenoj temperaturi i tlaku vode. Negativne vrijednosti SI upućuju na to da voda nije zasićena danim mineralom te dolazi do otapanja krute tvari. Ako dolazi do taloženja, SI ima pozitivnu vrijednost.

Ukoliko je voda zasićena kalcijevim karbonatom, on se nalazi u otopljenom stanju te ne dolazi do taloženja kamenca. Rastom razine zasićenja, dolazi do stvaranja i rasta kristala kalcijevog karbonata.

Vrijednost indeksa zasićenja je samo pokazatelj da li dolazi do taloženja ili otapanja, ili je sustav u ravnotežnom stanju, u kojem ne dolazi niti do taloženja niti do otapanja, ali ne daje informacije o brzinama reakcije (Alley, 1993.).

Promatramo li kalcijev karbonat, kao glavni sastojak taloga u vodi, produkt topljivosti je izražen jednadžbom:

$$K_{sp} = a_{Ca^{2+}} \times a_{CO_3^{2-}} \quad (4)$$

gdje je:

$K_{sp}$  – konstanta topljivosti kalcijevog karbonata (mol/dm<sup>3</sup>)

$a_{Ca^{2+}}$  - aktivitet iona kalcija (mol/dm<sup>3</sup>)

$a_{CO_3^{2-}}$  - aktivitet karbonatnog iona (mol/dm<sup>3</sup>).

Stupanj zasićenja vode može se pojednostaviti ukoliko se koeficijenti aktiviteta zamijene jediničnom koncentracijom kalcijevog karbonata:

$$K_{spc} = \frac{K_{sp}}{\gamma_{Ca^{2+}} \times \gamma_{CO_3^{2-}}} = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] \quad (5)$$

gdje je:

$K_{spc}$  - konstanta stupnja zasićenja vode (mol/dm<sup>3</sup>)

$K_{sp}$  – konstanta topljivosti kalcijevog karbonata (mol/dm<sup>3</sup>)

$\gamma_{Ca^{2+}}$  - koeficijent aktiviteta iona kalcija (mol/dm<sup>3</sup>)

$\gamma_{CO_3^{2-}}$  - koeficijent aktiviteta karbonatog iona (mol/dm<sup>3</sup>)

$[Ca^{2+}]$  - množinska koncentracija iona kalcija (mol/dm<sup>3</sup>)

$[CO_3^{2-}]$  - množinska koncentracija karbonatnog iona (mol/dm<sup>3</sup>).

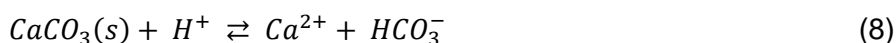
Zbog vrlo različitog i promjenljivog sastava voda koje se koriste u industriji te zbog različitih vrsta korozije koju mogu uzrokovati, trenutno ne postoji jedinstveni test niti indeks koji bi se primijenio na sve vrste voda. Stoga se upotrebljava više različitih indeksa koji obuhvaćaju različite parametre, a najčešće se primjenjuju Langelierov indeks zasićenja (LSI), Ryznarov indeks stabilnosti (RSI) i koncentracija kloridnih iona (Borch, 1993).

### 2.6.2. Langelierov indeks zasićenja

Langelierov indeks zasićenja (LSI) ne izražava direktno korozivnost vode, nego daje sliku o zasićenju kalcijevim karbonatom. Pomoću Langelierovog indeksa zasićenja može se procijeniti sklonost vode k taloženju zaštitnog sloja kalcijevog karbonata na metalnim površinama koje su u doticaju s vodom. Ovaj sloj služi kao zaštitni sloj koji ograničava kontakt vode s površinom, te tako smanjuje mogućnosti nastanka korozije. Langelierov indeks zasićenja se bazira na utjecaju pH na topivost kalcijevog karbonata, što se izražava jednadžbama:



tj.



LSI pokazuje razliku između izmjerene pH vrijednosti vode i hipotetičke pH vrijednosti koju ista voda ima kad je zasićena s CaCO<sub>3</sub>, pri istoj temperaturi (pH<sub>s</sub>):

$$LSI = pH - pH_s \quad (9)$$

a pH<sub>s</sub> se može izračunati preko jednadžbi:

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (10)$$

$$A = \frac{(\log_{10}[TDS] - 1)}{10} \quad (11)$$

$$B = -13,12 \times \log_{10}(^{\circ}C + 273) + 34,55 \quad (12)$$

$$C = \log_{10}(Ca^{2+} \text{ kao } CaCO_3) - 0,4 \quad (13)$$

$$D = \log_{10}(\text{alkalitet kao } CaCO_3) \quad (14)$$

pri čemu su  $A$ ,  $C$ ,  $D$  i  $TDS$  izraženi u mg/l, dok je  $B$  izražen u °C.

Ovaj indeks može imati pozitivne ili negativne vrijednosti. Pozitivne vrijednosti označavaju prezasićenu vodu koja ima sklonost taloženja  $CaCO_3$ , dok negativne vrijednosti označavaju vodu koja nije zasićena, tj. otapa  $CaCO_3$ , što znači da ne dolazi do stvaranja zaštitnog sloja kamenca. Ako je vrijednosti LSI jednaka nuli, onda je voda u ravnoteži s otopljenim  $CaCO_3$  (Borch, 1993.).

**Tablica 8.** Vrijednosti Langelierovog indeksa zasićenja i njihovo značenje

$pH - pH_s > 0$	Voda koja taloži kamenac
$pH = pH_s$	„neutralna“ voda
$pH - pH_s < 0$	Korozivna voda

### 2.6.3. Ryznarov indeks stabilnosti

Druga metoda procjene korozivnosti vode je Ryznarov indeks stabilnosti (RSI), koji daje bližu korelaciju između izračunatih i eksperimentalno dobivenih vrijednosti:

$$RSI = 2 \times pH_s - pH \quad (15)$$

gdje je  $pH_s$  pH vrijednost Langelierovog zasićenja.

Ovaj indeks je mjera količine kalcijevog karbonata koji se nalazi u zasićenju u vodi u odnosu na stvarnu količinu. Ako je indeks stabilnosti manji ili jednak 6,5, tada dolazi do stvaranja kamenca. Vrijednosti između 6,5 i 7,0 označavaju slabo nastajanje kamenca i slabu korozivnost te su prihvatljivi raspon. Vrijednosti veće od 7,0 znače kako voda pokazuje korozivna svojstva, dok je optimalna vrijednost 6,6 kako navodi Habbart, 2009.

**Tablica 9.** Vrijednosti Ryznarovog indeksa stabilnosti i njihovo značenje (Habbart, 2009.)

4 do 5	Intenzivno stvaranje kamenca
5 do 6	Slabo stvaranje kamenca
6 do 7	Slabo stvaranje kamenca i slaba korozivnost
> 7	Pojava korozije

#### 2.6.4. Puckoriusov indeks stvaranja kamenca

Puckoriusov indeks stvaranja kamenca (PSI) se bazira na puferskom kapacitetu vode i najvećoj količini taloga koji može nastati prilikom dovođenja vode u ravnotežno stanje. Voda bogata kalcijem, ali niskog alkaliteta i puferskog kapaciteta, može imati veliku razinu zasićenja kalcitom. Visoka količina kalcija u vodi povećava produkt ionskog aktiviteta, i takva voda može lako stvarati talog, ali količina nastalog taloga može biti vrlo slabo primjetljiva. Ovakva voda nema kapacitet ni sposobnost zadržavanja pH pri kojem nastaje talog. PSI se izračunava slično kao i Ryznarov indeks stabilnosti, ali se upotrebljava pH ravnotežnog stanja umjesto stvarnog pH sustava:

$$PSI = 2 (pH_s) - pH_{ekv} \quad (16)$$

$$pH_{ekv} = 1,465 \times \log_{10}[\text{alkalitet}] + 4,54 \quad (17)$$

$$[\text{alkalitet}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (18)$$

gdje je  $pH_s$  pH vrijednost zasićenja kalcitom ili kalcijevim karbonatom, a [alkalitet] i  $pH_{ekv}$  su izraženi u mg/l (Roberge, 2007.).

Koeficijent korozivnosti  $K_1$  su prvi izračunali Larson i Skold 1958. godine kako bi klasificirali korozivno ponašanje klorida i sulfata u odnosu na zaštitna svojstva karbonata:

$$K_1 = \frac{SO_4 + Cl}{KT_{ekv}} \quad (19)$$

$KT$  = karbonatna tvrdoća.

Korozivnost voda koje su zasićene zrakom ovisi o udjelu tvari koje uzrokuju koroziju u odnosu na inhibitorne tvari i njihove koncentracije. Kalcij u alkalnom mediju, neovisno o pH vrijednosti sredine ili indeksu zasićenja, je učinkovit inhibitor korozije (Imran i sur., 2005.).

Odnos između nekarbonatne i karbonatne tvrdoće se izražava kao koeficijent  $K_2$ :

$$K_2 = \frac{NKT}{KT_{ekv.}} \quad (20)$$

$NKT$  = nekarbonatna tvrdoća

$KT$  = karbonatna tvrdoća

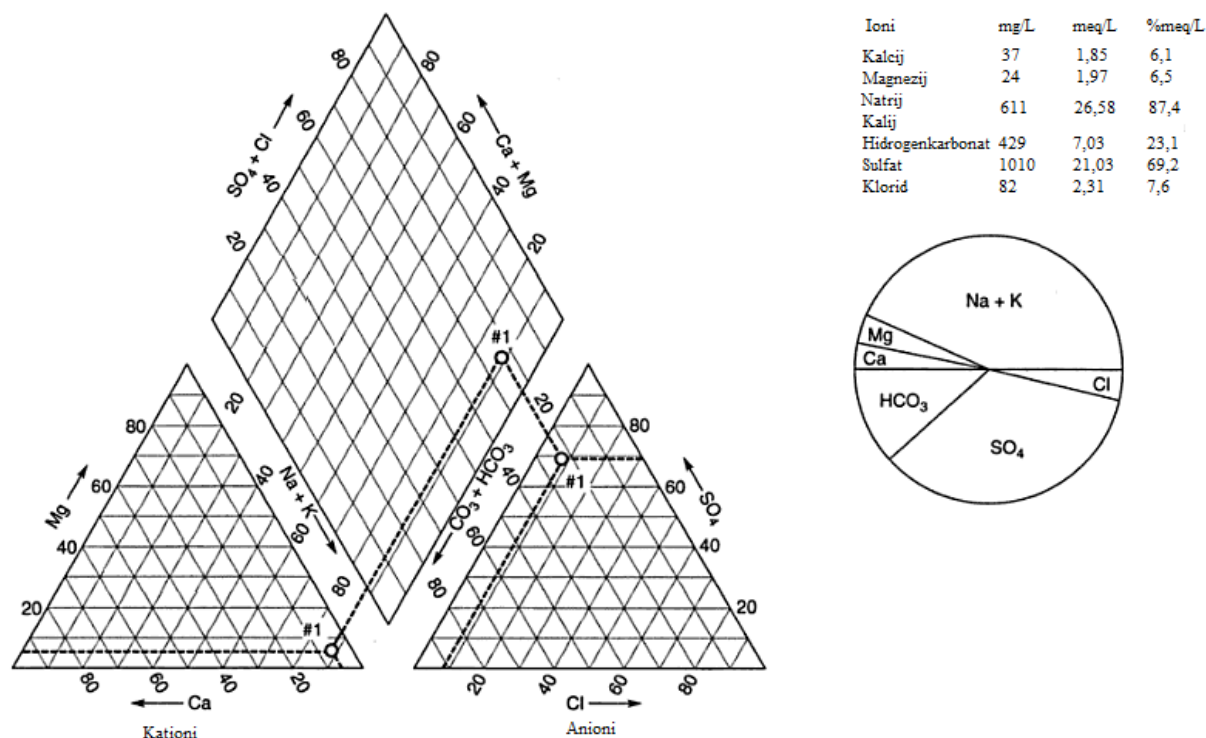
Prema vrijednostima koeficijenta  $K_1$  razlikujemo tri kategorije voda, dane u **Tablici 10**.

**Tablica 10.** Kategorije voda prema vrijednostima koeficijenta koroziivnosti  $K_1$  (Štambuk-Giljanović, 2005.)

Kategorija voda	Vrijednost $K_1$
Nekorozivne vode	< 0,2
Slabo korozivne vode	0,2 – 0,65
Korozivne vode	> 0,65

## 2.7. GRAFIČKA PREZENTACIJA REZULTATA ANALIZE PODZEMNIH VODA

Zbog velikog broja spojeva koji se mogu nalaziti u vodi u različitim koncentracijama, uglavnom se koristi šest ionskih vrsta pri grafičkom prikazu glavnih kemijskih tvari u podzemnim vodama. Od kationa to su kalcij ( $Ca^{2+}$ ), magnezij ( $Mg^{2+}$ ), te natrij ( $Na^+$ ) i kalij ( $K^+$ ) (izraženi zajedno). Anione čine kloridi ( $Cl^-$ ), sulfati ( $SO_4^{2-}$ ) te hidrogenkarbonati ( $HCO_3^-$ ) i karbonati ( $CO_3^{2-}$ ) (izraženi zajedno). Prilikom izražavanja koncentracija u miliekvivalentima po litri koncentracije svih iona su kemijski ekvivalentne. Piperov i kružni dijagram su najčešće korišteni načini prikazivanja koncentracije iona u podzemnim vodama. Piperov dijagram predstavlja kombinaciju dvaju trokuta ili četverokuta. U jednom trokutu se unose vrijednosti ionskog ekvivalenta kationa, a u drugom aniona. Ovaj dijagram je najprikladniji za prikaz rezultata više analiza na istom grafu, što može otkriti grupiranje određenih uzoraka te pokazati različito porijeklo podzemnih voda.



Slika 2. Piperov i kružni dijagram (Kresic, 2007.)

Koncentracije izražene u mg/l se mogu preračunati u meq/l pomoću faktora danih u Tablici 11.

Tablica 11. Koncentracije iona izražene na četiri načina (Kresic, 2007.)

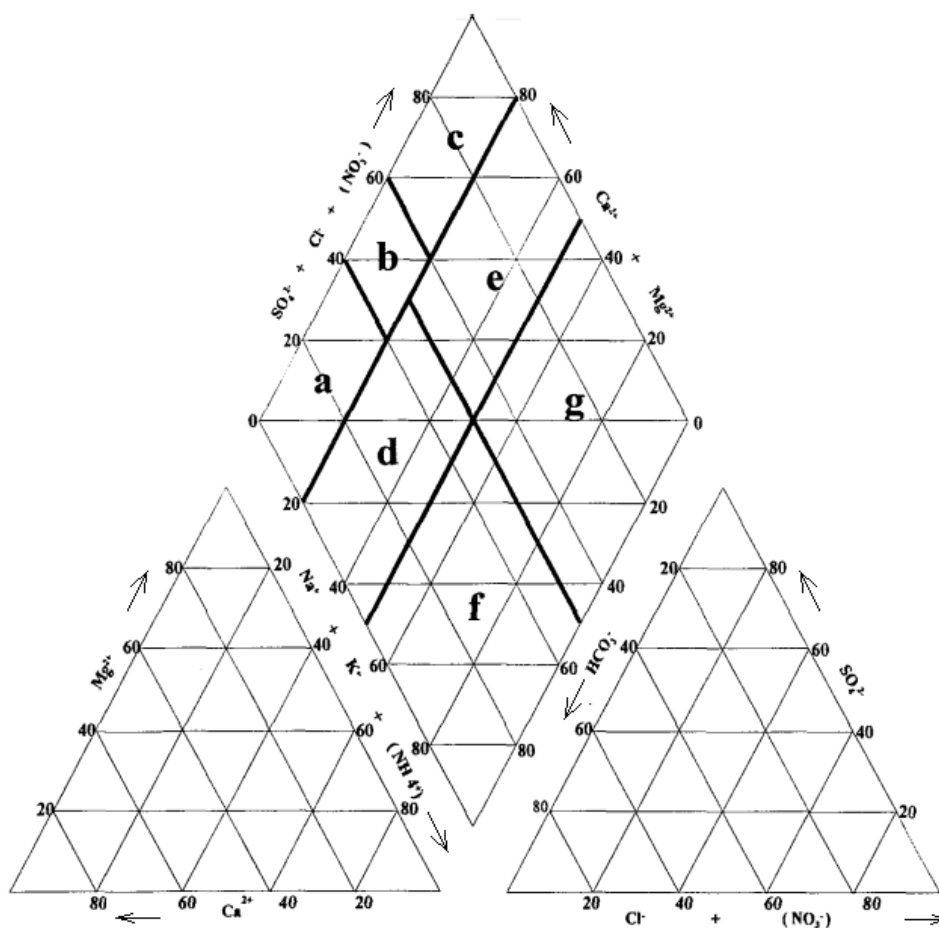
Ion	mg/l ili ppm	meq/l	% meq/l	mM/l
Ca	37	1,85	6,1	0,925
Mg	24	1,97	6,5	0,985
Na i K	611	26,58	87,4	26,58
HCO <sub>3</sub>	429	7,03	23,1	7,03
SO <sub>4</sub>	1010	21,03	69,2	10,52
Cl	82	2,31	7,6	2,31

Kružni dijagrami su prikladni za grafički prikaz individualnih analiza na hidrogeološkim kartama – različite ikone mogu biti prikazane u različitim bojama, a veličina kruga može predstavljati ukupno otopljene krute tvari u uzorku.



Grafički prikaz odnosa između otopljenih iona može poslužiti za bolje razumijevanje sličnosti i razlika među uzorcima, te može poslužiti u klasifikaciji podzemnih voda.

S ciljem usporedbe rezultata dobivenih analizama uzoraka vode, koristi se i Furtak i Langguthov dijagram, što je modifikacija Piperovog dijagrama, na način da se četverokutno područje podijeli na dodatna područja koja karakteriziraju određeni tip voda.



Slika 3. Podjela četverokuta prema Furtaku i Langguthu (Hehrmann, 1998.)

**Tablica 12.** Podjela tipa voda prema Furtaku i Langguthu (Hehrmann, 1998.)

Tip vode	Podtip vode	Područje na dijagramu sa <b>Slike 3</b>
Zemnoalkalna voda	Pretežno hidrogenkarbonatna	a
	Hidrogenkarbonatno-sulfatna	b
	Pretežno sulfatna	c
Zemnoalkalna voda visokog alkaliteta	Pretežno hidrogenkarbonatna	d
	Pretežno sulfatno-kloridna	e
Alkalna voda	Pretežno hidrogenkarbonatna	f
	Pretežno sulfatno-kloridna	g

## 2.8. DOSADAŠNJE SPOZNAJE NA PODRUČJU INDEKSA KAKVOĆE VODE

Indeks kakvoće vode (engl. *Water Quality Index*) daje jedinstvenu vrijednost kakvoće podzemnih i površinskih voda na izvoru, na temelju određenih sustava koji prevode vrijednosti niza parametara karakterističnih i kritičnih za određeno područje te njihovih koncentracija u uzorku, u pojedinačnu vrijednost.

Koncept upotrebe indeksa s ciljem dobivanja jedinstvene vrijednosti nije nov, budući da se dugo vremena već upotrebljava u ekonomiji, kao i u drugim granama znanosti. U znanstvenoj literaturi postoji velik broj objavljenih radova i istraživanja na temu sistematizacije velikog broja pokazatelja dobivenih analizom uzoraka vode s ciljem utvrđivanja kakvoće vode određenog područja.

Iako se značajan razvoj dogodio u proteklih tridesetak godina, sam koncept se u osnovnoj formi pojavio 1848. godine u Njemačkoj, gdje se prisustvo ili odsustvo određenih organizama u vodi koristilo kao indikator pogodnosti upotrebe izvora vode (Horton, 1965.).

Nakon toga mnoge europske zemlje su razvile i primijenile različite sustave klasifikacije voda unutar pojedinih područja u skupine ili klase.

Usljed sve većih ekoloških problema i potrebe pojačane zaštite čovjekovog okoliša, 1965. godine Horton je prvi predložio primjenu jedinstvene bročane vrijednosti ocjene kakvoće vode, tzv. Hortonov indeks, kojim je odabrao deset najviše mjerenih pokazatelja kakvoće vode među kojima su otopljeni kisik, pH, koliformi, specifična vodljivost (približna mjera ukupno otopljenih čvrstih tvari – TDS), alkalitet te kloridi. Indeks je imao vrijednost od 1 do 4, ali nije uključivao toksične kemikalije. Iako se relativno jednostavno izračunao, njegova struktura, ocjena i udio parametara su bili vrlo subjektivni, te su razvijeni drugi manje subjektivni, više osjetljiviji i korisniji indeksi kakvoće vode.

Stručnjaci iz NSF-a (engl. *National Sanitation Foundation*) su 1970. godine objavili rezultate anketiranja 142 stručnjaka o 35 pokazatelja kakvoće vode s ciljem stvaranja jedinstvenog indeksa kakvoće vode  $WQI_{NSF}$ , te su odabrali devet pokazatelja za koje su smatrali da su najvažniji, a njihovi udjeli su korišteni kako bi se odredile vrijednosti. Pokazatelji i njihovi udjeli su prikazani u **Tablici 13**.

**Tablica 13.** Pokazatelji i njihovi udjeli za  $WQI_{NSF}$  (Brown, 1970.)

Parametar	Udio
Otopljeni kisik	0,17
Fekalni koliformi	0,16
pH	0,11
BPK <sub>5</sub>	0,11
Promjena temperature	0,10
Ukupni fosfati	0,10
Nitrati	0,10
Mutnoća	0,08
Otopljene krute tvari	0,07

1971. godine Deininger i Landwehr su predložili indeks koji bi se koristio za vode namjenjene javnoj potrošnji (engl. *Public Water Supply*, PWS). Ovaj indeks je uključivao 11 parametara za površinske vode ( $PWS_{11}$ ) i 13 za podzemne vode ( $PWS_{13}$ ), a njihova

usporedba s  $WQI_{NSF}$  je dana u **Tablici 14**. Korištene su aditivna i geometrijska sredina, a indeksi su izračunati prema sljedećim jednadžbama:

$$PWS = \sum_{i=1}^n W_i I_i \quad (21)$$

$$PWS = \left( \prod_{i=1}^n I_i^{w_i} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (22)$$

**Tablica 14.** Usporedba udjela važnosti pojedinih parametara  $WQI_{NSF}$  i PWS indeksa (Deininger i sur., 1971.)

Parametar	$WQI_{NSF}$	$PWS_{11}$	$PWS_{13}$
Otopljeni kisik	0,17	0,06	0,05
Fekalni koliformi	0,15	0,14	0,12
pH	0,12	0,08	0,07
BPK <sub>5</sub>	0,10	0,09	0,08
Nitrati	0,10	0,10	0,09
Fosfati	0,10		
Temperatura	0,10	0,07	0,06
Mutnoća	0,08	0,09	0,08
Ukupne krute tvari	0,08		
Otopljene krute tvari		0,10	0,08
Fenoli		0,10	0,08
Boja		0,10	0,08
Tvrdoća		0,08	0,07
Fluoridi			0,07
Željezo			0,07
Ukupno	1,00	1,01	1,00

1976. godine je Škotski odjel za razvoj (engl. *Scottish Development Department, SDD*), nakon opsežnih istraživanja kakvoće rijeka u Škotskoj, predložio izmijenjeni izbor pokazatelja, kao i njihov udio u ocjeni indeksa kakvoće, koji su dani u **Tablici 15**.

**Tablica 15.** Pokazatelji i njihovi udjeli prema Škotskom odjelu za razvoj (Scottish Development Department, 1976.)

Pokazatelji	Udio
Otopljeni kisik (%)	0,18
BPK <sub>5</sub>	0,18
Amonijak-N	0,12
<i>E. coli</i>	0,12
pH	0,09
Ukupni oksidabilni N	0,08
Topljivi fosfat-P	0,08
Suspendirane tvari	0,07
Elektrovodljivost	0,06
Temperatura	0,05

Također je umjesto geometrijske jednadžbe predložena modificirana aritmetička jednadžba:

$$WQI = \frac{1}{100} (\sum_i^n q_i w_i) \quad (23)$$

gdje je  $w_i$  – udio  $i$ -tog pokazatelja, a  $q_i$  ocjena od 0 - 100 bodova.

Walski i Parker su 1974. godine predstavili indeks zasnovan na empirijskim podacima o prikladnosti vode za određenu upotrebu, naročito za rekreacijske vode (vode za kupanje i ribolov), a varijable su svrstali u četiri kategorije:

1. parametri koji utječu na vodene organizme (npr. otopljeni kisik, pH i temperatura),
2. parametri koji utječu na ljudsko zdravlje (npr. koliformi),
3. parametri koji utječu na okus i miris,
4. parametri koji utječu na izgled vode (npr. mutnoća, boja i masti).

Vrijednosti su ocjenjene kao savršene, podnošljive, slabo podnošljive i nepodnošljive, a pripisane su im vrijednosti od 1, 0.9, 0.1 i 0.01.

1996. godine Wills i Irvine su primijenili  $WQI_{NSF}$  indeks kakvoće vode na Cazenovia Creek u New Yorku s ciljem utvrđivanja kakvoće vode u pilot projektu gospodarenja vodoopskrbom toga područja. Korišteni parametri i njihovi udjeli, te ocjene koje su koristili su dane u **Tablicama 16. i 17.**

**Tablica 16.** Korišteni parametri i njihovi udjeli prema indeksu kakvoće  $WQI_{NSF}$  (Wills i sur., 1996.)

Parametri	Udjeli
Otopljeni kisik	0,17
Fekalni koliformi	0,15
pH	0,12
BPK <sub>5</sub>	0,10
Nitrati	0,10
Ukupni fosfati	0,10
Promjena temperature	0,10
Mutnoća	0,08
Ukupne krute tvari	0,08

**Tablica 17.** Korištene ocjene kakvoće vode prema indeksu kakvoće  $WQI_{NSF}$  (Wills i sur., 1996.)

Opisna ocjena	Brojčana vrijednost
Vrlo loša	0 – 25
Loša	26 - 50
Srednja	51 – 70
Dobra	71 – 90
Izvrсна	91 – 100

Usprkos očitoj upotrebljivosti, nespecifični indeksi kakvoće vode, kao što je  $WQI_{NSF}$ , se danas rijetko koriste, budući da su mnogi autori predložili kako specifični indeksi daju više informacija o postojećem stanju (Smith, 1989. i Stoner, 1978.).

Tijekom godina mnogi autori su razvili indekse kakvoće podzemnih voda za specifična područja i za određene svrhe. 1998. godine Backman i sur. su objavili istraživanje u kojem predlažu indeks kojim se može ocijeniti i kartirati stupanj kontaminacije podzemnih voda na prostoru jugozapadne Finske i srednje Slovačke.

Kakvoću podzemnih voda oaze Dakhla u zapadnom Egiptu je istraživao Soltan 1999. godine, te je kakvoću vode promatranog područja izrazio preko indeksa kakvoće vode koji je obuhvatio devet pokazatelja.

1999. godine Štambuk-Giljanović je napravila modifikaciju SDD-ovog indeksa kakvoće za površinske i podzemne vode Dalmacije. Koristila je 9 pokazatelja koji su prikazani u **Tablici 18.**

**Tablica 18.** Pokazatelji i udio korišteni za izračun indeksa kakvoće vode u Dalmaciji (Štambuk-Giljanović i sur., 2005.)

Pokazatelj	Udio ( $w_i$ )
Temperatura	0,07
Isparni ostatak	0,07
Koeficijent korozivnosti $K_1$	0,06
Otopljeni kisik (%)	0,16
$BPK_5$	0,12
Utrošak permanganata	0,10
Ukupni dušik	0,14
Ukupni fosfat (izražen na P)	0,12
NVB <i>coli</i> /100 mL	0,16
	$\sum w_i = 1,0$

Nakon određivanja koncentracija pojedinih parametara, rezultati su prevedeni u q-vrijednosti. Za svaki parametar q-vrijednost je pomnožena s faktorom, koji je baziran na važnosti svakog parametra. Indeks kakvoće je dobiven tako što je procjena indeksa kakvoće vode podijeljena s procjenom baziranom na najvišim dopuštenim koncentracijama pojedinih parametara vode prve klase. Zbog specifičnosti geografskog područja, SDD indeks je modificiran na način da nije uzeta vodljivost nego mineralizacija, ukupni oksidabilni dušik je zamijenjen proteinskim dušikom (s obzirom na visoki stupanj korelacije između ta dva parametra), a u obzir nisu uzeti ni pH ni slobodni amonijak jer ne igraju značajnu ulogu u vodama tog geografskog područja (Štambuk-Giljanović i sur., 2005.).

Liou i suradnici su 2002. godine razvili indeks kakvoće vode za Tajvan, koristeći 13 parametara kakvoće vode. Koristeći multivarijantnu analizu, parametre su podijelili u tri skupine, a ukupni indeks se sastojao od geometrijske sredine tri skupine, pomnožene s tri koeficijenta, koji odražavaju stupnjeve kakvoće vode temperature, pH i toksičnosti. Također



su koristili aritmetičku sredinu povezanu s istim skupinama te su razvili novu, mješovitu agregacijsku funkciju kako bi u izračun uzeli sve važne informacije iz skupina podataka.

Saeedi i suradnici su 2009. godine razvili indeks kakvoće podzemnih voda koristeći multivarijantnu analizu uzoraka vode za piće provincije Qazvin u Iranu, s ciljem razvoja alata za monitoring podzemnih voda na većem području. Njihov indeks kakvoće vode je pomogao pri brzom određivanju lokacija s vodom za piće najviše i najniže kakvoće u promatranom području, u odnosu na mineralni sastav. U njihovoj studiji, predloženi indeks kakvoće vode se bazira na udjelu kationa i aniona podzemnih voda promatranog područja, te drugih parametara u trogodišnjem razdoblju:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ , pH i TDS. Nakon toga izračunali su omjer dobivenih koncentracija u odnosu na maksimalno dopuštene te normalizirali vrijednosti svakog parametra. Konačne vrijednosti indeksa svakog izvora su izračunate u odnosu na njihove udjele. Na temelju izračunatih indeksa kakvoće vode, vode su klasificirali u vode visoke kakvoće, zadovoljavajuće kakvoće i niske kakvoće.

Ramakrishnaiah i suradnici su 2009. godine razvili indeks kakvoće podzemnih voda u Tumkur Taluku, u Indiji, pri čemu su koristili 12 sljedećih parametara: pH, ukupnu tvrdoću, kalcij, magnezij, hidrogenkarbonate, kloride, nitrata, sulfata, ukupno otopljene tvari, željezo, mangan i fluoride. Dobiveni rezultati su pokazali kako su indeksi kakvoće vode važni parametri pri procjeni i gospodarenju podzemnim vodama određenog područja, kao i prikladnosti korištenja podzemnih voda za ljudsku upotrebu.

2009. godine su Ramesh i suradnici razvili indeks kakvoće vode za piće za Tamil Nadu, Indija, gdje su koristili drugačiji pristup u odnosu na konvencionalne indekse kakvoće vode. Oni su modificirali kategorizaciju parametara, razvili su podindekse regresijskom statistikom i agregacijskom funkcijom s Min-Max operatorima. Odabrali su 22 parametra te su rezultate usporedili s konvencionalnim metodologijama aritmetičkih i geometrijskih sredina.

2007. godine Hülya je objavio kako je koristio europski univerzalni indeks kakvoće voda pri ocjeni kakvoće vode u rezervoaru Tahtali u Turskoj.

Na prostoru Europske Unije razvijen je univerzalni indeks kakvoće voda (UWQI), koji se temelji na europskoj klasifikacijskoj podjeli, a ocjenjuje prikladnost voda za određene namjene te se nalazi nad nacionalnim standardima. UWQI je razvijen kako bi pružio jednostavniju metodu opisivanja kakvoće površinskih voda koje se koriste za piće. Njegova prednost u odnosu na ostale indekse je ta što ocjenjuje prikladnost vode za određenu namjenu kao voda za piće, u odnosu na vodu za općenitu upotrebu, a također je razvijen proučavanjem standarda koji imaju nadnacionalnu važnost.

Prema europskom zakonodavstvu (Direktiva 75/440/EEC), kakvoća površinskih voda namjenjenih za preradu u vodu za piće se dijeli u tri skupine, ovisno o potrebnim postupcima prerade:

- Skupina 1: jednostavna fizikalna obrada i dezinfekcija (npr. filtracija i dezinfekcija),
- Skupina 2: normalna fizikalna obrada, kemijsko tretiranje i dezinfekcija (npr. predklorinacija, koagulacija, flokulacija, dekantiranje, filtracija, završna klorinacija),
- Skupina 3: intenzivna fizikalna i kemijska obrada, produljena obrada i dezinfekcija (npr. kloriranje do break-pointa, koagulacija, flokulacija, dekantiranje, filtracija, adsorpcija na aktivnom ugljenu, dezinfekcija).

**Tablica 19.** Klasifikacija kakvoće voda pri razvoju UWQI (Hülya, 2007.)

Pokazatelj	Jedinica	Klasa I (izvrsna)	Klasa II (prihvatljiva)	Klasa III (zagađena)	Primjedba
Ukupni koliformi	CFU/100 mL	50	5000	50000	Koristi se za indicaciju prisutnosti potencijalno opasnih bakterija
Kadmij	mg/l	0,003	0,005	0,010	Kemikalije porijeklom iz industrija i domaćinstava
Cijanidi	mg/l	0,010	0,050	0,100	
Živa	mg/l	0,0001	0,0005	0,002	
Selen	mg/l	0,010	0,010	0,020	Prirodno prisutne kemikalije
Arsen	mg/l	0,020	0,050	0,100	
Fluoridi	mg/l	1	1,5	2	
Nitrati-N	mg/l	5	10	20	Kemikalije porijeklom iz poljoprivrednih djelatnosti
pH		6,5-8,5	5,5-6,4 8,6-9	<5,5 >9	Parametri operativnog monitoringa
Otopljeni kisik	mg/l				
BPK <sub>5</sub>	mg/l	<3	<5	<7	Indikator organskog zagađenja
Ukupni fosfor	mg/l	0,02	0,16	0,65	Uključen radi zadovoljavanja ekoloških zahtjeva pojedinih vrsta okoliša

Ova klasifikacija je bazirana na temelju procjene 45 parametara kakvoće vode uključujući fizikalne, kemijske i mikrobiološke parametre. Nakon toga su provedene matematičke operacije kojima su aktualne koncentracije prevedene u pojedinačne indekse kakvoće formulirane za sve parametre.

**Tablica 20.** Važnost ocjene i udjeli odabranih pokazatelja u UWQI (Hülya, 2007.)

Kategorija	Pokazatelj	Ocjena	Udio
Opasnost po zdravlje	Ukupni koliformi	4	0,114
	Kadmij	3	0,086
	Cijanidi	3	0,086
	Živa	3	0,086
	Selen	3	0,086
	Arsen	4	0,113
	Fluoridi	3	0,086
	Nitrati-N	3	0,086
Operativni monitoring	Otopljeni kisik	4	0,114
	pH	1	0,029
Manjak kisika	BPK <sub>5</sub>	2	0,057
	PO <sub>4</sub> -P	2	0,057

Pridruživanje udjela parametrima i naknadna agregacija podindeksa su korišteni kako bi se dobila sveukupna vrijednost indeksa. Agregacijska funkcija je izračunata prema jednadžbi:

$$WQI = \sum_{i=1}^n w_i I_i \quad (24)$$

gdje je:

$w_i$  - udio  $i$ -tog pokazatelja

$I_i$  – podindeks  $i$ -tog pokazatelja.

**Tablica 21.** Matematičke jednadžbe korištene za određivanje UWQI (Hülya, 2007.)

Pokazatelj	Raspon	Funkcija pod-indeksa
BPK <sub>5</sub>	$x < 3$	$y = 100$
	$3 \leq x < 5$	$y = -25x + 175$
	$5 \leq x < 7$	$y = -22,5x + 162,5$
	$x \geq 7$	$y = 0$
Nitrati	$x \leq 5$	$y = 100$
	$5 < x \leq 10$	$y = -10x + 150$
	$10 < x \leq 20$	$y = -4,5x + 95$
	$x > 20$	$y = 0$
Arsen	$x \leq 0,02$	$y = 100$
	$0,02 < x \leq 0,05$	$y = -1666,7x + 133,33$
	$0,05 < x \leq 0,1$	$y = -900x + 95$
	$x > 0,1$	$y = 0$
Otopljeni kisik	$x \geq 8$	$y = 100$
	$8 < x \leq 6$	$y = 25x - 100$
	$6 < x \leq 3$	$y = 15x - 40$
	$x < 3$	$y = 0$
Fluoridi	$x \leq 1$	$y = 100$
	$1 < x \leq 2$	$y = -95x + 194,17$
	$x > 2$	$y = 0$
Ukupni fosfor	$x \leq 0,02$	$y = 100$

	$0,02 < x \leq 0,16$	$y = -357,14x + 107,14$
	$0,16 < x \leq 0,65$	$y = -91,837x + 64,694$
	$x > 0,65$	$y = 0$
Živa	$x \leq 0,0001$	$y = 100$
	$0,0001 < x \leq 0,0005$	$y = -125000x + 112,5$
	$0,0005 < x \leq 0,002$	$y = -30000x + 65$
	$x > 0,002$	$y = 0$
Selen	$x \leq 0,01$	$y = 100$
	$0,01 < x \leq 0,02$	$y = 4500x + 95$
	$x > 0,02$	$y = 0$
Cijanidi	$x \leq 0,01$	$y = 100$
	$0,01 < x \leq 0,05$	$y = -1250x + 112,5$
	$0,05 < x \leq 0,1$	$y = -900x + 95$
	$x > 0,1$	$y = 0$
Kadmij	$x \leq 0,003$	$y = 100$
	$0,003 < x \leq 0,005$	$y = -25000x + 175$
	$0,005 < x \leq 0,010$	$y = -9000x + 95$
	$x > 0,010$	$y = 0$
Ukupni koliformi	$x \leq 50$	$y = 100$
	$50 < x \leq 5000$	$y = -10,857 \ln x + 142,47$
	$5000 < x \leq 50000$	$y = -21,715 \ln x + 284,95$
	$x > 50000$	$y = 0$

pH	$6,5 \leq x \leq 8,5$	$y = 100$
	$5,5 \leq x \leq 6,4$ $8,6 \leq x \leq 9,0$	$y = 50$
	$x < 5,5$ $x > 9,0$	$y = 0$

**Tablica 22.** Klasifikacija vode prema UWQI (Hülya, 2007.)

Ocjena vode	UWQI
Izvrсна	95 – 100
Dobra	75 - 94
Srednja	50 – 74
Zadovoljavajuća	25 – 49
Loša	0 - 24

2011. godine Klarić je objavio doktorski rad u kojem je koristio modificirani indeks kakvoće vode Brčko distrikta Bosne i Hercegovine, a koristio je sljedeće pokazatelje: pH, ukupna tvrdoća (izražena u mg/l CaCO<sub>3</sub>), TDS, koeficijent SAR, hidrogenkarbonate, amonijak, flouride, kloride, sulfate, mangan i željezo. Na temelju izračunatih vrijednosti indeksa kakvoće vode izvršena je kategorizacija prema **Tablici 23**.

**Tablica 23.** Pokazatelji modificiranog indeksa kakvoće vode za Brčko distrikt BiH (Klarić, 2011.)

Parametar	udio	relativni udio
pH	4	0,103
Ukupna tvrdoća	2	0,051
TDS	4	0,103
SAR	2	0,051
Hidrogenkarbonati	3	0,077
Amonijak	5	0,128
Fluoridi	4	0,103
Kloridi	3	0,077
Sulfati	4	0,103
Mangan	4	0,103
Željezo	4	0,103
		$\sum w_i = 1,0$



**Tablica 24.** Kategorizacija vode prema modificiranom indeksu kakvoće vode Brčko distrikta BiH (Klarić, 2011.)

Vrijednost indeksa	Kakvoća vode
< 50	Izvrсна
50 – 100	Dobra
100 – 200	Loša
200 – 300	Vrlo loša
> 300	Neprikladna za piće

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Budući da u znanstvenoj literaturi do danas nema publiciranih podataka o sveobuhvatnoj analizi i kakvoći površinskih i podzemnih voda na području istočne Hrvatske, ciljevi ove doktorske disertacije su:

- analiza pokazatelja kakvoće podzemnih i površinskih voda istočne Hrvatske i njihova usklađenost sa standardima Svjetske zdravstvene organizacije,
- ispitivanje korelacije pojedinih pokazatelja te izrada baze podataka koja će omogućiti pojednostavljenje izračuna indeksa kakvoće vode,
- utvrđivanje razlike između vodoopskrbnih područja vodonosnika rijeke Save, Drave i Dunava te arteških bunara smještenih na različitim lokacijama u navedenom području,
- klasifikacija ispitivanih voda te ocjena kakvoće na temelju izračunatih vrijednosti WQI u četverogodišnjem razdoblju (2010. – 2013.) kod voda Osječko-baranjske županije i trogodišnjem periodu (2011. – 2013.) kod voda Vukovarsko-srijemske županije,
- klasifikacija podzemnih i površinskih voda prema omjeru  $SO_4/Cl_{ekv.}$ ,  $Ca/Mg_{ekv.}$ , koeficijentu korozivnosti  $K_1=(SO_4+Cl)/KT_{ekv.}$  (KT - karbonatna tvrdoća),  $K_2=NKT/KT_{ekv.}$  (NKT – nekarbonatna tvrdoća), SAR, RSC, LSI, RSI i PSI te ukupnoj tvrdoći (Ca + Mg),
- utvrđivanje prikladnosti podzemnih i površinskih voda ispitivane regije za ljudsku uporabu, korištenje u poljoprivredi i industriji na temelju izračunatih vrijednosti indeksa kakvoće vode.

## 3.2. MATERIJALI I METODE

### 3.2.1. Instrumenti i ostali pribor

Za provedbu fizikalno-kemijskih analiza vode su korišteni sljedeći uređaji i mjerna oprema:

- Analitička vaga AB204-S (Mettler Toledo, Švicarska),
- Aparat za ultračistu vodu NIRO-VV-UV-UF (Nirosta, Hrvatska),
- Atomski apsorpcijski spektrofotometar 1100 (Perkin Elmer, SAD),
- Atomski apsorpcioni spektrofotometar Aanalyst, 800, FL (Perkin Elmer, SAD),
- COD jedinica za razaranje uzoraka CSB 12-E/TRS 200P (Behr, Njemačka),
- FT-IR spektrofotometar, SPECTRUM BX II FT-IR (Perkin Elmer, SAD),
- Grijača ploča HT22,GR43 (Harry Gestigkeit, Njemačka),
- Hladnjak 650 GKV (LTH, Slovenija),
- Hladnjak Končar Ardo H355 (Končar, Hrvatska),
- Inkubator TERMO UNO ST-05 (Instrumentaria, Hrvatska),
- Inkubator WPL-300R (KW Apparacchi Scientifici, Italija),
- Ionski kromatograf, DC ICS 3000, AS40 automated sampler (Dionex, SAD),
- Konduktometar SevenEasy S-30 (Mettler Toledo, Švicarska),
- Laboratorijska peč LP008 (Inko, Hrvatska),
- Merck SQ118 (Merck, Njemačka),
- pH metar, SevenEasy S-20k (Mettler Toledo, Švicarska),
- Spectroquant NOVA 60 + Spectroquant TR 620 (Merck, Njemačka),
- Suhi sterilizator Binder ED 400 (Binder, Njemačka),
- Sušionik FN500 (Nüve, Turska),
- Termostat ZTO-3 LAB (Grelec, Slovenija),
- TOC 5000A (Shimadzu, Japan),
- Turbidimetar WTW Turb 355 IR (WTW, Njemačka),
- Turbidimetar WTW Turb 350 (WTW, Njemačka),
- UV-visible Spektrofotometar, CARY 50 Probe, Cary Flatron 775FT (Varian, SAD).

### 3.2.2. Kemikalije i otopine

Za pripremu svih otopina korištena je demineralizirana voda otpornosti vode od 18,2 MΩ cm (25°C) dobivena korištenjem Nirosta-VV-UV-UF sustava za pročišćavanje (Nirosta, Hrvatska).

Sve kemikalije korištene tijekom analiza pokazatelja koji su određeni u ovome doktorskom radu bile su najvišeg stupnja čistoće, koji je bio dostupan na tržištu, a korištene su bez daljnjeg pročišćavanja. Tijekom određivanja fizikalnih, fizikalno-kemijskih i mikrobioloških svojstava vode korištene su sljedeće kemikalije:

- Ammonium test (Merck, Njemačka),
- Amonijak p.a., 25% (Kemika, Hrvatska),
- Chloride test (Merck, Njemačka),
- Dionex sodium bicarbonate concentrate, NaHCO<sub>3</sub> 0,5M (Dionex, SAD),
- Dionex sodium carbonate concentrate, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5M (Dionex, SAD),
- Flouride test (Merck, Njemačka),
- Kalij-pemanganat, KMnO<sub>4</sub>, titrival 0,02 mol/l (Kemika, Hrvatska),
- Kloridna kiselina HCl, titrival 0,1 mol/l (Kemika, Hrvatska),
- Kompleksal III (Etilendiamintetraoctena kiselina dinatrijeva sol-dihidrat), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub> x 2H<sub>2</sub>O titrival 0,1 mol/l, (Kemika, Hrvatska),
- Mangan(II)-sulfat-monohidrat, p.a., MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Kemika, Hrvatska),
- Methanesulfonic acid, puriss., CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (Sigma-Aldrich, Švicarska),
- Metil-oranž, indikator (Kemika, Hrvatska),
- Natrij-azid, puriss., NaN<sub>3</sub> (Kemika, Hrvatska),
- Natrij-tiosulfat, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titrival 0,1 mol/l (Kemika, Hrvatska),
- Nitrate test (Merck, Njemačka),
- Nitrate test (Merck, Njemačka),
- Nitratna kiselina 65%, suprapur (Merck, Njemačka),
- Oksalna kiselina, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, titrival 0,05 mol/l (Kemika, Hrvatska),
- Phosphate cell-test (Merck, Njemačka),
- Sodium bicarbonate concentrate, NaHCO<sub>3</sub> 0,5M (Thermo scientific, SAD),
- Sodium carbonate concentrate, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5M (Thermo scientific, SAD),
- Sulfatna kiselina 96%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Carlo Erba, Italija),
- Sulfatna kiselina 96%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Kemika, Hrvatska),
- Sulfate test (Merck, Njemačka),
- Škrob, topljiv, p.a. i indikator (Kemika, Hrvatska).

Od standardnih otopina korišteno je:

- Arsen ICP standard, 1000 mg/l (Merck, Njemačka),
- Mangan ICP standard, 1000 mg/l (Merck, Njemačka),
- Multielement standard solution CaPurAn (CPA Chem, Bugarska),
- Otopina KCl, 1.41 mS/cm (Merck, Njemačka),
- Standardne otopine pufera, pH 7.00, 4.01, 10.01 (Mettler-Toledo, Švicarska),
- Standardi amonija i kalcija za IC, 1000 ± 5 mg/l (Sigma-Aldrich, Švicarska),
- Standardi za mutnoću 0,02, 10, 100, 1000 NTU (WTW, Njemačka),
- Standardi nitrita, nitrata, fluorida, kalija, natrija, magnezija, fosfata, klorida i sulfata za IC, 1000 ± 4 mg/l (Sigma-Aldrich, Švicarska),
- Željezo ICP standard, 1000 mg/l (Merck, Njemačka).

Od selektivnih hranjivih podloga u ovom su radu korištene:

- TTC (Biolife, Italija),
- TSA (Merck, Njemačka),
- MacConkey broth (Merck, Njemačka),
- Brilliant green (Merck, Njemačka),
- REC 2 (Biorad, Francuska).

Plinovi koji su korišteni tijekom analiza su najvišeg stupnja čistoće i to: helij (> 99,999 % He 5), argon (> 99,999 % Ar), te sintetski zrak (Messer Group, Njemačka).

### 3.2.3. Uzorci voda i uzorkovanje

U ovom radu provedena su eksperimentalna mjerenja 25 fizikalnih, kemijskih i bakterioloških pokazatelja uzoraka podzemnih i površinskih voda istočne Hrvatske kroz 4 godine, a daljnjih 18 parametara je određeno odgovarajućim matematičkim metodama. Uzorci su prikupljeni na crpilištima koja se nalaze na 42 lokacije u dvije županije istočne Hrvatske, Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj. Neke lokacije se sastoje od više bunara koji su geografski vrlo blizu, ali se nalaze na različitim dubinama, a nisu ni uvijek u funkciji. Od 42 crpilišta, 3 pripadaju gradskim vodovodima (prerada više od 1.000.000 m<sup>3</sup>/godinu), dok su ostalo lokalni vodovodi. 2 crpilišta koriste površinske zahvate pripadajućih rijeka, a to su Belišće (Drava) i Vukovar (Dunav).

Točan geografski položaj je dan u vidu geografskih koordinata u **Prilozima I-2 i I-3** te je prikazan na **Slici 4**.

**Tablica 25.** Pregled uzorkovanja podzemnih voda istočne Hrvatske tijekom četiri godine (2010.-2013.)

Vodoopskrbni sustav	Broj bunara	Godišnji broj uzoraka	Broj godina	Ukupan broj uzoraka
Lokalni vodovod	39	4	4	624
Gradski vodovod	3	4	4	48
Ukupno				672

**Tablica 26.** Pregled uzorkovanja površinskih voda istočne Hrvatske tijekom četiri godine (2010.-2013.)

Rijeka	Broj lokacija	Godišnji broj uzoraka	Broj godina	Ukupan broj uzoraka
Drava (Belišće)	1	4	4	16
Dunav (Vukovar)	1	4	3	12
Ukupno				28



**Slika 4.** Lokacije uzorkovanja podzemnih i površinskih voda županija istočne Hrvatske

### 3.2.4. Uzimanje uzoraka voda i njihovo čuvanje

Uzimanje uzoraka tijekom promatranog razdoblja obavljeno je na isti način i to prema normama HRN EN ISO 5667: 2-11 i HRN EN ISO 19458. Za fizikalno-kemijske analize su korištene prethodno oprane staklene boce. Za analizu metala su korištene staklene ili plastične boce sa zatvaračem na navoj od 500 - 1000 mL, koje su prethodno pravilno pripremljene. Za mikrobiološke analize se koriste prethodno sterilizirane boce.

Boce su punjene na slavini ili izvodnom crijevu, koje je sterilizirano alkoholom i plamenom, uz naknadno ispuštanje kroz nekoliko minuta. Nakon toga su boce napunjene do vrha (bez zraka), čuvane pri temperaturi  $<24\text{ }^{\circ}\text{C}$  (za mikrobiološke parametre čuvane su u prijenosnom hladnjaku) i dostavljene u laboratorij u roku od 6 sati, nakon čega je započeta analiza. Za otopljeni kisik i biokemijsku potrošnju kisika se koriste boce po Winkleru, uz fiksiranje otopinama  $\text{MnSO}_4$  i  $\text{NaN}_3$ .



#### Priprema boca

Boce za uzorke fizikalno-kemijskih parametara su oprane otopinom kromne kiseline i obilno isprane vodovodnom vodom te demineraliziranom vodom. Boce za uzorke metala i nemetala su nakon pranja potopljene u  $\geq 10\%$  nitratnu kiselinu, te isprane demineraliziranom vodom. Boce za mikrobiološke parametre su oprane vrućom otopinom detergenta, temeljno isprane vrućom tekućom vodom, demineraliziranom vodom, osušene, te sterilizirane u suhom sterilizatoru.

### 3.3. ANALITIČKE METODE

#### 3.3.1. Pokazatelji kakvoće vode

##### 3.3.1.1. Mjerenje temperature

Mjerenje temperature površinskih i podzemnih voda provedeno je umjerenim živinim termometrom za temperaturno područje  $-5$  do  $+30^{\circ}\text{C}$  s podjelom od  $0,1^{\circ}\text{C}$  ili umjerenim digitalnim termometrima (Kuleš i sur., 2000., AWWA 1998.).

##### 3.3.1.2. Određivanje pH vrijednosti

Budući da je pH mjera aktiviteta vodikovih iona u otopini, određivanje pH vrijednosti površinskih i podzemnih voda provedeno je prema HRN EN ISO 10523:2012. Koncentracija vodikovih iona određena je potenciometrijskim mjerenjem uzorka laboratorijskim pH metrom SevenEasy S-20k koji koristi kombiniranu elektrodu Mettler-Toledo InLab412SG sastavljenu od mjernog i referentnog dijela, te integriranog senzora za mjerenje temperature, uz temperaturnu kompenzaciju (Mettler-Toledo, Švicarska). Prije početka mjerenja izrađena je kalibracijska krivulja u tri točke ( $\text{pH} = 4,01; 7,00; 10,01$ ) upotrebom certificiranih standardnih puferskih otopina (Mettler-Toledo, Švicarska) pri referentnoj temperaturi od  $25^{\circ}\text{C}$  (AWWA, 1998., HRN EN ISO 10523:2012).

##### 3.3.1.3. Određivanje vodljivosti

Određivanje vodljivosti, recipročne vrijednosti otpora mjerene pod određenim uvjetima između nasuprotnih stranica jedinične kocke utvrđenih dimenzija u vodenoj otopini ispitivanih uzoraka, provedeno je prema HRN EN 27888:2008. Korišten je konduktometar Mettler-Toledo SevenEasy S30 s temperaturnom kompenzacijom. Uređaj je kalibriran korištenjem standardne certificirane otopine od  $1413\ \mu\text{S}/\text{cm}$  (Mettler-Toledo, Švicarska), pri

referentnoj temperaturi od 25°C. Dobivene vrijednosti vodljivosti izražene su u  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (AWWA, 1998., HRN EN 27888:2008.).

#### 3.3.1.4. Određivanje mutnoće

Mutnoća je smanjenje prozirnosti tekućine uzrokovano prisutnošću neotopljenih tvari. Određivanje mutnoće ispitivanih uzoraka provedeno je prema HRN EN ISO 7027:2011, upotrebom turbidimetra TURB 355 IR (WTW, Njemačka). Princip rada uređaja je nefelometrijsko određivanje mutnoće, pri čemu se mjeri intenzitet elastično raspršenog zračenja na koloidnim česticama pod kutem od 90° u odnosu na smjer ulazne zrake. Prije početka mjerenja uređaj je kalibriran u tri točke standardnim certificiranim otopinama od 0,02, 10 i 1000 NTU (WTW, Njemačka). Rezultat se izražava u nefelometrijskim jedinicama mutnoće (NTU, engl. *Nephelometric Turbidity Units*) (HRN EN ISO 7027:2001).

#### 3.3.1.5. Određivanje isparnog ostatka i mineralizacije

Količina isparnog ostatka je određena prema SM 2540 B (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998.). Mineralizacija je izračunata računskim putem, dijeljenjem vrijednosti isparnog ostatka s faktorom 26,5 uz izražavanje u mg/l (Štambuk-Giljanović, 1994.).

#### 3.3.1.6. Određivanje otopljenog kisika

Otopljeni kisik je određen modificiranom titrimetrijskom metodom, koja je modifikacija Winklerove metode, Alsterbergove (azidne), Rideal-Stewartove (permanganatne) modifikacije i Pomeroy-Kirschman-Alsterbergove modifikacije te se može koristiti u prisustvu velikog broja tvari koje inače interferiraju. Ova metoda uključuje titraciju poznatog volumena vode u kiseloj sredini natrijevim-tiosulfatom (Škunca-Milovanović i sur., 1990.).

#### 3.3.1.7. Određivanje utroška kalijeva permanganata ( $\text{KMnO}_4$ )

Budući da voda koja sadrži organske tvari različitog porijekla troši određenu količinu  $\text{KMnO}_4$  za njihovu oksidaciju, potrošnja kalijeva permanganata se može uzeti kao indirektni pokazatelj sadržaja organskih tvari u vodi. Zagrijavanjem otopine  $\text{KMnO}_4$  u kiselom mediju dolazi do oksidacije organskih tvari, te se troši određena količina permanganata, ovisno o prisutnoj količini organske tvari u uzorku, ali i o njihovoj kemijskoj strukturi. Budući da se kalijev permanganat reducira i u prisutnosti nekih drugih tvari u uzorku, ovaj pokazatelj se

može samo uvjetno uzeti kao mjerilo sadržaja organske tvari u vodi. Rezultat se izražava u mg/l utrošenog  $\text{KMnO}_4$  (Kuleš i sur., 2000.; Škunca-Milovanović i sur., 1990.; HRN EN ISO 8467:2001.).

#### 3.3.1.8. Određivanje ukupne tvrdoće

Ukupna tvrdoća (UT), mjera mg/l otopljenog kalcija i magnezija u vodi, određena je računski iz koncentracija kalcija i magnezija svakog pojedinog uzorka prema SM 2340 B (AWWA, 1998.).

$$UT \text{ (mg CaCO}_3\text{)} = 2,497 \left( Ca, \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) + 4,118 \left( Mg, \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \quad (25)$$

#### 3.3.1.9. Određivanje karbonatne tvrdoće

Karbonatna tvrdoća (KT) je mjera alkaliteta vode, a uzrokovana je prisutnošću karbonatnih i hidrogenkarbonatnih aniona. Određena je Warth-Pfeifferovom metodom, koja obuhvaća titraciju 100 mL uzorka s 0,1M HCl uz indikator metiloranž. Karbonatna tvrdoća se izračunava preko formule

$$KT = V \times 2,8 \times 17,85 \quad (26)$$

gdje je  $V$  volumen 0,1M HCl upotrebljen za titraciju uzorka, a rezultati su izraženi u mg/l  $\text{CaCO}_3$  (AWWA, 1998.).

#### 3.3.1.10. Određivanje nekarbonatne tvrdoće

Nekarbonatna tvrdoća (NT) je parametar koji se definira kao tvrdoća koju ne stvaraju karbonati, nego uglavnom sulfati, a određena je računski iz razlike ukupne i karbonatne tvrdoće:

$$NT = UT - KT \quad (27)$$

a izračunate vrijednosti su dane u mg/l  $\text{CaCO}_3$  (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998.).

3.3.1.11. Određivanje biokemijske potrošnje kisika nakon pet dana (BPK<sub>5</sub>)

Budući da je biokemijska potrošnja kisika nakon pet dana mjera organskog onečišćenja vode, određena je metodom razrjeđivanja i naciepljivanja. Ovom metodom se određuje masena koncentracija kisika koja se potroši nakon inkubacije uzorka u trajanju od pet dana pri temperaturi od  $20 \pm 1$  °C. Iz razlike koncentracije otopljenog kisika (koja je određena titracijom nakon uzorkovanja) i koncentracije otopljenog kisika nakon pet dana je izračunata vrijednost biokemijske potrošnje kisika, izražena u mg O<sub>2</sub>/l, koja predstavlja količinu kisika utrošenu za biokemijsku razgradnju tvari u uzorku vode (HRN EN 1899-1:2004; Carpenter, 1966.).

## 3.3.1.12. Određivanje alkaliteta

Alkalitet vode predstavlja njezinu kvantitativnu sposobnost reakcije s jakim kiselinama pri određenoj pH vrijednosti sredine. Budući da je prvenstveno funkcija sadržaja karbonata, bikarbonata i hidroksida, alkalitet se može promatrati kao pokazatelj koncentracija ovih tvari. Određivanje alkaliteta provedeno je prema normi HRN EN ISO 9963-1:1998, kojom se opisuje titracijska neutralizacija s kiselinom uz indikator fenolftalein i metil-oranž (HRN EN ISO 9963-1:1998) te izražavanje u mg/l.

**Tablica 27.** Odnos pojedinih vrsta alkaliteta

Rezultat testa (titracije)	Alkalitet hidroksida (OH)	Alkalitet karbonata (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	Alkalitet bikarbonata (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
$p = 0$	0	0	m
$p = m$	m tj. p	0	0
$p = \frac{1}{2} m$	0	$m = 2p$	0
$p < \frac{1}{2} m$	0	2p	$m - 2p$
$p > \frac{1}{2} m$	$2p - m$	$2(m - p)$	0

## 3.3.1.13. Određivanje ukupno otopljenih tvari (TDS)

Ukupno otopljene tvari čine sumu mobilnih iona, uključujući mineralne tvari, soli ili metale koji su otopljeni u vodi, izraženi u mg/l. Ovaj parametar je direktno povezan s

čistoćom promatranog uzorka vode, a kod ispitivanih uzoraka je određen upotrebom laboratorijskog mikroprocesorskog konduktometra Mettler-Toledo SevenEasy S30.

#### 3.3.1.14. Određivanje hidrogenkarbonata

Hidrogenkarbonatni i karbonatni ioni u reakciji s kalcijevim ili magnezijevim ionima mogu dovesti do stvaranja taloga. Koncentracija hidrogenkarbonata u ispitivanim uzorcima određena je neutralizacijskom titracijom s 0,1M otopinom HCl uz indikator metil-oranž (AWWA, 1998.). Koncentracija hidrogenkarbonata se izražava u mg/l.

#### 3.3.1.15. Određivanje aniona i kationa metodom ionske kromatografije

Analiza aniona (fluoridi, kloridi, nitrati, nitriti, fosfati i sulfati) te kationa (natrij, kalij, kalcij, magnezij i amonijak) ispitivanih voda je obavljena ionskom kromatografijom (engl. *Ion Chromatography – IC*), primjenom metoda HRN EN ISO 10304-1:2009/ispr.1:2012 (za anione), te HRN EN ISO 14911:2001 (za katione). Korišten je uređaj ICS-3000 (Dionex, SAD). Uređaj se sastoji od DP dual-pump gradijent pumpi, EG eluent generatora, DC modula u kojem se nalaze injektorski ventil s petljom kroz koju prolazi uzorak, predkoloni, koloni, supresora i konduktometrijskih detektora te AS 40 autoinjektora. Karakteristike uređaja su prikazane u **Tablici 28**. Nakon analize podaci su prikupljeni i obrađeni na računalnom sustavu s instaliranim softwareom Chromeleon Chromatography Workstation, verzija 6.8.

Detekcija analita ionskom kromatografijom je bazirana na sljedećem principu: analit se injektira u mobilnu fazu (eluens), prolazi kroz kolonu punjenu polimerom (stacionarna faza), nakon čega se spojevi u analitu raspodijele između ove dvije faze te se različitim silama vežu za stacionarnu fazu. Prilikom svog prolaza različiti analiti se gibaju kroz kolonu različitim brzinama, čime je omogućena detekcija na izlazu iz kolone. Detekcija iona se provodi konduktometrijski, prilikom čega se mjeri signal (vodljivost iona), koji se pojavljuje kao pik na kromatogramu. Korišteni sustav se sastoji i od supresora koji elektrokemijski reducira pozadinsku vodljivost mobilne faze te time povećava vodljivost traženih analita.

Prije analize uzoraka napravljene su kalibracijske krivulje pomoću standardnih otopina poznatih koncentracija za svaki traženi analit. Za svaku ionsku vrstu pripremljeno je sedam standardnih otopina različitih koncentracija, koje pokrivaju radno područje u kojem se očekuju dobivene vrijednosti. Nakon izrade standardnih krivulja, svaki analizirani uzorak se može usporediti s baždarnom krivuljom (bila ona linerna ili parabolna), te se iz površine ispod grafa, pomoću računala, može dobiti koncentracija svakog analita u uzorku. Tipični kromatogrami aniona i kationa prikazani su u **Prilozima I-4 i I-5**.

**Tablica 28.** Karakteristike sustava za ionsku kromatografiju ICS 3000 (Dionex, SAD)

	Anioni	Kationi
Separacijska kolona	Dionex Ionpac AS19 (4x250mm)	Dionex Ionpac CS16 (5x250mm)
Predkolona	Dionex Ionpac AG19 (4x50mm)	Dionex Ionpac CG16 (5x50mm)
Supresor	ASRS 300 4mm	CSRS 300 4mm 88mA
Mobilna faza	KOH	Metansulfonska kiselina
Protok mobilne faze	1 mL/min	1 mL/min
Petlja	50 $\mu$ L	100 $\mu$ L
Tlak u sustavu	2300 psi	1600 psi
Elektrovodljivost bazne linije	0,3 $\mu$ S	0,5 $\mu$ S
Vrijeme analize	40 minuta	40 minuta

**Tablica 29.** Osnovni pokazatelji korištenog sustava za određivanja aniona i kationa ionskom kromatografijom

Analit	Rt (min)	Kalibracijska jednadžba	R <sup>2</sup>	LOD mg/l	LOQ mg/l	Točnost % (n=10)	Intermedijarna preciznost % (n=10)
Kloridi	16,0	$y=0,7875x+0,1322$	1	1,3	3,9	102,40	3,64
Nitriti	17,5	$y=0,4599x-0,0037$	0,9997	0,011	0,033	98,81	6,21
Nitrati	20,0	$y=0,4349x-0,2182$	0,9999	1,02	3,1	101,21	3,44

Sulfati	22,2	$y=0,542x+0,3262$	0,9999	1,47	4,5	100,59	3,44
Fosfati	26,5	$y=0,8036x+0,0004$	0,9998	0,0088	0,027	94,73	3,98
Natrij	8,15	$y=0,2974x-0,0728$	1	0,887	2,7	108,94	3,74
Amonij	10,1	$y=0,34x+0,005$	0,9988	0,032	0,098	90,71	7,50
Kalij	15,1	$y=0,1907x-0,00008$	0,9997	0,172	0,52	101,84	2,83
Magnezij	18,6	$y=0,451x+0,0777$	0,9999	0,312	0,94	107,56	6,57
Kalcij	26,3	$y=0,3274x-0,1359$	0,9997	0,399	1,2	104,66	5,09
Fluoridi	7,60			0,0157	0,047		

Prilikom određivanja analita metodom ionske kromatografije korištena je demineralizirana voda otpornosti 18,2 MΩ cm (25°C) dobivena korištenjem Nirosta-VV-UV-UF sustava za pročišćavanje (Nirosta, Hrvatska), a korišteni su certificirani standardi najviše čistoće. Iz mobilnih faza su prije korištenja uklonjeni plinovi obradom na ultrasoničnoj kupelji kroz desetak minuta (HRN EN ISO 10304-1:2009./Ispr.1:2012.; HRN EN ISO 14911:2001.; Weiss, 2004.; Haddan i Jackson, 1990.; Lopez-Ruiz, 2000.; Jackson, 2001.; Miskaki i suradnici, 2007.).

### 3.3.1.16. Određivanje željeza, mangana i arsena

Određivanje željeza, mangana i arsena u ispitivanim uzorcima provedeno je prema normiranim metodama DIN 38406-32 (za željezo), DIN 38406-33 (za mangan) i HRN EN ISO 15586 (za arsen). Ovi analiti su određeni analizom pomoću uređaja Aanalist 800 uz korištenje WinLab Softwarea, verzija 3.2. (Perkin Elmer, SAD). Rezultati su izraženi u µg/l.

Prilikom mjerenja koncentracije određenog elementa u uzorku pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS), potrebno je uzorak prevesti u pogodno stanje nebulazirenjem, tj. raspršenjem u plamen, gdje će se uzorak vaporizirati i atomizirati. Određivanje željeza i mangana provedeno je plamenom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (FAAS), gdje se u plamenu zraka/acetilena ispari otapalo i uzorak razgradi na sastavne atome. Kada svjetlost sa šuplje katodne lampe (koja se odabire ovisno o elementu koji se određuje) prolazi kroz paru atoma, oni atomi koji se određuju absorbiraju svjetlost s lampe, što je mjeri detektorom, i koristi za izračunavanje koncentracije elementa u uzorku. Iako je ova metoda jednostavna, brza i s malo interferencija, neki atomi se ne mogu odrediti zbog nedovoljne temperature za razlaganje spojeva određenih elemenata. Tako je arsen određen grafitnom tehnikom atomske apsorpcione spektrometrije, gdje se koristi električno grijana grafitna cijev, koja se zagrijava na temperature do 3000°C.

Budući da se određivanje željeza, mangana i arsena provodi u tekućim uzorcima, nije potrebna nikakva posebna priprema uzoraka (Pare i sur., 1997.; Nollet, 2007., Michon i sur., 2007.; Walsh, 1955.; Akter, 2005.).

U **Tablici 30** prikazani su osnovni pokazatelji određivanja koncentracije željeza, mangana i arsena metodama atomske apsorpcione spektrometrije.

**Tablica 30.** Osnovni pokazatelji određivanja koncentracije željeza, mangana i arsena metodama atomske apsorpcione spektrometrije

	As	Fe	Mn
Metoda određivanja	GFAAS	FAAS	FAAS
Valna duljina $\lambda$ (nm)	193,7	248,2	279,5
Otvor pukotine monokromatora (nm)	0,7	0,2	0,2
Lampa (mA)	380	30	30
Tip plamena	Zrak/Argon	Zrak/Acetylen	Zrak/Acetylen
Način mjerenja	Srednje vrijeme (5s)	Srednje vrijeme (5s)	Srednje vrijeme (5s)
Područje rada (mg/l)	0,001 – 0,1	0,15 – 5,0	0,005 - 1,5



Jednadžba pravca	$y = 0,0037x + 0,0034$	$y = 0,0319x + 0,0011$	$y = 0,0837x + 0,0002$
Koeficijent korelacije	0,999	0,9998	0,9999
LOD* (mg/l) (n = 10)	0,0003	0,013	0,003
LOQ* (mg/l)	0,001	0,040	0,010
Ponovljivost mjerjenja** (%) (n = 10)	1,942	1,96	0,29

Legenda: GFAAS – grafitna plamena atomska adsorpciona spektrometrija

FAAS – plamena atomska adsorpciona spektrometrija

\*Granice detekcije i kvantifikacije su određene mjerenjem veličine šuma slijepe probe na baznoj liniji deset puta, te je izračunata ukupna srednja vrijednost i standardna devijacija. Trostruka vrijednost standardne devijacije uzeta je kao detekcijska granica, a deseterostruka vrijednost standardne devijacije kao granica kvantifikacije

\*\*Izraženo kao RSD % 10 mjerjenja uzorka vode

#### 3.3.1.17. Određivanje broja kolonija ukupnih koliformnih bakterija

Određivanje broja ukupnih koliformnih bakterija (*Escherichia coli* i *Enterobacter aerogenes*) provedeno je membranskom filtracijom prema normi HRN EN 9308-1:2000/ispr.1:2008 na selektivnoj hranjivoj podlozi *Rapid E. Coli* (Bio-Rad, SAD). U sterilnim uvjetima, na uređaju za membransku filtraciju, upotrebom vakuum pumpe profiltrirano je 100 mL uzorka kroz filter–papir veličine pora 0,45 µm. Zatim je filter–papir prenesen u sterilnu Petrijevu zdjelicu sa selektivnom podlogom, te termostatiran 24 sata u inkubatoru WLP 300R (KW Italia) pri 37°C. Pomoću brojača kolonija izbrojane su plavo-zelene i ljubičaste kolonije, a njihov broj se izražava kao broj kolonija u 100 ml vode.

#### 3.3.1.18. Određivanje broja kolonija fekalnih koliformnih bakterija

Određivanje broja fekalnih koliformnih bakterija (*Escherichia coli*) provedeno je membranskom filtracijom prema normi HRN EN 9308-1:2000/ispr.1:2008. na selektivnoj hranjivoj podlozi *Rapid E. Coli* (Bio-Rad, SAD). U sterilnim uvjetima, na uređaju za membransku filtraciju, pomoću vakuum pumpe profiltrirano je 100 mL uzorka kroz filter–papir veličine pora 0,45 µm. Filter–papir je prenesen u sterilnu Petrijevu zdjelicu sa selektivnom

podlogom, zatim termostatiran 24 sata u inkubatoru Sutjeska (Beograd) pri 44°C. Upotrebom brojača kolonija izbrojane su plavo-zelene i ljubičaste kolonije, a njihov broj se izražava kao broj kolonija u 100 ml vode.

### 3.3.2. Koeficijenti kakvoće vode

#### 3.3.2.1. Određivanje omjera Ca/Mg<sub>EKV</sub>

Omjer Ca/Mg<sub>EKV</sub>, se koristi prilikom praćenja udjela kalcija u vodi, a određen je računski, uporabom vrijednosti koncentracija kalcija i magnezija dobivenih metodom ionske kromatografije (Štambuk–Giljanović i sur. 2005.).

#### 3.3.2.2. Određivanje omjera SO<sub>4</sub>/Cl<sub>EKV</sub>

Omjer SO<sub>4</sub>/Cl<sub>EKV</sub>, upućuje na podrijetlo slanoće vode, a određen je računski, uporabom vrijednosti koncentracija kalcija i magnezija dobivenih metodom ionske kromatografije (Štambuk–Giljanović i sur. 2005.).

#### 3.3.2.3. Određivanje koeficijenata koroziivnosti K<sub>1</sub> i K<sub>2</sub>

Koeficijenti koroziivnosti vode K<sub>1</sub> i K<sub>2</sub> su izračunati prema Larsonu i Skoldu preko formula:

$$K_1 = \frac{Cl^- + SO_4^{2-}}{KT} \text{ ekv.} \quad (28)$$

$$K_2 = \frac{[NKT]}{[KT]} \text{ ekv.} \quad (29)$$

$$K_1 = K_2 \quad (30)$$

pri čemu su vrijednosti dane u mekv/l (Štambuk–Giljanović, 1994.; Imran i sur., 2005.).

Nadalje, prilikom određivanja ovog koeficijenta, slijedeće relacije moraju biti zadovoljene:

$$UT = Ca^{2+} + Mg^{2+} \quad (31)$$

$$UT = KT + NKT \quad (32)$$

$$\sum \text{kationi} = \sum \text{anioni}$$

$$HCO_3^- + SO_4^{2-} + SiO_3^- + NO_3^- = Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+ \quad (33)$$

pri čemu je ukupna tvrdoća (UT) izražena u mekv/l, KT – karbonatna tvrdoća i NKT – nekarbonatna tvrdoća.

#### 3.3.2.4. Određivanje koeficijenta adsorpcije natrija (SAR)

Najpouzdaniji način praćenja utjecaja iona natrija na okoliš je preko koeficijenta adsorpcije natrija (SAR), što je jedan od pokazatelja prikladnosti vode za navodnjavanje. Ovaj koeficijent je izračunat za sve podzemne i površinske vode prema jednadžbi 1, i izražen u miliekvivalentima po litri (mekv/l).

#### 3.3.2.5. Određivanje ostatka natrijevog karbonata (RSC)

Ostatak natrijevog karbonata (RSC) je mjera prisutnosti viška karbonatnih i bikarbonatnih iona u odnosu na udio kalcijevih i magnezijevih iona, izraženih u miliekvivalentima po litri (mekv/l), a izračunat je prema jednadžbi 2.

#### 3.3.2.6. Određivanje Langelierovog indeksa zasićenja (LSI)

Langelierov indeks zasićenja (LSI), tj. stupanj zasićenja vode u odnosu na kalcijev karbonat, pri kojem dolazi do taloženja ili otapanja, dobiven je računskim pomoću jednadžbi 9-14.

#### 3.3.2.7. Određivanje Ryznarovog indeksa stabilnosti (RSI)

Ryznarov indeks stabilnosti (RSI) je empirijska metoda kojom se predviđa sklonost vode taloženju  $\text{CaCO}_3$ , a izračunat je prema jednadžbi 15.

#### 3.3.2.8. Određivanje Puckoriusovog indeksa stabilnosti (PSI)

Za razliku od drugih indeksa, Puckoriusov indeks stabilnosti (PSI) uzima u obzir i puferski kapacitet vode te maksimalnu količinu taloga koji može nastati u vodi pri ravnotežnom stanju, a izračunat je prema jednadžbama 16-18.

### 3.3.3. Indeksi kakvoće vode

Prilikom ocjene kakvoće podzemnih i površinskih voda istočne Hrvatske, korišteno je pet indeksa kakvoće vode:

1. indeks kakvoće vode prema National Sanitation Foundation (NSF) metodologiji  $WQI_{NSF}$ ,
2. indeks kakvoće vode prema metodologiji Saeedija i suradnika,  $WQI_{IR}$ ,
3. indeks kakvoće vode prema metodologiji Ramakrishnaiahja i suradnika,  $WQI_{IN}$ ,
4. modificirani indeks kakvoće vode prema metodologiji Klarića,  $WQI_B$ , te
5. modificirani indeks kakvoće vode  $WQI_{IHR}$ .

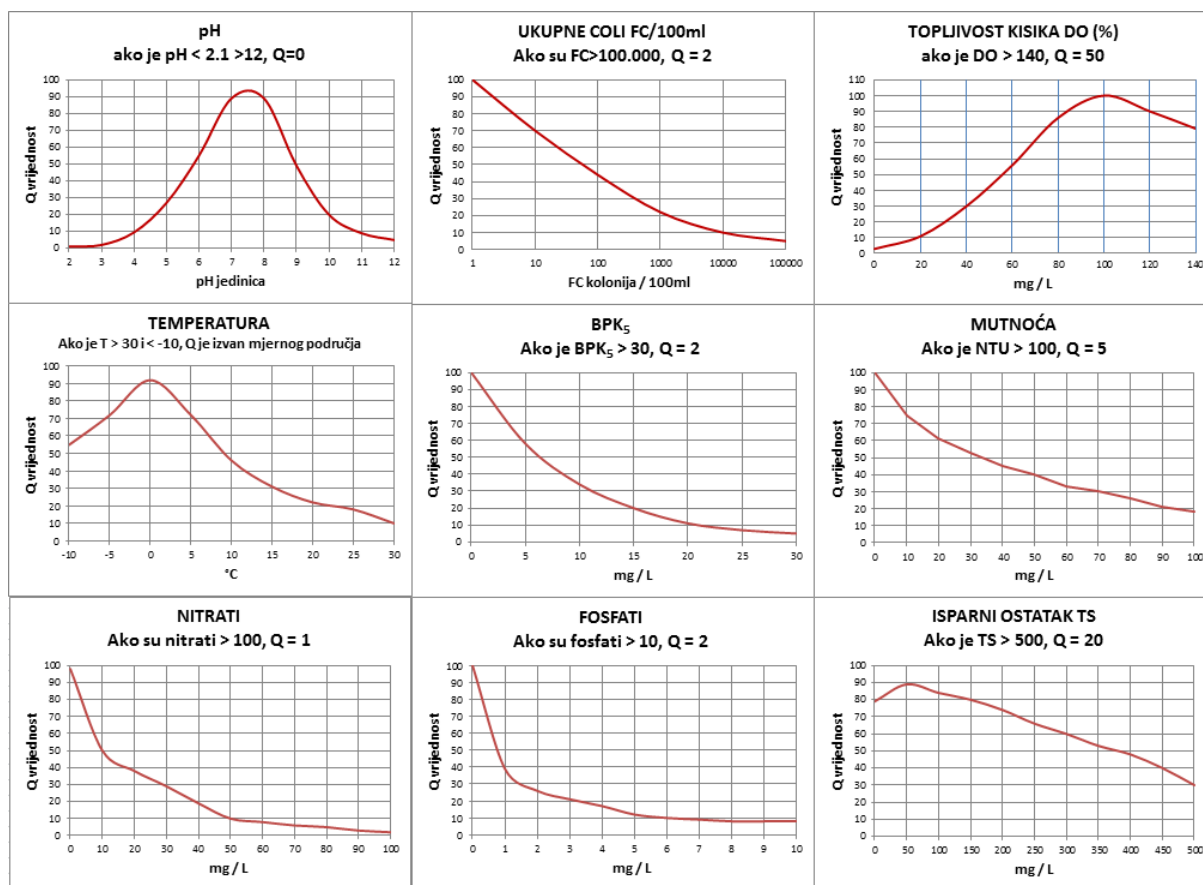
#### 3.3.3.1. Ocjena kakvoće vode na temelju NSF indeksa kakvoće vode

Ocjena na temelju National Sanitation Foundation (NSF) indeksa kakvoće vode obuhvaća devet analita koji su navedeni u **Tablici 31**, zajedno s njihovom udjelu u izračunu WQI.

**Tablica 31.** Analiti i njihov udio u izračunu NSF indeksa kakvoće vode

Analit	Utjecaj na $WQI_{NSF}$
Otopljeni kisik	0,17
Fekalni koliformi	0,15
pH	0,12
BPK <sub>5</sub>	0,10
Nitrati	0,10
Ukupni fosfati	0,10
Temperatura	0,10
Mutnoća	0,08
Isparni ostatak	0,08
ukupno	$\Sigma = 1,00$

Na osnovu podataka dobivenih studijom koju su objavili Brown i suradnici, 1970. godine, izrađene su krivulje koje opisuju utjecaj svakog analita, s time da su na apscisi dane vrijednosti pojedinih analita, a na ordinati vrijednosti bodova (**Slika 5**).



**Slika 5.** Krivulje odnosa između vrijednosti pokazatelja i broja bodova kakvoće za odabrane pokazatelje u izračunu  $WQI_{NSF}$

Iz krivulja se može očitati pojedinačni indeks kakvoće vode za svaki analit, a ukupno se izražava:

$$WQI_{NSF} = \sum_i^n q_i w_i \quad (34)$$

gdje je kakvoća pojedinih analita  $q_i$ , a njihov udio u ukupnoj kakvoći voda  $w_i$ . Nakon dobivene brojčane vrijednosti, prema **Tablici 32**, može se izraziti opisna ocjena kakvoće voda prema Willisu i suradnicima, 1996.

**Tablica 32.** Opisna ocjena kakvoće voda prema  $WQI_{NSF}$ 

Brojčana vrijednost	Kakvoća
90-100	Izvrсна
70-90	Dobra
50-70	Srednja
25-50	Loša
0-25	Vrlo loša

3.3.3.2. Ocjena kakvoće vode na temelju  $WQI_{IR}$ 

Ocjena kakvoće vode na temelju indeksa kakvoće vode prema metodologiji Saeedija i suradnika,  $WQI_{IR}$  (Iran) obuhvaća osam analita, koji su dani u **Tablici 34**, zajedno s pripadajućim važnostima u izračunu indeksa kakvoće vode. Ovi analiti su važne sastavnice zdravstveno ispravne vode.

Pri ovom pristupu, prvo se promatraju koncentracije analita u odnosu na maksimalno dopuštene koncentracije koje propisuje Svjetska zdravstvena organizacija, te im se pridodaje određena važnost (**Tablica 34**) s ciljem verifikacije. Isti pristup se primjenjuje na referentnu odobrenu mineralnu vodu. Ovakva mineralna voda ima prirodno ili naknadno dodane minerale koji joj mijenjaju okus ili daju terapijsku vrijednost, a to je voda dobivena na izvoru koji je bogat koncentracijama minerala kao što su  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  i  $Cl^-$ .

**Tablica 33.** Pokazatelji i njihove vrijednosti izrađene u mg/l prema standardu Svjetske zdravstvene organizacije

	$K^+$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	pH	TDS
WHO	12	200	200	150	400	600	6,5 – 9,2	1500

Nakon prikupljanja svih vrijednosti pojedinih analita, izvršen je izračun srednjih vrijednosti za svaki parametar, s ciljem uklanjanja pogrešaka i sezonskih promjena u kakvoći podzemnih voda.

**Tablica 34.** Udio pojedinih analita u izračunu indeksa kakvoće vode  $WQI_{IR}$ 

Analit	Važnost
$K^+$	0,04
$Na^+$	0,06
$Mg^{2+}$	0,15
$Ca^{2+}$	0,2
$SO_4^{2-}$	0,1
$Cl^-$	0,1
pH	0,2
TDS	0,15
Ukupno	$\Sigma = 1,00$

Druga faza izračuna obuhvaća izračun  $q_i$  (jednadžba 35), koji predstavlja udio promatrane srednje koncentracije analita u odnosu na maksimalno dopuštene koncentracije prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji:

$$q_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (35)$$

gdje je  $C_i$  prosječna godišnja vrijednost promatranog pokazatelja, a  $S_i$  maksimalno dopuštena koncentracija prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji.

Daljnji korak obuhvaća određivanje  $SI_i$  za svaki analizirani pokazatelj, prema jednadžbama 36 i 37:

$$SI_i = W_i q_i \quad (36)$$

$$WQI_{IR} = \sum_i^n SI_i \quad (37)$$

gdje je  $SI_i$  podindeks svakog analiziranog pokazatelja, a  $n$  je broj analiziranih pokazatelja.

Na temelju dobivenih vrijednosti, ispitivane vode su svrstane u tri kategorije dane u **Tablici 35** (prema Saeedi i sur. 2010.).

**Tablica 35.** Opisna ocjena kakvoće voda prema  $WQI_{IR}$ 

Vrijednost pokazatelja	Ocjena
> 0,15	Visoka
0,04 – 0,15	Zadovoljavajuća
< 0,04	Niska

### 3.3.3.3. Ocjena kakvoće vode na temelju $WQI_{IN}$

Prikupljajući uzorke podzemnih voda iz područja Tumkur Taluk, Karnataka, Indija i njihovom fizikalno-kemijskom analizom, Ramakrishnaiah i suradnici su 2008. godine predložili indeks kakvoće vode koji obuhvaća 12 parametara: pH, ukupna tvrdoća, kalcij, magnezij, bikarbonati, kloridi, nitrati, sulfati, ukupno otopljene tvari, željezo, mangan i fluoridi. Na osnovi izračuna ovog indeksa, autori su prikazali pogodnost podzemnih voda promatranog područja za ljudsku upotrebu.

Izračun indeksa kakvoće vode proveden je u tri koraka. Prvi korak obuhvaća pripisivanje udjela ( $W_i$ ) svakom od parametara prema relativnoj važnosti u ukupnoj kakvoći vode za piće (**Tablica 36**). Drugi korak obuhvaća izračun relativnog udjela ( $W_i$ ) prema sljedećoj jednadžbi:

$$W_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (38)$$

gdje je  $W_i$  relativni udio,  $w_i$  udio svakog parametra, a  $n$  broj parametara.



**Tablica 36.** Udjeli pojedinih parametara u izračunu  $WQI_{IN}$ 

Pokazatelj	Udio u $WQI_{IN}$
pH	0,100
Ukupna tvrdoća	0,050
Kalcij	0,050
Magnezij	0,025
Bikarbonati	0,075
Kloridi	0,075
TDS	0,100
Fluoridi	0,100
Nitrati	0,125
Sulfati	0,100
Mangan	0,100
Željezo	0,100
Ukupno	$\Sigma = 1,000$

Treći korak uključuje dodjelu skale ocjene kakvoće ( $q_i$ ) svakom parametru dijeljenjem koncentracije parametra u svakom od uzoraka s pripadajućim standardom, prema smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije, te množenjem sa 100:

$$q_i = \frac{C_i}{S_i} \times 100 \quad (39)$$

pri čemu je  $q_i$  – ocjena kakvoće,  $C_i$  – koncentracija svakog analiziranog pokazatelja izražena u mg/l, a  $S_i$  – standard Svjetske zdravstvene organizacije za vode za ljudsku potrošnju za svaki analizirani pokazatelj izražen u mg/l.

Prilikom izračuna WQI, prvo se odredi  $S_i$  za svaki parametar, koji se dalje koristi za određivanje WQI prema sljedećim formulama:

$$SI_i = W_i \times q_i \quad (40)$$

$$WQI = \sum SI_i \quad (41)$$

gdje je  $SI_i$  podindeks  $i$ -tog pokazatelja,  $q_i$  je ocjena koja se temelji na koncentraciji  $i$ -tog pokazatelja, a  $n$  je broj pokazatelja. Izračunate vrijednosti WQI su podijeljene u pet kategorija (Tablica 37).

**Tablica 37.** Kategorije kakvoće voda prema  $WQI_{IN}$  (Ramakrishnaiah, 2009.)

Vrijednost $WQI_{IN}$	Kakvoća vode
< 50	Izvrсна
50 – 100	Dobra
100 – 200	Loša
200 – 300	Vrlo loša
> 300	Nije za piće

#### 3.3.3.4. Ocjena kakvoće vode na temelju modificiranog $WQI_B$ za Brčko distrikt BiH

2011. godine Ilija Klarić u doktorskom radu modificira izračun WQI za područje Brčko distrikta BiH, pri tome koristeći sljedeće pokazatelje: pH, ukupna tvrdoća (izražena u mg/l  $CaCO_3$ ), TDS, koeficijent SAR, bikarbonati, amonijak, fluoridi, kloridi, sulfati, mangan i željezo. Koristio je metodologiju izračuna i kategorizacije dobivenih podataka prema metodologiji  $WQI_{IN}$ .

#### 3.3.3.5. Ocjena kakvoće vode na temelju indeksa kakvoće vode modificiranog za područje istočne Hrvatske $WQI_{IHR}$

Za izračun modificiranog indeksa kakvoće vode za područje istočne Hrvatske  $WQI_{IHR}$  korišteni su sljedeći pokazatelji: mutnoća, pH-vrijednost, TDS, ukupna tvrdoća (izražena u mg/l  $CaCO_3$ ), nitrati, hidrogenkarbonati, fluoridi, kalcij, magnezij, fosfati, kloridi, sulfati, natrij, arsen, željezo i mangan, uz istu metodologiju kao i prilikom izračuna  $WQI_{IN}$ .

**Tablica 38.** Udjeli pojedinih parametara u izračunu  $WQI_{IHR}$ 

Pokazatelj	Udio u $WQI_{IHR}$
pH-vrijednost	0,05
Mutnoća	0,05
Ukupna tvrdoća	0,05
Kalcij	0,05
Magnezij	0,02
Bikarbonati	0,075
Kloridi	0,07
TDS	0,05
Fluoridi	0,02
Nitrati	0,07
Sulfati	0,07
Mangan	0,095
Natrij	0,07
Fosfati	0,07
Arsen	0,095
Željezo	0,095
Ukupno	$\Sigma = 1,000$

Na temelju dobivenih vrijednosti ispitivane vode se karakteriziraju u pet skupina prema  $WQI_{IN}$  što je prikazano u **Tablici 37.**

### 3.4. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

Statistička obrada rezultata fizikalno-kemijskih i kemijskih parametara analiziranih u podzemnim i površinskim vodama napravljena je pomoću programskog paketa Statistica, StatSoft, SAD.

Kako bi se pokušalo ustanoviti u kojoj mjeri određivani parametri imaju sličnu ili različitu raspodjelu po pojedinim uzorcima, prikupljeni podaci obrađeni su postupcima multivarijantne statističke analize. Na temelju vrijednosti 22 parametra kakvoće vode, koji su skupljeni tijekom četverogodišnjeg perioda (2010. - 2013.) obavljena je procjena fizikalno-kemijskog sastava podzemnih voda.

Prije same statističke analize prikupljenih podataka izrađena je matrica podataka koja je uključivala grupiranje i transformiranje podataka. U fazi grupiranja parametri čije su vrijednosti bile ispod granice detekcije ili kvantifikacije korištenih metoda označeni su prikladnom oznakom ( $< LOD$ , odnosno  $< LOQ$ ).

S ciljem izbjegavanja pogreški klasifikacije uslijed velikih razlika u dimenzionalnosti podataka provedbe multivarijantne statističke analize, matrica podataka je skalirana prema srednjoj vrijednosti i standardnom odstupanju, a nakon toga je za sve parametre provedena analiza normalnosti raspodjele Kolmogorov-Smirnovim testom, pri čemu su varijable kod kojih nije utvrđena normalna raspodjela normalizirane logaritamskom transformacijom. U daljnjim postupcima statističke obrade korištene su korigirane vrijednosti.

Prilikom ispitivanja korelacije između pojedinih varijabli, korišteni su Pearsonov koeficijent korelacije i Spearmanov rang-koeficijent korelacije. Koeficijenti korelacije čija je p-vrijednost bila manja od 0,05 smatrani su statistički značajnima, a oni s p-vrijednosti manjom od 0,01 statistički vrlo značajnima.

#### 3.4.1. Multivarijantna statistička analiza

##### 3.4.1.1. Faktorska analiza

Faktorska analiza podrazumijeva da su promatrane varijable linearne kombinacije osnovnih hipotetskih faktora. Za neke od ovih faktora se pretpostavlja da su zajednički za dvije ili više varijabli, dok se pretpostavlja da su drugi jedinstveni za svaku varijablu. Linearni sustav koji se pretpostavlja u faktorskoj analizi je takav da korisnik može identificirati rezultirajuću kovarijantnu strukturu bez pogreške, ako su poznata osnovna faktorska opterećenja (engl. *factor loadings*). Faktorska opterećenja su mjera stupnja generalizacije između izvorne varijable i pojedinog faktora. tj. njihove jednostavne međusobne korelacije, i

reflektiraju kvantitativne odnose između određenih varijabli. Nakon postavljanja modela i interpretacije faktora moguće je odrediti u kojoj je mjeri tražena varijabla prisutna u promatranom uzorku, što se izražava u obliku faktorskih bodova (Gorsuch, 1983.). Ukoliko se rezultati faktorske analize ne mogu interpretirati, moguće ih je pojasniti primjenom jedne od metoda faktorske rotacije, pri čemu se traže faktori koje je lakše interpretirati. Faktorske rotacije mogu biti ortogonalne (engl. *orthogonal*) ili zavisne (engl. *oblique*). Pri ortogonalnoj rotaciji (npr. varimax rotacija), novi faktori nisu korelirani, dok su kod zavisne rotacije (npr. promax) faktori korelirani. Neovisno o upotrijebljenom tipu rotacije, poželjno je da faktor opterećenja novih faktora bude blizu nule ili vrlo različit od nule (Manly, 2000.). S ciljem smanjenja broja varijabli, te prilikom izbora mjernih parametara i njihovih faktora korišten je Kaiserov kriterij kod kojega se razmatraju samo faktori kojima odgovaraju svojstvene vrijednosti (engl. *eigenvalue*) veće od 1. Kako bi se izračunala rotirana faktorska matrica, korištena je varimax rotacija. Kaiserov varimax kriterij za transformaciju faktora osigurava pojednostavljivanje stupaca i lakšu interpretaciju faktora.

#### 3.4.1.2. Klaster analiza

Klaster analiza (engl. *cluster analysis*) se koristi kako bi se objekti grupirali i podijelili u grupe (klasterne) koje imaju smisla i/ili su korisni, na osnovi informacija koje opisuju objekte i njihovu povezanost. Cilj je da objekti unutar grupe budu međusobno slični (ili povezani), ali različiti (ili nepovezani) od objekata u drugim grupama. Što je veća sličnost (ili homogenost) između objekata unutar grupe, to je bolje grupiranje. Grupiranje objekata u ovom radu je provedeno na osnovi fizikalno-kemijskog sastava pojedinih izvora podzemnih voda.

U klaster analizi postoji nekoliko tipova grupiranja (engl. *clustering*): hijerarhijski i nehijerarhijski, ekskluzivni i preklopni, te potpuni i parcijalni. Najuobičajeniji način grupiranja je hijerarhijsko i nehijerarhijsko grupiranje. Nehijerarhijsko grupiranje je podjela skupine objekata u podskupine koje se ne preklapaju, tako da se svaki objekt nalazi u samo jednoj podskupini. Jedna od metoda nehijerarhijskog grupiranja je K-means klaster analiza (engl. *K-means cluster analysis*), kojom se pokušava naći određeni broj klastera (K), koje predstavljaju njihovi centriodi. K-means klaster analiza definira prototip u smislu centrioda, koje je obično srednja vrijednost grupe, a obično se primjenjuje za objekte u kontinuiranom n-dimenzionalnom prostoru. Kod ove metode postoji samo jedno rješenje za unaprijed zadani broj klastera.

Hijerarhijsko grupiranje je karakterizirano postojanjem podklastera, pri čemu su oni poredani po hijerarhiji, tako da je u svakoj sljedećoj razini broj klastera manji za jedan, a ne postoji mogućnost prelaska iz jedne grupe u drugu. Prilikom stvaranja hijerarhijskog

grupiranja postoje dva pristupa: aglomerirajući i razdvajajući. Ovo grupiranje se grafički prikazuje u obliku dijagrama koji se zove dendrogram, koja prikazuje odnose klaster-podklaster i redoslijed kojim su spojeni ili razdvojeni.

Za razvoj klastera i određivanje neposredne udaljenosti dva klastera koristi se više metoda: pojedinačna vezanost (engl. *Single Link*), koju karakterizira udaljenost dvaju najbližih točaka različitih klastera; potpuna vezanost (engl. *Complete Link*) definirana udaljenošću dvaju najudaljenijih točaka različitih klastera; prosječna vezanost (engl. *Group Average*), koja koristi udaljenost između srednjih vrijednosti dvaju različitih klastera te Wardova metoda, kojom se ne računa udaljenost među klasterima, nego pokušava smanjiti sumu kvadratnih udaljenosti točaka od njihovih centroida, čime se maksimalizira homogenost unutar klastera.

#### 3.4.1.3. Linearna diskriminantna analiza

Diskriminantna analiza (engl. *Discriminant Analysis*) se koristi sa svrhom determinacije koje se od varijabli međusobno razlikuju u odnosu na dvije ili više skupina podataka. Ova metoda uključuje determinaciju linearne jednadžbe koja predviđa u koju skupinu određena varijabla pripada te predviđanje uspješnosti klasifikacije objekata u grupe, kao i pronalaženje jedne ili više varijabli koje najviše pridonose klasifikaciji (McLachlan, 1992.). Linearna diskriminantna analiza je provedena korištenjem originalnog skupa podataka za dva klaster modela.

#### 3.4.1.4. Analiza pouzdanosti

Analiza pouzdanosti se provodi s ciljem utvrđivanja vjerojatnosti s kojom sistem obavlja određenu funkciju pri danim uvjetima kroz vremenski period. U ovom radu su to godišnje vrijednosti parametara pojedinih varijabli, uz izračun Cronbach-alfa koeficijenta, te inter-item korelacija. Cronbach-alfa je koeficijent koji određuje unutarnju konzistentnost ili prosječnu korelaciju predmeta ispitivanja kako bi se ocijenila njegova pouzdanost, tj. koliko je niz vrijednosti usko povezan s grupom. Interval njegove vrijednosti je od nule do jedan, a općenito prihvatljive vrijednosti imaju vrijednost od 0,7 na više. Opće priznati kriteriji prihvatljivosti su prikazani u **Tablici 39**.

**Tablica 39.** Opće priznati kriteriji prihvatljivosti Cronbach-alfa koeficijenta (prema George i sur., 2003., Kline, 2003.)

Cronbach-alfa	Unutarnja konzistencija
$\alpha \geq 0,9$	Izvrсна
$0,7 \leq \alpha < 0,9$	Dobra
$0,6 \leq \alpha < 0,7$	Prihvatljiva
$0,5 \leq \alpha < 0,6$	Slaba
$\alpha < 0,5$	Neprihvatljiva

Drugi korišteni koeficijent je prosječni inter-item koeficijent korelacije, koji iskazuje podudarnost mjerenja između pojedinih uzoraka te mjeri raspršenje oko vrijednosti koja mora biti istovjetna za sva izvršena mjerenja. Iako su općenito prihvatljive vrijednosti ovog koeficijenta  $> 0,35$ , visoke vrijednosti ( $> 0,8$ ) pojedinih varijabli ukazuju na činjenicu kako se pojedine vrijednosti vrlo malo međusobno razlikuju na pojedinim mjernim mjestima tijekom godina mjerenja. Uzroci niskih vrijednosti inter-item korelacijskog koeficijenta ( $< 0,8$ ) mogu biti različiti.

## **4. REZULTATI**



## 4.1. REZULTATI ISPITIVANJA KAKVOĆE PODZEMNIH VODA

Rezultati istraživanja su podijeljeni u dvije skupine – rezultati ispitivanja kakvoće podzemnih i rezultati ispitivanja kakvoće površinskih voda, s prikazom osnovnih pokazatelja kakvoće, izračunatim koeficijentima i indeksima kakvoće vode.

### 4.1.1. Pokazatelji kakvoće podzemnih voda

Prikaz rezultata ispitivanja pokazatelja kakvoće podzemnih voda istraživanog područja kroz promatrano vremensko razdoblje je prikazan u **Tablici 40**, a prikaz po godinama se nalazi u **Prilozima I-6 do I-9**.

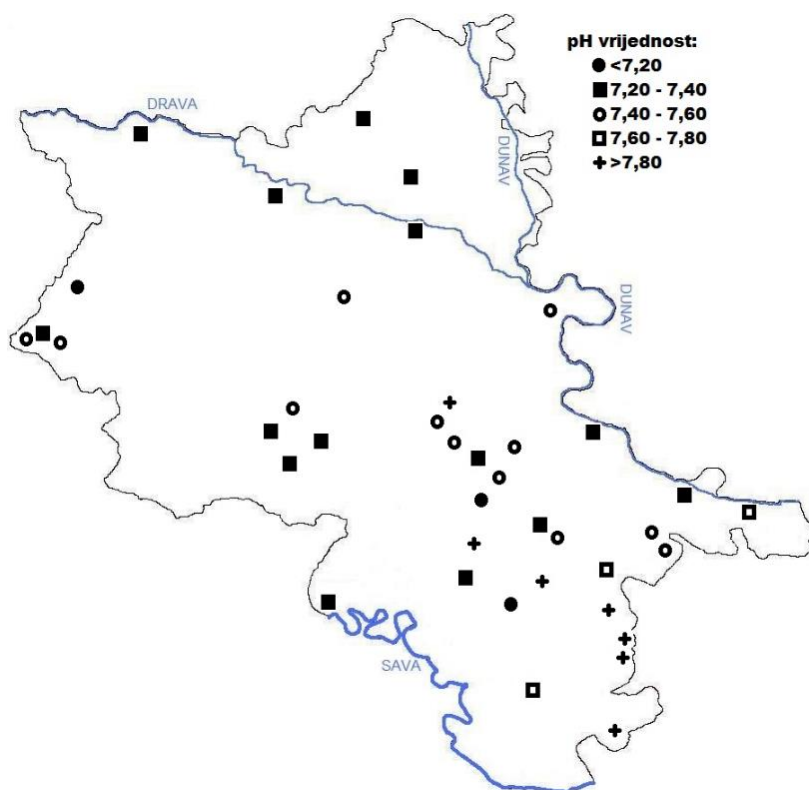
**Tablica 40.** Pokazatelji kakvoće podzemnih voda istočne Hrvatske tijekom razdoblja 2010.-2013. (n = 333)

Pokazatelji	Uzorci podzemnih voda							
	MIN	MAX	SV	SD	RSD	Q1	MED	Q3
Temperatura (°C)	7,9	23,7	14,4	2,03	14,05	13,5	14,4	15,3
Mutnoća (NTU)	0,01	73,91	8,04	10,99	136,67	1,48	3,01	9,3
pH	6,66	8,27	7,44	0,26	3,52	7,26	7,38	7,55
Vodljivost (µS/cm)	26,0	1184	693,5	201,31	29,07	588	728	849
Isparni ostatak (mg/l)	5,0	772	411,4	151,64	36,85	293	427	533
Otopljeni kisik (mg O <sub>2</sub> /l)	0,21	5,71	1,62	1,05	64,58	0,89	1,24	2,13
Ukupna tvrdoća (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	60,39	777,47	318,85	114,31	35,85	234,56	332,69	401,74

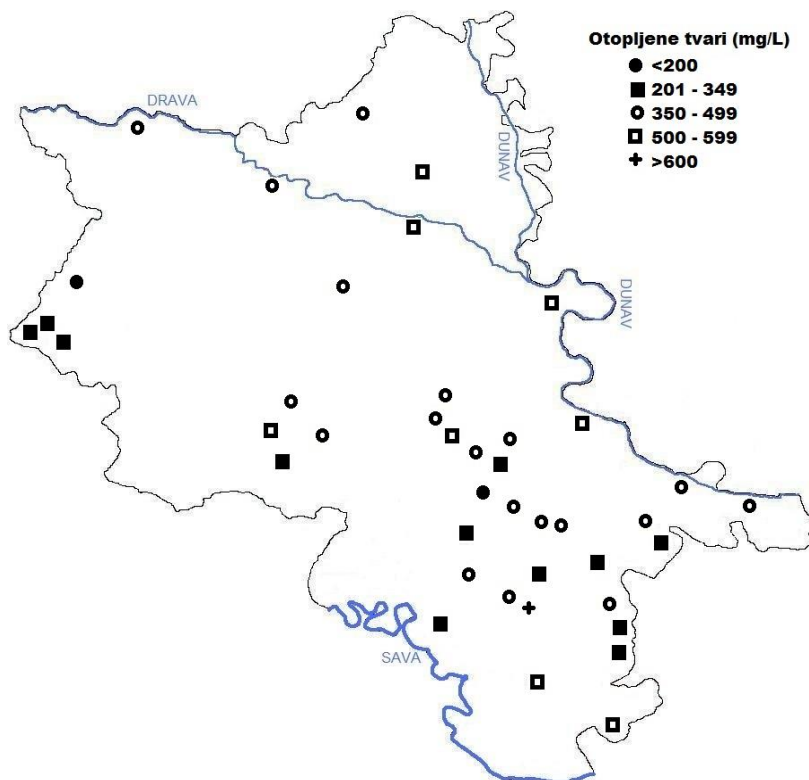
#### 4. Rezultati

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg N/l)	<LOQ	9,29	1,01	1,13	111,66	0,37	0,71	1,58
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg N/l)	<LOQ	2,1	0,12	0,35	300,02	0,017	0,03	0,05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg N/l)	<LOQ	102,2	12,8	16,83	131,19	4	7,1	16,45
Alkalitet (mg/l)	2,32	734	10,29	40,25	391,29	6,53	8,23	9,86
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	2,6	797	470,9	167,92	35,66	366	498	592
F (µg/l)	<LOQ	4250	199,3	277,55	139,22	88	140	220
Ca (mg/l)	10,0	280	80,5	32,36	40,15	55	83	101
K (mg/l)	<LOQ	302	5,6	24,07	426,03	0,87	1,3	2,39
Na (mg/l)	<LOQ	189	40,7	39,51	96,96	12	23,21	61,5
Mg (mg/l)	4,7	97	28,4	12,11	42,56	21	28	36
PO <sub>4</sub> (µg P/l)	<LOQ	421	86,3	69,44	80,44	37	66	120
Cl (mg/l)	<LOQ	190	12,6	20,34	161,30	4,1	7,4	12,16
SO <sub>4</sub> (mg/l)	<LOQ	80	16,2	12,14	74,58	6,8	14	22
As (µg/l)	<LOQ	259,6	42,9	57,91	134,68	1,84	20,69	60,33
Fe (µg/l)	<LOQ	5740	924,3	1126,25	121,84	124	483	1250
Mn (µg/l)	<LOQ	2282	120,4	212,55	176,49	19,25	85,85	139,23
UK (n/100 ml)	0	350	10,4	38,30	367,95	0	0	0
E. Coli (n/100ml)	0	120	2,86	12,09	423,30	0	0	0

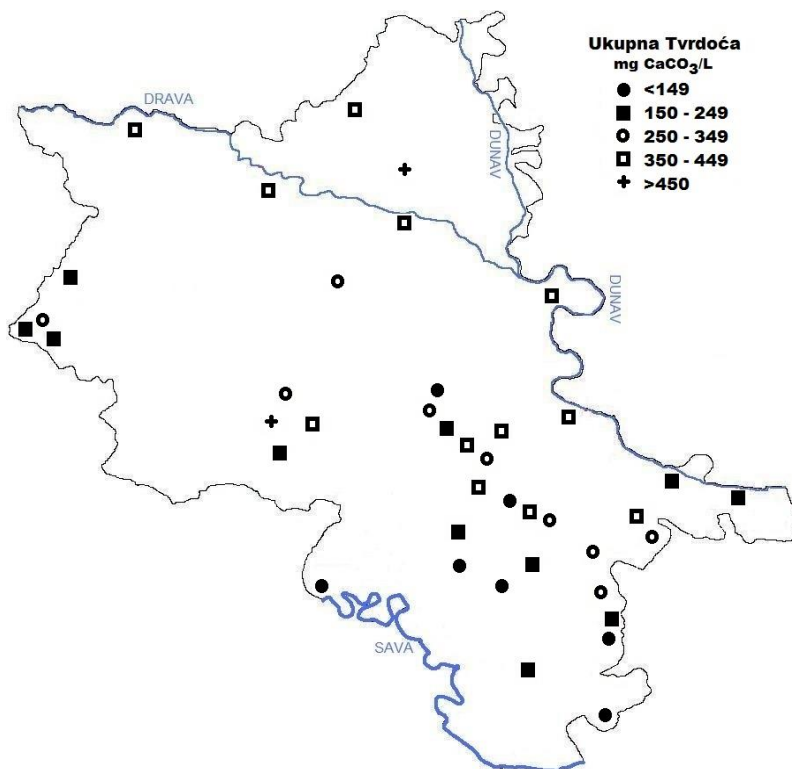
Legenda: MIN – minimalna vrijednost, MAX – maksimalna vrijednost, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija, Q<sub>1</sub> – medijan donje polovice, MED – medijan, Q<sub>3</sub> – medijan gornje polovice.



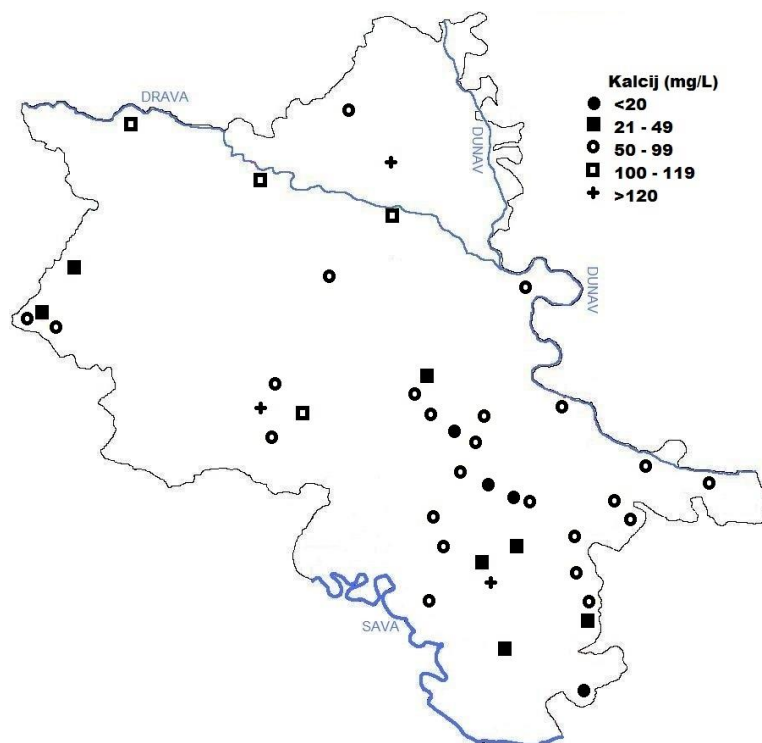
**Slika 6.** Raspodjela pH vrijednosti u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske



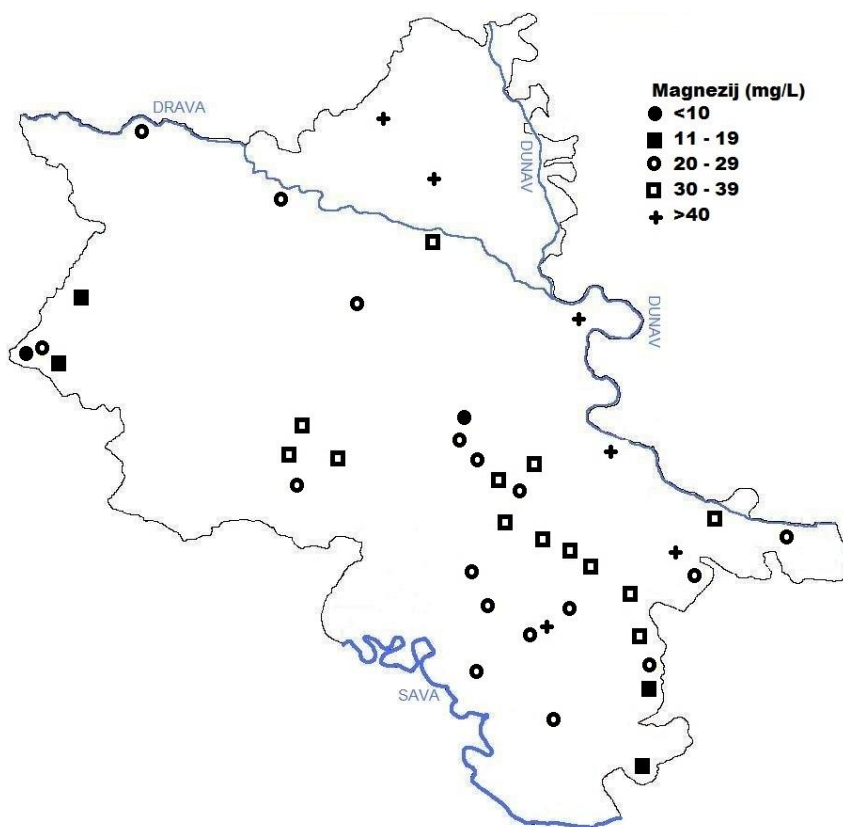
**Slika 7.** Raspodjela vrijednosti ukupno otopljenih tvari u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske



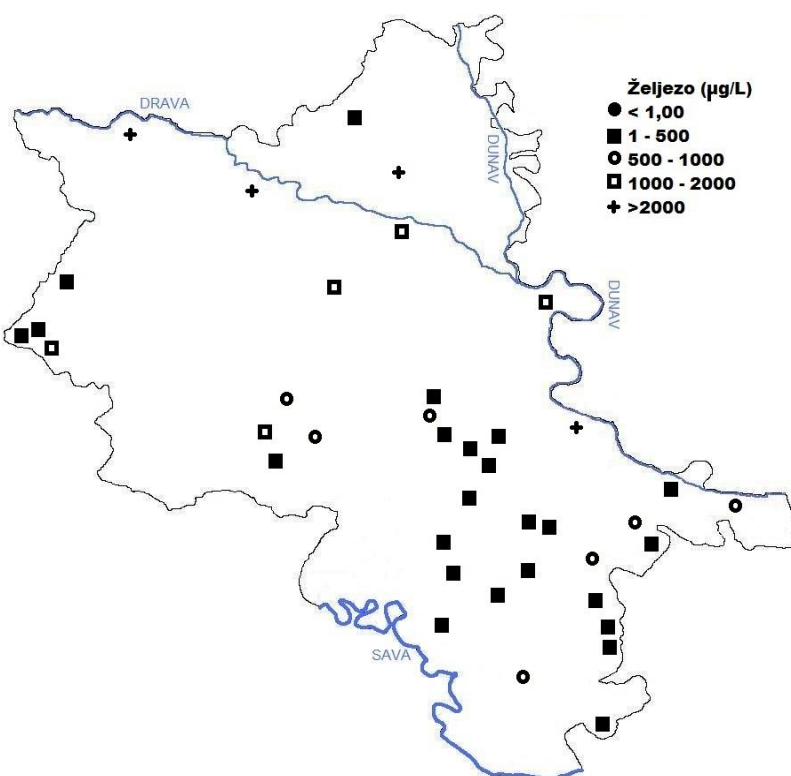
**Slika 8.** Raspodjela vrijednosti ukupne tvrdoće u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske



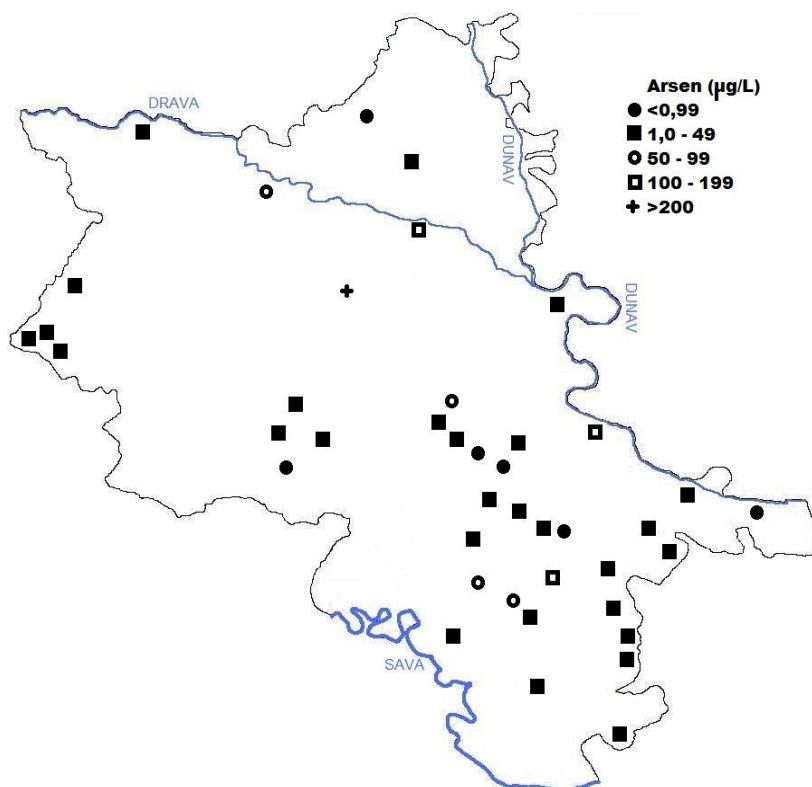
**Slika 9.** Raspodjela koncentracije kalcija u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske



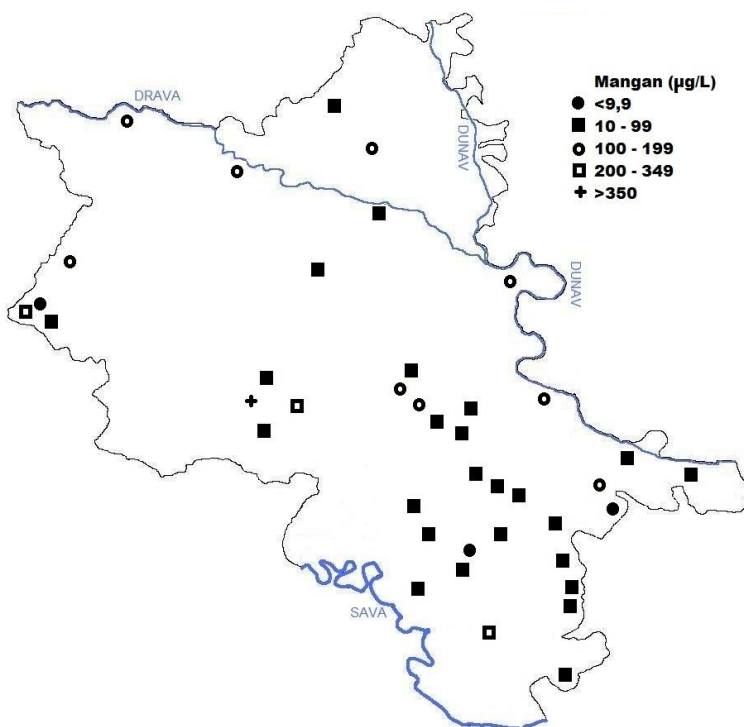
**Slika 10.** Raspodjela koncentracije magnezija u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske



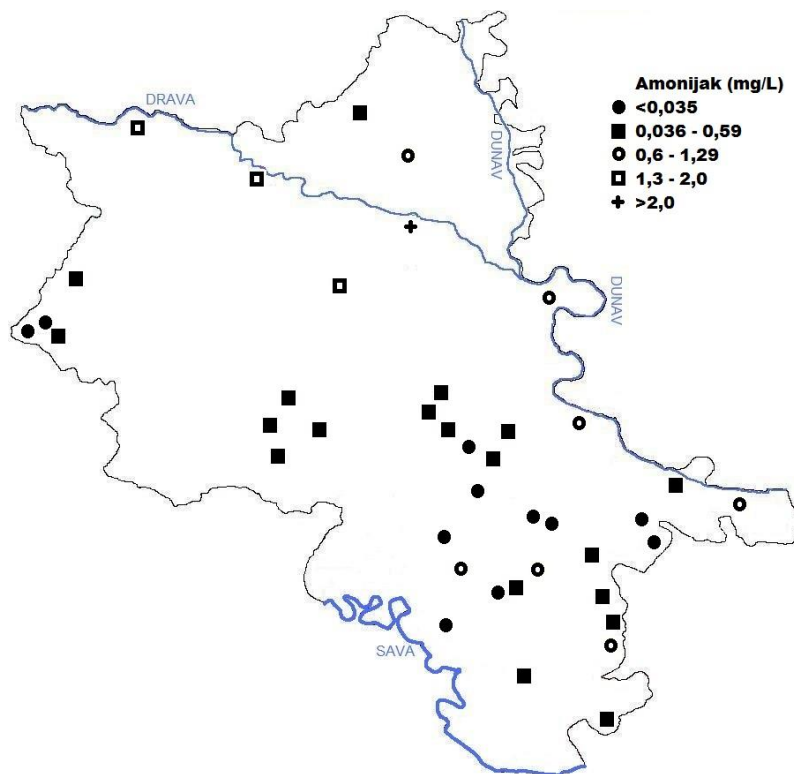
**Slika 11.** Raspodjela koncentracije željeza u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske



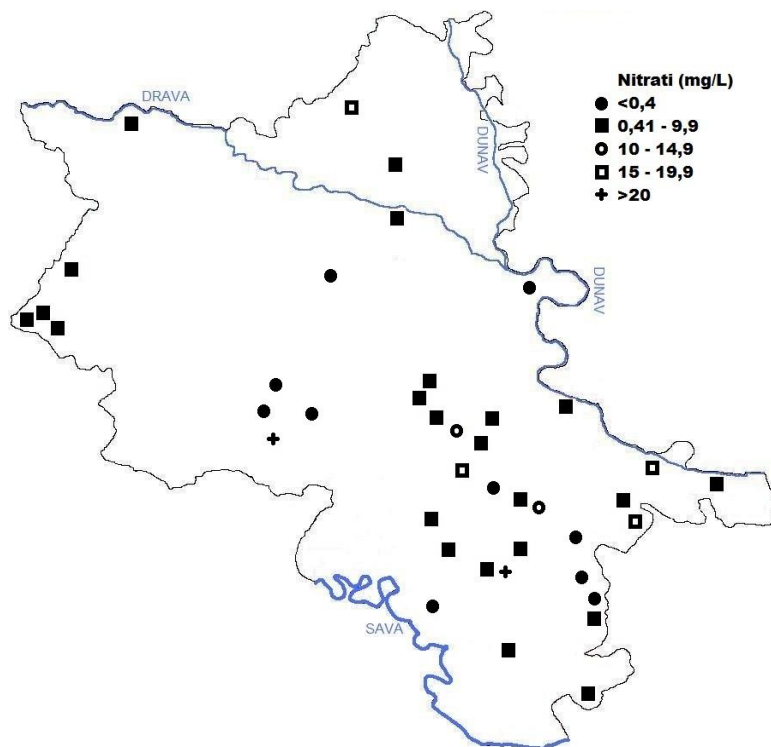
**Slika 12.** Raspodjela koncentracije arsena u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske



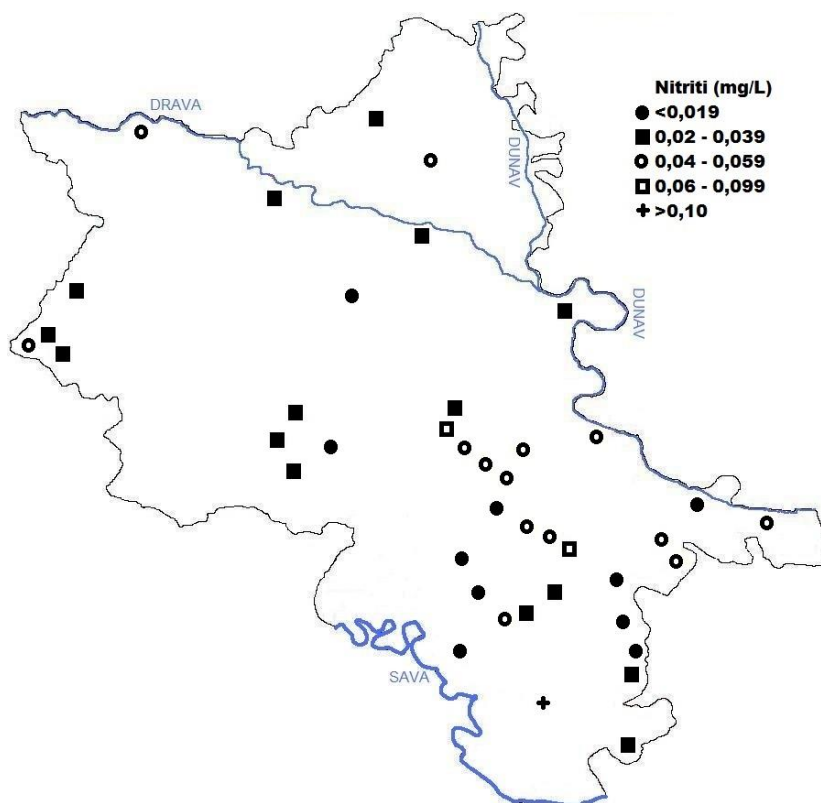
**Slika 13.** Raspodjela koncentracije mangana u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske



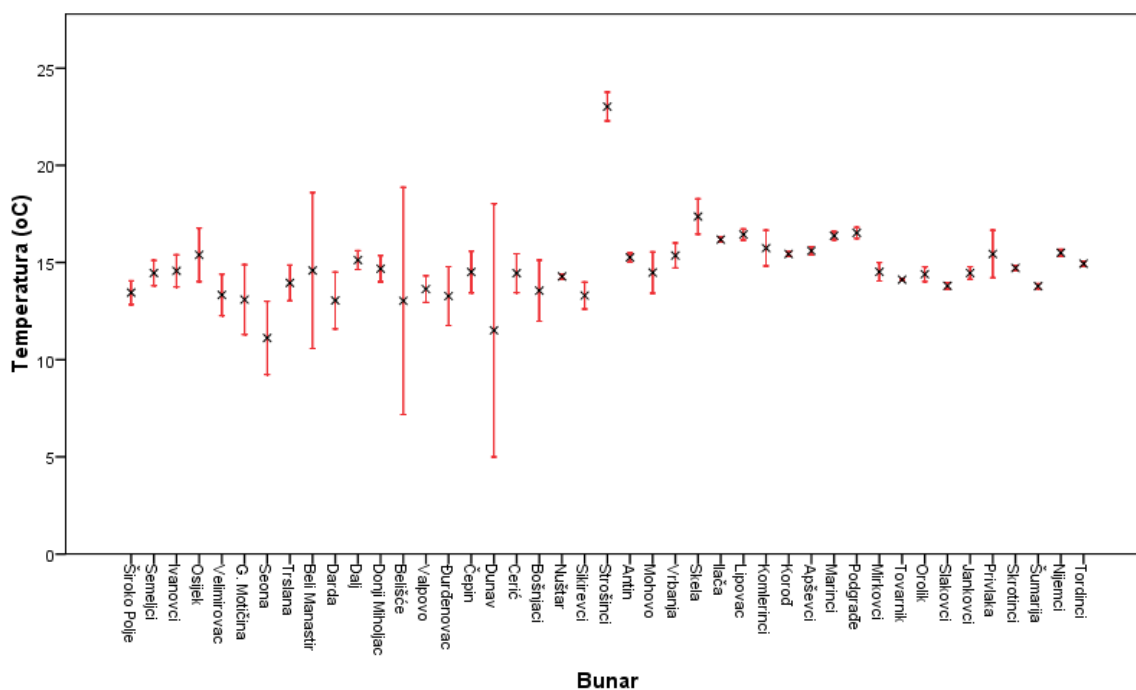
**Slika 14.** Raspodjela koncentracije amonijaka u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske



**Slika 15.** Raspodjela koncentracije nitrata u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske

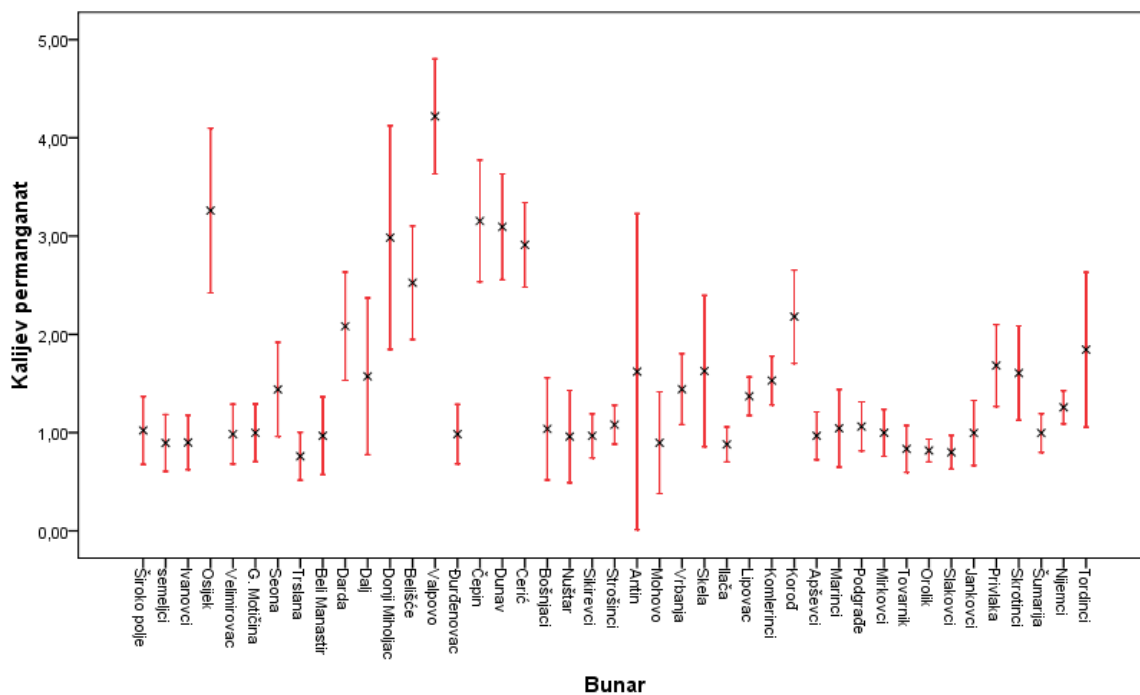


**Slika 16.** Raspodjela koncentracije nitrita u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske

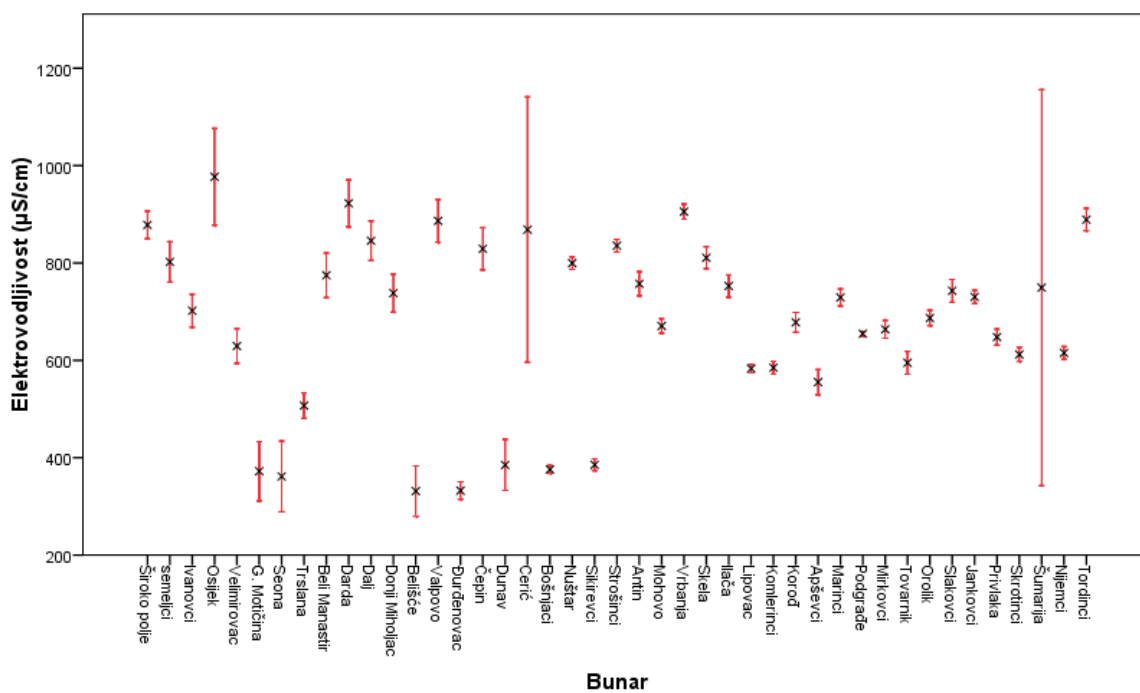




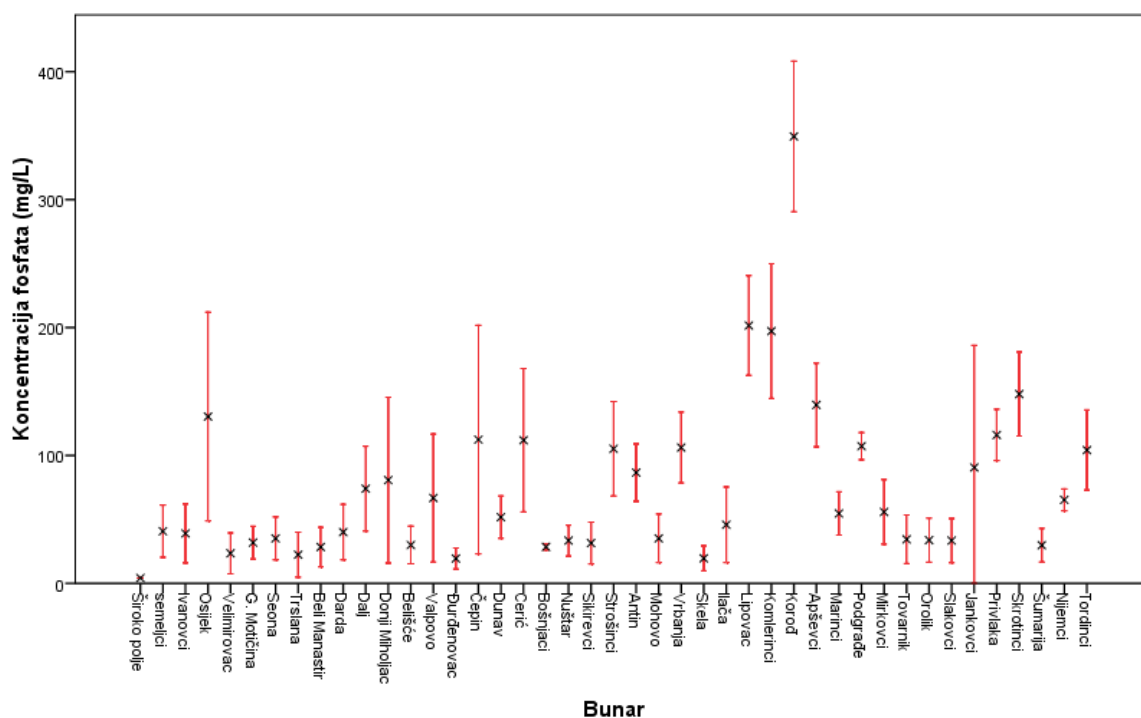
**Slika 17.** Vrijednosti temperature (srednja vrijednost  $\pm$  SD) u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske tijekom pet godina (n = 42)



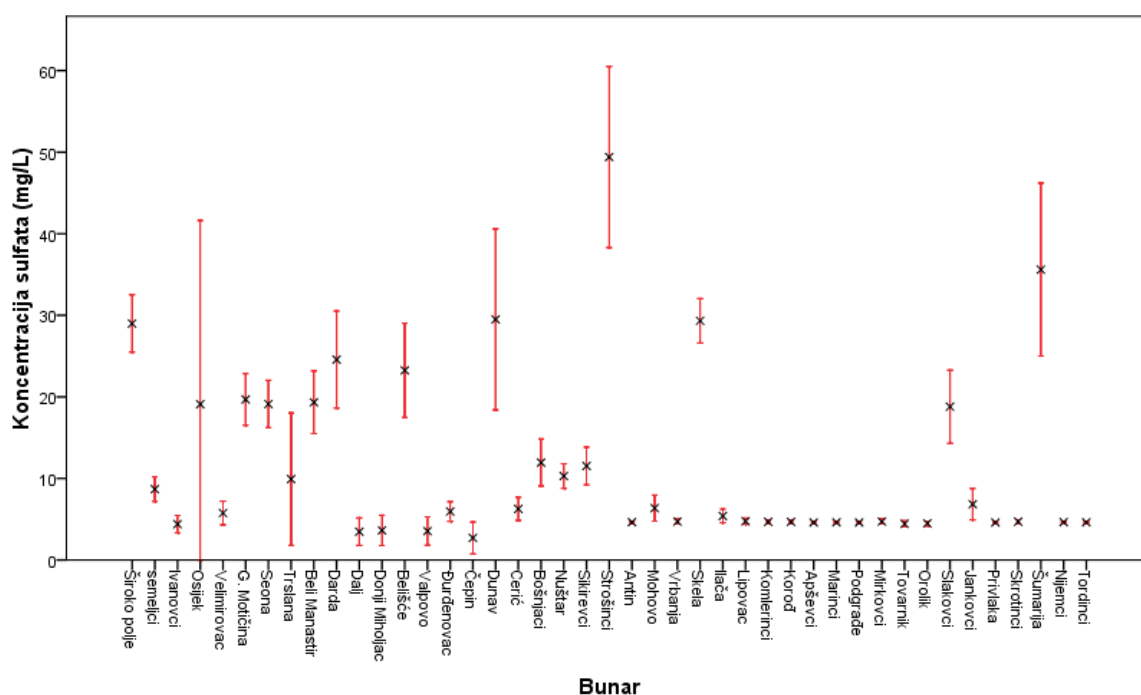
**Slika 18.** Vrijednosti utroška  $\text{KMnO}_4$  (srednja vrijednost  $\pm$  SD) u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske tijekom pet godina (n = 42)



**Slika 19.** Vrijednosti vodljivosti (srednja vrijednost  $\pm$  SD) u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske tijekom pet godina (n = 42)



**Slika 20.** Koncentracije fosfata (srednja vrijednost  $\pm$  SD) u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske tijekom pet godina (n = 42)



**Slika 21.** Koncentracije sulfata (srednja vrijednost  $\pm$  SD) u ispitivanim podzemnim izvorima na području istočne Hrvatske tijekom pet godina (n = 42)

**Tablica 41.** Usporedba kakvoće ispitivanih podzemnih voda sa zakonskim propisima Hrvatske, Europske Unije i Svjetske zdravstvene organizacije

Pokazatelji	Hrvatska		Europska Unija		Svjetska zdravstvena organizacija				Vrijednosti u podzemnim vodama
	MDK	% u skladu	MDK	% u skladu	Preporučena vrijednost	% u skladu	MDK	% u skladu	
temperatura (°C)	25	100	-	-	-	-	-	-	7,9 – 23,7
mutnoća (NTU)	4	61	-	-					0,01-73,91
pH	6,5-9,5	100	6,5 - 9,5	100	7 – 8,5	99,1	9,2	100	6,66-8,27
vodljivost (µS/cm)	2500	100	2500	100	-	-	-	-	100-1184
ukupna tvrdoća (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	-	-	-	-	100	2,7	500	98,6	60,39-777,47
NH <sub>4</sub> (mg/l)	0,50	62,7	0,388	54	0,200	47,8	0,50	62,7	0,015-9,29
NO <sub>2</sub> (mg/l)	0,50	98,8	0,50	98,8	3	100			<LOQ-2,1
NO <sub>3</sub> (mg/l)	50	98,5	50	98,5	50	98,5	-	-	<LOQ-102,2
F (µg/l)	1500	99,7	1500	99,7	1500	99,7	1500	99,7	<LOQ-4250
Ca (mg/l)	-		-		75	58,6	200	99,7	10-280
K (mg/l)	12	96,7	-		12	96,7	12	96,7	<LOQ-302
Na (mg/l)	200	100	200	100	-	-	200	100	<LOQ-189

Mg (mg/l)	-	-	50	97,3	50	98	150	100	4,7-97
PO <sub>4</sub> (µg P/l)	300	98,8	-	-	-	-	-	-	<LOQ-421
Cl (mg/l)	250	100	250	100	200	100	600	100	<LOQ-190
SO <sub>4</sub> (mg/l)	250	100	250	100	200	100	400	100	<LOQ-80
As (µg/l)	10	32,7	10	32,7	10	32,7			<LOQ-259,6
Fe (µg/l)	200	31,3	200	31,3	-	-	1000	70	<LOQ-5740
Mn (µg/l)	50	36	50	36	50	36	500	98,2	<LOQ-2282
Ukupni koliformi (n/100 mL)	0	85,6	0	85,6	0	85,6	0	85,6	0-350
<i>E. coli</i> (n/100mL)	0	90,7	0	90,7	0	90,7	0	90,7	0-120

#### 4.1.2. Korelacije fizikalno–kemijskih pokazatelja kakvoće podzemnih voda

Spearmanovim koeficijentom korelacije određene su povezanosti između fizikalno-kemijskih parametara podzemnih voda. Najveća povezanost je između ukupne tvrdoće i kalcija ( $\rho=0,951$ ) te između vodljivosti i alkaliteta ( $\rho=0,945$ ) ili hidrogenkarbonata ( $\rho=0,943$ ) (**Tablica 42**).

**Tablica 42.** Najveće povezanosti parametara ispitivanih uzoraka podzemnih voda

Povezanost	Spearmanov koeficijent korelacije ( $\rho$ )	p
------------	--	---

mutnoća vs. koncentracija željeza	0,819	<0,001
vodljivost vs. alkalitet	0,945	<0,001
vodljivost vs. koncentracija hidrogenkarbonata	0,943	<0,001
isparni ostatak vs. alkalitet	0,883	<0,001
isparni ostatak vs. hidrogenkarbonati	0,882	<0,001
ukupna tvrdoća vs. koncentracija kalcija	0,951	<0,001
ukupna tvrdoća vs. koncentracija magnezija	0,881	<0,001
Koncentracija željeza vs. koncentracija mangana	0,843	<0,001

### 4.1.3. Multivarijantna analiza

#### 4.1.3.1. Analiza pouzdanosti

Unutarnja validnost pojedinih mjernih pokazatelja kakvoće podzemnih voda ispitivanog područja tijekom četverogodišnjeg razdoblja ispitana je na temelju analize pouzdanosti među srednjim godišnjim vrijednostima (medijan i interkvartilni raspon) za pojedine varijable uz izračun Cronbach–alfa koeficijenta i inter–item korelacija (**Tablica 43**).

**Tablica 43.** Rezultati analize pouzdanosti mjerenih parametara u 43 izvora podzemnih voda tijekom četverogodišnjeg perioda (2010. – 2013.)

Parametar	n	Median (interkvartilni raspon)	Cronbach alpha	Salpha	AIIC
Temperatura (°C)	43	14,44 (13,725 - 15,3)	0,920160	0,920867	0,75859
Mutnoća (NTU)	43	2,795 (1,645 - 8,855)	0,974076	0,977900	0,92098
pH	43	7,435 (7,295 - 7,71)	0,966748	0,970021	0,91522
Vodljivost (µS/cm)	43	716 (590,75 -	0,996360	0,996810	0,98930

		822,25)			
Isparni ostatak (mg/l)	43	397,5 (276,75 - 497)	0,943421	0,943243	0,85011
Otopljeni kisik (mg O <sub>2</sub> /l)	43	1,215 (0,905 - 2,105)	0,981087	0,982749	0,93728
Ukupna tvrdoća (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	43	318,893 (201,404 - 384,763)	0,996304	0,997389	0,99041
NH <sub>4</sub> (mg/l)	43	0,47 (0,29 - 0,87)	0,996946	0,997728	0,99340
NO <sub>3</sub> (mg/l)	43	8,1 (5,6 - 16)	0,976539	0,984556	0,95862
Alkalitet (mg/l)	43	8,025 (6,895 - 9,36)	0,993686	0,996064	0,98520
Hidrogenkarbonati (mg/l)	43	489,75 (420,5 - 575,25)	0,994000	0,996027	0,98515
F (µg/l)	43	123,5 (88 - 187,5)	0,875610	0,906293	0,73341
Ca (mg/l)	43	78,75 (49,875 - 98)	0,996014	0,996596	0,98702
K (mg/l)	43	1,29 (0,87 - 2,01)	0,222479	0,922218	0,75886
Na (mg/l)	43	24,053 (12,5 - 63,165)	0,993980	0,996669	0,98971
Mg (mg/l)	43	28,5 (21,15 - 35,75)	0,995781	0,997586	0,99101
PO <sub>4</sub> (µg P/l)	43	61 (37,67 - 111,85)	0,921028	0,946107	0,84987
Cl (mg/l)	43	7,48 (3,7 - 12,2)	0,819064	0,833002	0,60099
SO <sub>4</sub> (mg/l)	43	12,35 (6,4 - 24,015)	0,864915	0,869050	0,83323
As (µg/l)	43	17,95 (1,94 - 41,5)	0,998205	0,999046	0,99652
Fe (µg/l)	43	420,67 (162,25 - 920,875)	0,979979	0,983155	0,94278
Mn (µg/l)	43	65,575 (25,325 - 125,94)	0,994921	0,995535	0,98498

Ukupni koliformi (n/100 mL)	43	0 (0 - 0)	0,950906	0,994325	0,98299
<i>E. coli</i> (n/100mL)	43	0 (0 - 0)	0,756529	0,977782	0,95755
karbonatna tvrdoća	43	225,021 (193,336 - 262,454)	0,993686	0,996064	0,98520
nekarbonatna tvrdoća	43	90,807 (47,073 - 139,538)	0,985893	0,986281	0,95125
mineralizacija (mg/l)	43	10,009 (0 - 16,632)	0,847475	0,846576	0,69205
TDS (mg/l)	43	479,72 (395,803 - 550,908)	0,996360	0,996810	0,98930

Legenda:  $n$  = broj izvora; *Cronbach-alpha* = koeficijent pouzdanosti; *Salpha* = standardizirani koeficijent Cronbach-alpha; *AII*C = prosječni inter-iteam korelacijski koeficijent

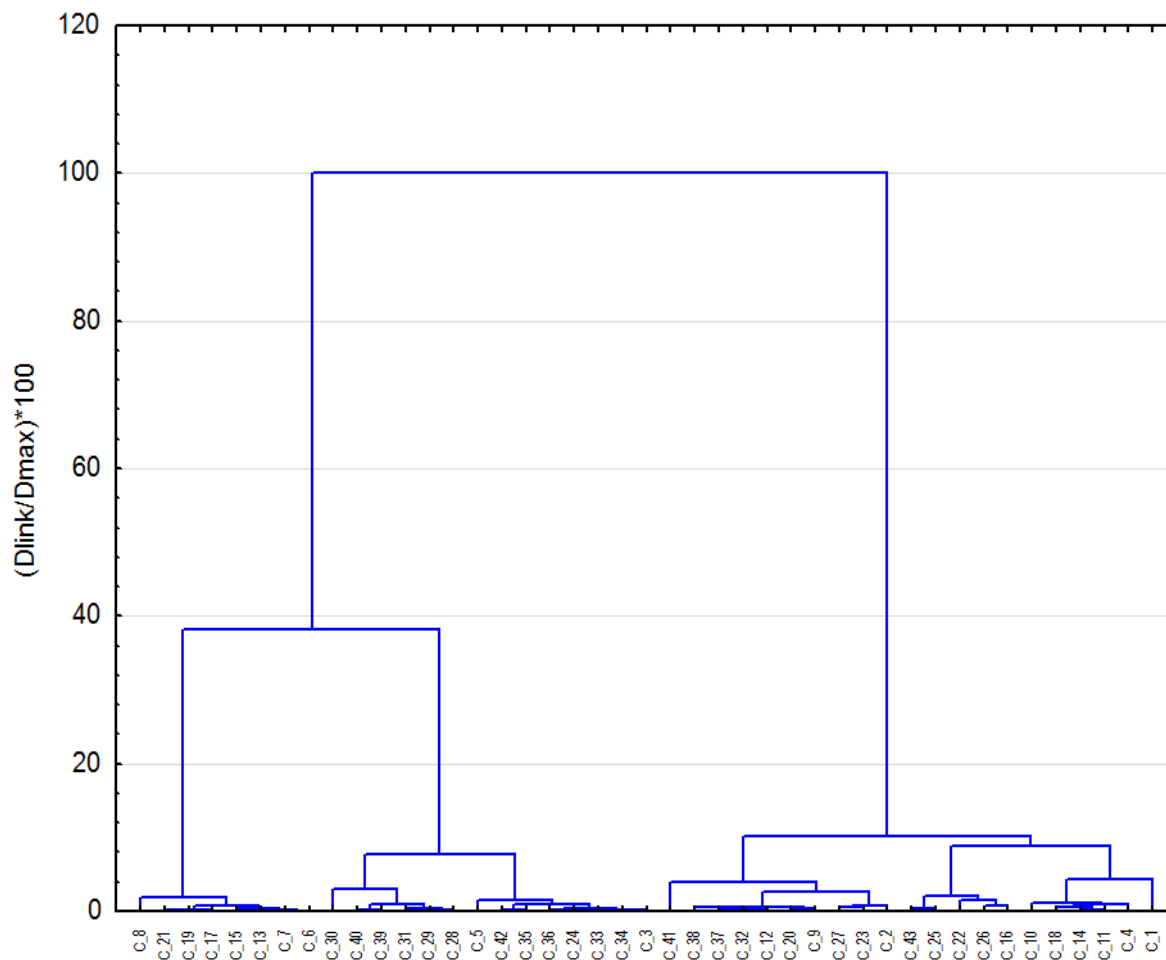
#### 4.1.3.2. Klaster analiza

Za grupiranje izvora u klaster sličnih fizikalno–kemijskih osobina, odnosno parametara korištena je klaster analiza kao najprikladnija tehnika svrstavanja promatranih jedinica (ispitivanih izvora) u grupe sličnih obilježja.

Kao ulazne varijable za klaster analizu korištena su 25 izmjerena parametra analize vode u podzemnim izvorima. Prije provedene same klaster analize za sve je varijable provedena analiza normalnosti raspodjele Kolmogorov–Smirnovljevim testom. Navedenim testom za varijable: mutnoća, otopljeni kisik,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$ , alkalitet, F, K, Na,  $\text{SO}_4$ , As, Fe, ukupni koliformi i *E.coli* nije utvrđena normalna razdioba ( $p < 0,05$ ), pa je za navedene varijable provedena normalizacija (logaritamska transformacija) te su tako korigirane vrijednosti korištene u klaster analizi. Korištenjem klaster analize hijerarhijskog modela dobiven je orijentacijski broj klastera (skupina) u koje se grupiraju ispitivani izvori (Wardova metoda, kvadrat Euklidskih udaljenosti), a ti su rezultati prikazani u dendrogramu na **Slici 22**.

Temeljem tako provedene analize i orijentacijski dobivenih klastera provedena je K–means klaster analiza korištenjem 2 modela od 4 i 7 klastera. Pri tome, odluka o raspodjeli u pojedini klaster zasniva se na analizi varijance (ANOVA). Test signifikantnosti u ANOVA–i ispituje varijabilnost između grupe s varijabilnošću unutar grupa, kada se testira hipoteza da se sredine između grupa međusobno razlikuju. Rezultati za model 4, odnosno 7 klastera prikazani su u **Tablicama 44-51**.





**Slika 22.** Dendrogram (engl. *Tree Diagram for 43 Cases*) izrađen primjenom Wardove metode (engl. *Ward's method*) na temelju kvadrata Euklidovih udaljenosti (engl. *Squared Euclidean distance*)

## K-means model s 4 klastera

Tablica 44. Srednje vrijednosti za pojedine klastera za model od četiri klastera

	Klaster 1	Klaster 2	Klaster 3	Klaster 4
Temperatura	14,8136	12,8525	14,7726	17,0720
pH	7,5436	7,5913	7,3737	7,9420
vodljivost	650,1309	381,5138	824,2016	658,8400
Isparni ostatak	361,2245	243,2150	490,0847	392,2000
Ukupna tvrdoća	300,4209	188,7038	362,0163	139,1220
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0345	0,0363	0,0405	0,0300
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	462,0454	244,8200	581,7448	482,3200
Ca <sup>2+</sup>	77,0200	51,6275	92,4790	29,0000
Mg <sup>2+</sup>	29,4018	15,1138	34,9100	18,6040
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	75,7864	36,1175	71,7795	200,2800
Cl <sup>-</sup>	4,3618	9,1463	12,6700	6,8200
Mn	56,3973	31,0975	139,2268	42,4660
Ln mutnoća	0,7564	1,3213	1,7374	0,5560
Ln otopljeni kisik	0,0109	0,2675	0,4447	0,4160
Ln NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-1,9209	-2,9363	-1,1968	-0,6300
Ln NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,4691	1,8738	0,6416	-0,0100
Ln alkalitet	2,0045	1,3663	2,3763	2,0320
Ln F	4,6609	4,5975	5,1821	5,2500
Ln K	0,2673	0,2838	0,5805	-0,2960

Ln Na	3,0827	2,4125	3,6184	4,5600
Ln SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,5982	2,6863	2,1642	2,0880
Ln As	1,6209	0,4400	2,3432	3,9100
Ln Fe	5,4909	4,9963	6,5274	5,4880
Ln ukupni koliformi	-0,0127	2,4688	0,0953	0,3320
Ln <i>E. coli</i>	0,0000	2,0888	-0,1163	0,0000

**Tablica 45.** Udaljenosti među klasterima u modelu od 4 klastera (Euklidske udaljenosti između klastera su ispod dijagonale, a kvadrati Euklidskih udaljenosti iznad dijagonale)

	Klaster 1	Klaster 2	Klaster 3	Klaster 4
Klaster 1	0	5954,167	2889,91	1824,111
Klaster 2	77,16325	0	16621,51	7425,356
Klaster 3	53,75788	128,924	0	5068,436
Klaster 4	42,70962	86,171	71,19	0

**Tablica 46.** Rezultati analize varijance za predloženi model od 4 klastera

	Suma kvadrata između klastera	df (stupanj slobode)	Suma kvadrata unutar klastera	df (stupanj slobode)	F	p
Temperatura	56	3	81,3	39	8,89847	0,000128
pH	1	3	2,2	39	7,96157	0,000292
Vodljivost	1119735	3	185967,4	39	78,27473	0,000000
Isparni ostatak	367684	3	154693,6	39	30,89908	0,000000

Ukupna tvrdoća	295488	3	174532,4	39	22,00933	0,000000
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0	3	0,0	39	0,49304	<b>0,689185</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	642319	3	105569,3	39	79,09638	0,000000
Ca <sup>2+</sup>	20709	3	15149,7	39	17,77003	0,000000
Mg <sup>2+</sup>	2698	3	1719,7	39	20,39864	0,000000
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	89168	3	82850,7	39	13,99122	0,000002
Cl <sup>-</sup>	515	3	2002,3	39	3,34116	0,028872
Mn	97039	3	183347,1	39	6,88046	0,000788
Ln mutnoća	10	3	34,0	39	3,68072	0,019943
Ln otopljeni kisik	1	3	7,3	39	2,47108	<b>0,076100</b>
Ln NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	23	3	61,3	39	4,90890	0,005464
Ln NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	16	3	60,5	39	3,45171	0,025581
Ln alkalitet	6	3	6,9	39	10,85023	0,000026
Ln F	3	3	14,8	39	2,97217	0,043397
Ln K	3	3	16,1	39	2,58176	<b>0,067173</b>
Ln Na	16	3	19,1	39	11,22573	0,000019
Ln SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	6	3	23,9	39	3,05011	0,039800
Ln As	42	3	103,6	39	5,21075	0,004017
Ln Fe	17	3	51,5	39	4,19897	0,011452
Ln ukupni koliformi	37	3	65,7	39	7,33856	0,000515
Ln <i>E. coli</i>	30	3	45,4	39	8,67528	0,000156

**Tablica 47.** Crpilišta pojedinog klastera i njihova udaljenost od središta klastera u modelu od 4 klastera

	Klaster 1		Klaster 2		Klaster 3		Klaster 4	
	Bunar	Udaljenost	Bunar	Udaljenost	Bunar	Udaljenost	Bunar	Udaljenost
1.	C-3	19,18873	C-6	9,59286	C-1	59,91035	C-22	49,68747
2.	C-5	32,57306	C-7	8,30640	C-2	32,02707	C-28	21,93752
3.	C-24	14,25059	C-8	34,35620	C-4	41,12145	C-29	21,83673
4.	C-31	34,21894	C-13	16,44531	C-9	35,38730	C-30	32,81256
5.	C-33	7,55258	C-15	23,59567	C-10	38,62249	C-40	19,96206
6.	C-34	10,46056	C-17	11,05171	C-11	10,13248		
7.	C-35	20,22713	C-19	10,87449	C-12	22,91578		
8.	C-36	17,31173	C-21	9,89529	C-14	21,35969		
9.	C-38	30,59954			C-16	28,01717		
10.	C-39	20,68265			C-18	33,87344		
11.	C-42	14,85106			C-20	25,74345		
12.					C-23	26,38026		
13.					C-25	39,83176		
14.					C-26	33,38358		
15.					C-27	32,01605		
16.					C-32	27,33474		
17.					C-37	27,83481		
18.					C-41	53,84375		
19.					C-43	44,86346		

C-1	Široko Polje	C-16	Čepin	C-31	Apševci
C-2	Semeljci	C-17	Dunav	C-32	Marinci
C-3	Ivanovci	C-18	Cerić	C-33	Podgrađe
C-4	Osijek	C-19	Bošnjaci	C-34	Mirkovci
C-5	Velimirovac	C-20	Nuštar	C-35	Tovarnik
C-6	Gornja Motičina	C-21	Sikirevci	C-36	Orolik
C-7	Seona	C-22	Strošinci	C-37	Slakovci
C-8	Trslana	C-23	Antin	C-38	Jankovci
C-9	Beli Manastir	C-24	Mohovo	C-39	Privlaka
C-10	Darda	C-25	Vrbanja	C-40	Skrotinci
C-11	Dalj	C-26	Skela	C-41	Šumarija
C-12	Donji Miholjac	C-27	Ilača	C-42	Nijemci
C-13	Belišće	C-28	Lipovac	C-43	Tordinci
C-14	Valpovo	C-29	Komletinci		
C-15	Đurđenovac	C-30	Korođ		

#### K-means model sa 7 klastera

**Tablica 48.** Srednje vrijednosti za pojedine klastera za model od sedam klastera

	Klaster 1	Klaster 2	Klaster 3	Klaster 4	Klaster 5	Klaster 6	Klaster 7
Temperatura	15,5880	14,7900	15,1570	13,7800	14,1833	13,0443	16,9575
pH	7,9020	7,5225	7,4060	7,1000	7,2900	7,5243	7,7250
Vodljivost	602,7700	645,4950	753,8060	749,4000	885,3633	380,9729	864,8550
Isparni ostatak	348,8000	356,9337	421,0900	641,0000	520,6383	236,7600	524,3750

## 4. Rezultati

Ukupna tvrdoća	169,6320	297,8050	354,9210	485,1600	416,9383	189,1757	185,9075
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0320	0,0350	0,0440	0,0200	0,0267	0,0329	0,0450
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	454,9300	457,1775	535,6640	489,2000	602,6800	248,4514	609,6400
Ca <sup>2+</sup>	36,9500	76,5813	89,7550	128,6000	111,0883	51,4029	44,1350
Mg <sup>2+</sup>	21,6300	29,1163	34,8360	43,6000	36,0717	15,4457	22,4150
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	207,1400	63,1438	62,8430	33,3300	71,7617	33,8843	113,4500
Cl <sup>-</sup>	5,4180	4,7613	8,8900	30,6400	17,2000	8,2214	6,3850
Mn	40,6200	58,3150	99,2640	8,2700	202,4683	31,3971	117,6925
Ln mutnoća	0,5200	0,6575	1,2940	-0,1900	2,4400	1,0243	1,5225
Ln otopljeni kisik	0,3940	0,0325	0,1500	0,0000	0,6083	0,1443	0,5500
Ln NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,6140	-2,0400	-1,8440	-3,3200	-0,6000	-3,1743	-0,5450
Ln NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,2460	1,6600	1,1470	4,4700	-0,2933	1,8471	-0,4675
Ln alkalitet	1,9820	1,9938	2,4260	2,0500	2,2833	1,3814	2,2625
Ln F	4,9540	4,7063	5,1580	4,6900	4,8983	4,6243	5,6325
Ln K	-0,2660	0,3225	0,5800	-0,8000	0,8467	0,1857	0,1750
Ln Na	4,2140	3,0625	3,1940	2,3000	3,5700	2,4029	4,9075
Ln SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,6080	1,5850	2,1250	3,5700	2,4433	2,5871	1,7750
Ln As	3,9280	1,8663	0,7530	-0,1700	3,6167	0,3857	3,3725
Ln Fe	5,6940	5,3613	6,0280	3,1400	7,4067	4,8614	6,2525
Ln ukupni koliformi	0,3320	-0,0175	0,0000	0,0000	0,0333	1,8771	0,4025

Ln <i>E.coli</i>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,5786	-0,5525
TDS	407,1812	433,0258	502,6058	439,5200	562,9628	247,8337	577,5875

**Tablica 49.** Udaljenosti među klasterima u modelu od 7 klastera (Euklidske udaljenosti između klastera su ispod dijagonale, a kvadrati Euklidskih udaljenosti iznad dijagonale)

	Klaster 1	Klaster 2	Klaster 3	Klaster 4	Klaster 5	Klaster 6	Klaster 7
Klaster 1	0	1603,047	4047,888	9595,976	10270,15	6175,02	6443,47
Klaster 2	40,0381	0	1231,330	5179,404	6109,62	6788,66	5384,48
Klaster 3	63,6230	35,090	0	3181,625	1941,17	13660,08	2608,50
Klaster 4	97,9591	71,968	56,406	0	4059,72	18818,05	6796,00
Klaster 5	101,3417	78,164	44,059	63,716	0	24864,05	2607,58
Klaster 6	78,5813	82,393	116,876	137,179	157,68	0	21923,32
Klaster 7	80,2713	73,379	51,074	82,438	51,06	148,07	0

**Tablica 50.** Rezultati analize varijance za predloženi model od 7 klastera

	Suma kvadrata između klastera	df (stupanj slobode)	Suma kvadrata unutar klastera	df (stupanj slobode)	F	p
Temperatura	48	6	78,7	34	3,44887	0,009071
pH	2	6	1,7	34	5,14351	0,000745
Vodljivost	1114274	6	69154,6	34	91,30589	0,000000
Isparni ostatak	426084	6	53660,7	34	44,99517	0,000000



Ukupna tvrdoća	364269	6	88756,5	34	23,25678	0,000000
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>0</b>	<b>6</b>	<b>0,0</b>	<b>34</b>	<b>0,88959</b>	<b>0,513357</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	570925	6	54100,1	34	59,80093	0,000000
Ca <sup>2+</sup>	27774	6	7583,4	34	20,75422	0,000000
Mg <sup>2+</sup>	2542	6	1485,8	34	9,69646	0,000003
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	107940	6	62270,3	34	9,82263	0,000003
Cl <sup>-</sup>	1111	6	1363,5	34	4,61838	0,001568
Mn	130446	6	145361,1	34	5,08523	0,000808
Ln mutnoća	17	6	20,0	34	4,68956	0,001416
<b>Ln otopljeni kisik</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>5,5</b>	<b>34</b>	<b>1,90075</b>	<b>0,109221</b>
Ln NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	37	6	44,3	34	4,78672	0,001232
Ln NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	42	6	33,0	34	7,25636	0,000048
Ln alkalitet	5	6	6,8	34	4,21374	0,002836
<b>Ln F</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>14,1</b>	<b>34</b>	<b>1,44224</b>	<b>0,227606</b>
Ln K	6	6	13,4	34	2,33461	0,053863
Ln Na	22	6	11,3	34	11,06089	0,000001
Ln SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	8	6	19,5	34	2,41147	0,047528
Ln As	80	6	55,5	34	8,19514	0,000016
Ln Fe	32	6	33,2	34	5,40683	0,000518
Ln ukupni koliformi	19	6	45,6	34	2,39159	0,049091
Ln <i>E.coli</i>	17	6	29,8	34	3,18445	0,013731

---

TDS                      466940                      6    30093,7                      34    87,92527    0,000000

---

**Tablica 51.** Članovi pojedinog klastera i njihova udaljenost od središta klastera u modelu od 7 klastera

	Klaster 1		Klaster 2		Klaster 3		Klaster 4		Klaster 5		Klaster 6		Klaster 7	
	Bunar	Udaljenost	Bunar	Udaljenost	Bunar	Udaljenost	Bunar	Udaljenost	Bunar	Udaljenost	Bunar	Udaljenost	Bunar	Udaljenost
1.	C-1	55,26340	C-18	0,000	C-3	17,90340	C-4	27,97404	C-16	31,41639	C-5	31,04838	C-6	11,27447
2.	C-2	35,13389			C-9	21,58618	C-10	31,10924	C-22	32,37474	C-24	13,83647	C-7	8,10461
3.					C-12	12,97251	C-11	19,17723	C-23	26,8833	C-28	16,55095	C-8	35,62958
4.					C-20	18,81385	C-14	17,31017	C-26	31,71154	C-29	14,61837	C-13	11,86656
5.					C-27	23,95750	C-25	29,38242	C-30	32,37474	C-31	10,17915	C-15	19,90294
6.					C-32	12,84553	C-43	34,68686			C-33	9,72895	C-17	41,61209
7.					C-36	17,17775					C-34	9,96528	C-19	16,68321
8.					C-37	9,16515					C-35	20,67698	C-21	16,31561
9.					C-38	23,56725					C-39	21,74676		
10.					C-41	51,65412					C-40	19,90361		
11.											C-42	15,40278		

#### 4.1.3.3. Linearna diskriminacijska analiza

Linearna diskriminacijska analiza (LDA) provedena je korištenjem originalnog skupa podataka za 4, odnosno 7 klastera kao zavisne varijable. Za varijable koje nisu imale normalnu raspodjelu korištene su logaritamski transformirane vrijednosti. Stvarni broj klastera korišten u LDA-i za model od 7 klastera bio je u stvari manji, njih 6, jer je u modelu sa 7 klastera u jednom od klastera grupiran samo jedan izvor, te se nije mogao analizirati korištenjem LDA-e. Kako bi se dobio diskriminacijski model koji uključuje što manji broj prediktivnih varijabli, a koji i dalje ima dovoljno statističke snage, korištena je stupnjevita analiza uključivanja novih varijabli (engl. *forward stepwise analysis*). U nastavku su prikazani klasifikacijski modeli za separaciju između klastera za oba modela (**Tablice 52 - 55**).

#### I. Model s 4 klastera

**Tablica 52.** Rezultati analize varijance za predloženi model od 4 klastera

---

Step 12, N of vars in model: 12; Grouping: Klaster\_4 (4 grps)

Wilks' Lambda: ,01660 approx. F (36,83)=6,9622 p< ,0000

---

Wilk's Lambda	Partial Lambda	F- remove	p	Toler.	1-toler
------------------	-------------------	--------------	---	--------	---------

---

	(3,25)					
TDS	0,019154	0,866681	1,435715	0,253374	0,792304	0,207696
<b>Ln Na</b>	<b>0,029534</b>	<b>0,562061</b>	<b>7,272212</b>	<b>0,000938</b>	<b>0,275294</b>	<b>0,724706</b>
<b>Ca</b>	<b>0,031930</b>	<b>0,519894</b>	<b>8,619057</b>	<b>0,000328</b>	<b>0,176193</b>	<b>0,823807</b>
<b>Mg</b>	<b>0,027029</b>	<b>0,614160</b>	<b>5,863580</b>	<b>0,003073</b>	<b>0,425616</b>	<b>0,574384</b>
<b>PO<sub>4</sub></b>	<b>0,023773</b>	<b>0,698274</b>	<b>4,032962</b>	<b>0,016727</b>	<b>0,390682</b>	<b>0,609319</b>
<b>Temperatura</b>	<b>0,024867</b>	<b>0,667551</b>	<b>4,648127</b>	<b>0,009272</b>	<b>0,307297</b>	<b>0,692703</b>
Cl	0,020755	0,799794	2,336340	0,095215	0,290902	0,709099
<b>Ln F</b>	<b>0,023367</b>	<b>0,710418</b>	<b>3,804474</b>	<b>0,020941</b>	<b>0,464522</b>	<b>0,535478</b>
<b>Ln ukupni koliformi</b>	<b>0,022877</b>	<b>0,725607</b>	<b>3,529460</b>	<b>0,027553</b>	<b>0,152908</b>	<b>0,847092</b>
Ln <i>E. coli</i>	0,020131	0,824607	1,985188	0,139045	0,148307	0,851693
Ln K	0,019173	0,865822	1,446409	0,250424	0,617348	0,382652
Ln SO <sub>4</sub>	0,018431	0,900675	1,029271	0,394687	0,253916	0,746084

**Tablica 53.** Kvadrati Mahalanobisovih udaljenosti, F i p vrijednosti u modelu s 4 klastera

	<b>G 1:1</b>	<b>G 2:2</b>	<b>G 3:3</b>	<b>G 4:4</b>
<b>Kvadrati Mahalanobisovih udaljenosti</b>				
<b>G 1:1</b>	0	11,87025	20,03485	93,65932
<b>G 2:2</b>	11,87025	0	12,68324	84,17706
<b>G 3:3</b>	20,03485	12,68324	0	39,80846
<b>G 4:4</b>	93,65932	84,17706	39,80846	0

**F – vrijednost (df = 12,28)**

<b>G 1:1</b>		3,72002	7,38379	25,95328
<b>G 2:2</b>	3,72002		4,42649	22,38326
<b>G 3:3</b>	7,38379	4,42649		12,12503
<b>G 4:4</b>	25,95328	22,38326	12,12503	
<b>p – vrijednost</b>				
<b>G 1:1</b>		0,002030	0,000007	0,000000
<b>G 2:2</b>	0,002030		0,000573	0,000000
<b>G 3:3</b>	0,000007	0,000573		0,000000
<b>G 4:4</b>	0,000000	0,000000	0,000000	

**Tablica 54.** Rezultati analize varijance za predloženi model od 4 klastera

	<b>G 1:1</b>	<b>G 2:2</b>	<b>G 3:3</b>	<b>G 4:4</b>
	<b>p=0,25581</b>	<b>p=0,23256</b>	<b>P=0,32558</b>	<b>p=0,18605</b>
<b>TDS</b>	0,081	0,082	0,070	0,043
<b>Ln Na</b>	28,080	21,041	19,598	14,618
<b>Ca</b>	2,690	2,714	2,461	2,076
<b>Mg</b>	3,677	3,861	3,428	2,663
<b>PO<sub>4</sub></b>	0,304	0,349	0,319	0,248
<b>Temperatura</b>	27,622	28,172	26,238	22,032
<b>Cl</b>	-1,668	-2,162	-1,877	-1,731
<b>Ln F</b>	48,415	50,565	45,235	39,691
<b>Ln UK</b>	39,858	39,811	35,580	31,348

Ln EC	-31,952	-30,965	-27,171	-23,820
Ln K	-5,811	-8,910	-7,878	-7,536
Ln SO <sub>4</sub>	8,209	9,892	7,298	9,058
Constant	-603,136	-605,252	-500,145	-351,939

**Tablica 55.** Matrica klasifikacije za model s 4 klastera pri čemu redovi predstavljaju klasifikaciju prije analize, a stupci klasifikaciju temeljem klasifikacijskih jednadžbi linearne klasifikacijske analize (engl. *Classification Matrix Rows: Observed classifications Columns: Predicted classifications*)

	Postotak ispravno klasificiranih	G 1:1 p=0,25581	G 2:2 p=0,23256	G 3:3 p=0,32558	G 4:4 p=0,18605
<b>G 1:1</b>	100	11	0	0	0
<b>G 2:2</b>	90	1	9	0	0
<b>G 3:3</b>	92,86	0	1	13	0
<b>G 4:4</b>	100	0	0	0	8
Ukupno	95,35	12	10	13	8

**Tablica 56.** Rezultati diskriminacijske analize između grupa u inicijalnom provjeravanju Hi-kvadrat testom (engl. *Chi-Square Test with Successive Roots Removed*)

	Eigenvalue	Canonical R	Wilk's Lambda	$\chi^2$	df	p
0	12,96616	0,963534	0,016600	139,3439	36	0,000000
1	1,70621	0,794028	0,231839	49,6983	22	0,000644
<b>2</b>	<b>0,59387</b>	<b>0,610406</b>	<b>0,627405</b>	<b>15,8496</b>	<b>10</b>	<b>0,104021</b>

**Tablica 57.** Nestandardizirani koeficijenti za kanoničke varijable (engl. *Raw Coefficients for Canonical Variables*)

	Korijen 1	Korijen 2	Korijen 3
TDS	-0,00414	0,00121	0,00100
<b>Ln Na</b>	-1,15348	-1,85698	0,23209
<b>Ca</b>	-0,06721	0,01466	-0,02375
<b>Mg</b>	-0,11634	0,07497	-0,01561
<b>PO<sub>4</sub></b>	-0,00772	0,01590	0,00344
<b>Temperatura</b>	-0,61856	0,30796	0,07702
Cl	0,01465	-0,13569	0,07086
<b>Ln F</b>	-1,04202	0,62715	-0,95562
<b>Ln ukupni koliformi</b>	-0,92823	-0,03443	-0,83553
Ln <i>E. coli</i>	0,85063	0,34174	0,86006
Ln K	-0,05441	-0,86827	0,26100
Ln SO <sub>4</sub>	-0,00703	0,19178	-1,32254
Constant	28,82431	-5,30971	6,49404
Eigenval	12,96616	1,70621	0,59387
Cum. Prop	0,84934	0,96110	1,00000

**Tablica 58.** Standardizirani koeficijenti za kanoničke varijable (engl. *Standardized Coefficients for Canonical Variables*)

	Korijen 1	Korijen 2	Korijen 3
--	-----------	-----------	-----------

TDS	-0,40929	0,12000	0,09919
<b>Ln Na</b>	-0,78561	-1,26475	0,15807
<b>Ca</b>	-1,64666	0,35914	-0,58202
<b>Mg</b>	-0,87029	0,56082	-0,11676
<b>PO<sub>4</sub></b>	-0,45849	0,94380	0,20421
<b>Temperatura</b>	-0,99605	0,49590	0,12402
Cl	0,10391	-0,96249	0,50263
<b>Ln F</b>	-0,65118	0,39192	-0,59719
<b>Ln ukupni koliformi</b>	-1,20730	-0,04478	-1,08673
Ln <i>E. coli</i>	0,91548	0,36780	0,92564
Ln K	-0,03575	-0,57050	0,17149
Ln SO <sub>4</sub>	-0,00535	0,14600	-1,00684
Eingeval	12,96616	1,70621	0,59387
Cum. Prop	0,84934	0,96110	1,00000

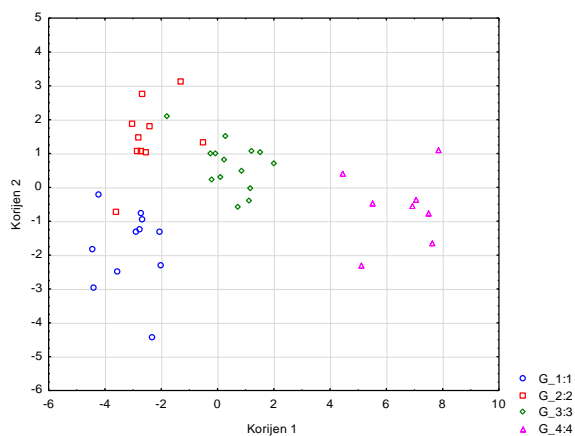
**Tablica 59.** Matrica strukturnih faktora korelacijskih varijabli – kanonički korijeni (skupne međugrupne korelacije)

	<b>Korijen 1</b>	<b>Korijen 2</b>	<b>Korijen 3</b>
TDS	-0,316394	0,028613	0,112340
<b>Ln Na</b>	-0,201352	-0,389089	0,556150
<b>Ca</b>	-0,164979	0,164498	-0,472237
<b>Mg</b>	-0,262063	0,247598	-0,222483
<b>PO<sub>4</sub></b>	-0,063621	0,032809	0,577129

<b>Temperatura</b>	-0,149993	-0,022642	0,324077
Cl	-0,061665	-0,278751	-0,411854
<b>Ln F</b>	-0,109121	-0,136091	-0,122980
<b>Ln ukupni koliformi</b>	0,187218	-0,154643	-0,325717
Ln <i>E. coli</i>	0,211610	-0,076286	-0,375404
Ln K	-0,053985	-0,207811	-0,250514
Ln SO <sub>4</sub>	0,048811	-0,175258	-0,607958

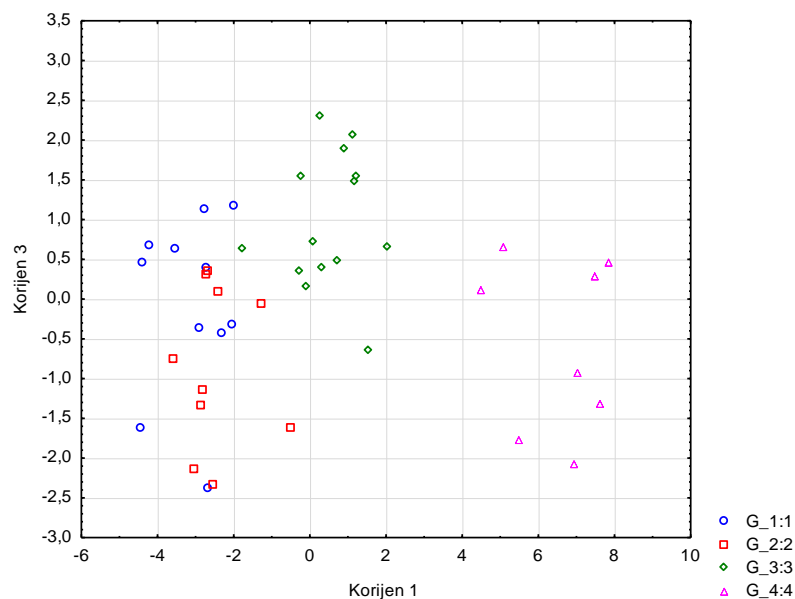
**Tablica 60.** Srednje vrijednosti kanoničkih varijabli (engl. *Means of Canonical variables*) za model s 4 klastera

	<b>Korijen 1</b>	<b>Korijen 2</b>	<b>Korijen 3</b>
<b>G 1:1</b>	-3,10377	-1,79616	-0,052665
<b>G 2:2</b>	-2,45535	1,49170	-0,852551
<b>G 3:3</b>	0,48877	0,66834	0,974324
<b>G 4:4</b>	6,48152	-0,56450	-0,566964

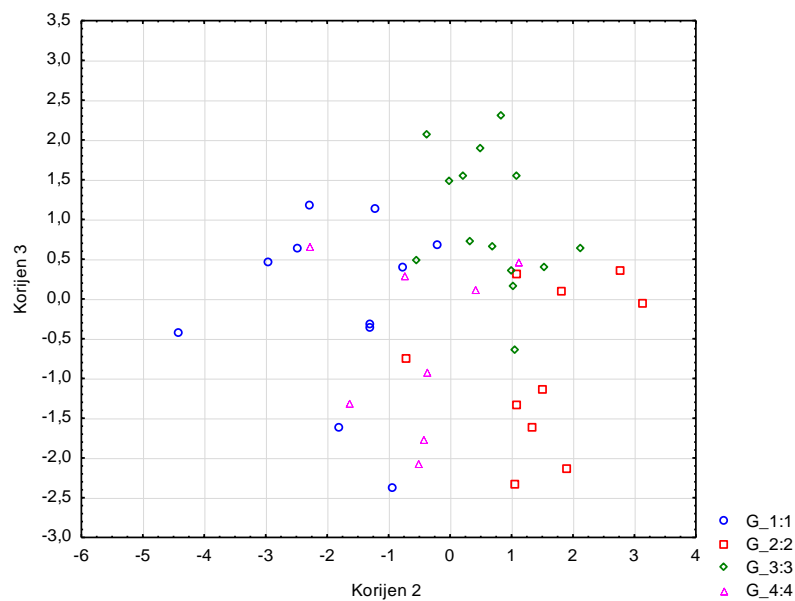


**Slika 23.** Dijagram raspršenja pojedinačnih izvora prema kanoničkim koeficijentima korijena 1 prema korijenu 2 za model s 4 klastera





**Slika 24.** Dijagram raspršenja pojedinačnih izvora prema kanoničkim koeficijentima korijena 1 prema korijenu 3 za model s 4 klastera



**Slika 25.** Dijagram raspršenja pojedinačnih izvora prema kanoničkim koeficijentima korijena 2 prema korijenu 3 za model s 4 klastera

## Model sa 7 klastera

Tablica 61. Rezultati analize varijance za predloženi model od 7 klastera

Step 17, N of vars in model: 17; Grouping: Klaster_7 (6 grps)						
Wilks' Lambda: 0,00019 approx. F (85,101)=5,8170 p< 0,0000						
	Wilk's Lambda	Partial Lambda	F- remove (3,25)	p	Toler.	1-toler
<b>TDS</b>	<b>0,000349</b>	<b>0,541969</b>	<b>3,380500</b>	<b>0,022476</b>	<b>0,419946</b>	<b>0,580054</b>
Ln Na	0,000269	0,703479	1,686025	0,183974	0,274221	0,725779
<b>Mn</b>	<b>0,000552</b>	<b>0,342588</b>	<b>7,675828</b>	<b>0,000361</b>	<b>0,224601</b>	<b>0,775399</b>
Ln K	<b>0,000457</b>	<b>0,414292</b>	<b>5,655032</b>	<b>0,002082</b>	<b>0,228784</b>	<b>0,771216</b>
<b>Mg</b>	<b>0,000430</b>	<b>0,440176</b>	<b>5,087276</b>	<b>0,003604</b>	<b>0,369366</b>	<b>0,630634</b>
Ln <i>E. coli</i>	<b>0,000425</b>	<b>0,445491</b>	<b>4,978849</b>	<b>0,004014</b>	<b>0,062833</b>	<b>0,937168</b>
Cl	0,000293	0,645481	2,196931	0,095181	0,204813	0,795187
Ca	0,000268	0,706060	1,665244	0,189011	0,222660	0,777341
Ln As	0,000274	0,689541	1,800962	0,158465	0,348243	0,651757
<b>Ln Fe</b>	<b>0,000332</b>	<b>0,569973</b>	<b>3,017871</b>	<b>0,034456</b>	<b>0,199381</b>	<b>0,800619</b>
NO <sub>2</sub>	0,000286	0,660830	2,052998	0,114434	0,389078	0,610922
pH	0,000274	0,691172	1,787274	0,161304	0,248879	0,751121
Ln F	0,000312	0,606899	2,590886	0,057983	0,311101	0,688899
<b>Ln ukupni koliformi</b>	<b>0,000329</b>	<b>0,575385</b>	<b>2,951869</b>	<b>0,037297</b>	<b>0,115416</b>	<b>0,884584</b>
Ln SO <sub>4</sub>	0,000245	0,772224	1,179846	0,353746	0,176017	0,823983
PO <sub>4</sub>	0,000267	0,708927	1,642327	0,194727	0,296989	0,703011
Temperatura	0,000250	0,756965	1,284261	0,309600	0,302680	0,697320

**Tablica 62.** Kvadrati Mahalanobisovih udaljenosti, F i p vrijednosti u modelu sa 7 klastera

	<b>G 1:1</b>	<b>G 2:3</b>	<b>G 3:4</b>	<b>G 4:5</b>	<b>G 5:6</b>	<b>G 6:7</b>
<b>G 1:1</b>	0	103,9788	69,1854	139,3529	100,0049	210,4109
<b>G 2:3</b>	103,9788	0	54,2086	111,0153	29,2208	98,2647
<b>G 3:4</b>	69,1854	54,2086	0	57,2348	45,1493	168,4570
<b>G 4:5</b>	139,3529	111,0153	57,2348	0	52,0011	139,3333
<b>G 5:6</b>	100,0049	29,2208	45,1493	52,0011	0	49,9587
<b>G 6:7</b>	210,4109	98,2647	168,4570	139,3333	49,9587	0

**Tablica 63.** F - vrijednost u modelu sa 7 klastera

	<b>G 1:1</b>	<b>G 2:3</b>	<b>G 3:4</b>	<b>G 4:5</b>	<b>G 5:6</b>	<b>G 6:7</b>
<b>G 1:1</b>		5,66334	3,39144	6,50574	5,530685	11,00188
<b>G 2:3</b>	5,66334		6,64321	12,09317	5,001998	14,27229
<b>G 3:4</b>	3,39144	6,64321		5,10115	5,728288	18,87473
<b>G 4:5</b>	6,50574	12,09317	5,10115		5,841626	14,01039
<b>G 5:6</b>	5,53069	5,00200	5,72829	5,84163		7,56169
<b>G 6:7</b>	11,00188	14,27229	18,87473	14,01039	7,561694	

**Tablica 64.** p - vrijednost u modelu sa 7 klastera

	<b>G 1:1</b>	<b>G 2:3</b>	<b>G 3:4</b>	<b>G 4:5</b>	<b>G 5:6</b>	<b>G 6:7</b>
<b>G 1:1</b>		0,000188	0,005216	0,000068	0,000222	0,000001
<b>G 2:3</b>	0,000188		0,000058	0,000000	0,000447	0,000000
<b>G 3:4</b>	0,005216	0,000058		0,000391	0,000173	0,000000

<b>G 4:5</b>	0,000068	0,000000	0,000391		0,000150	0,000000
<b>G 5:6</b>	0,000222	0,000447	0,000173	0,000150		0,000022
<b>G 6:7</b>	0,000001	0,000000	0,000000	0,000000	0,000022	

**Tablica 65.** Rezultati analize varijance za predloženi model od 7 klastera

	<b>G 1:1</b>	<b>G 2:3</b>	<b>G 3:4</b>	<b>G 4:5</b>	<b>G 5:6</b>	<b>G 6:7</b>
	<b>p=0,04762</b>	<b>p=0,23810</b>	<b>p=0,14286</b>	<b>p=0,11905</b>	<b>p=0,26190</b>	<b>p=0,19048</b>
<b>TDS</b>	0,35	0,29	0,36	0,24	0,22	0,10
Ln Na	16,24	3,30	17,54	12,25	4,36	-4,49
<b>Mn</b>	0,47	0,11	0,23	0,20	0,15	0,09
<b>Ln K</b>	35,29	28,73	42,36	54,53	39,97	37,84
<b>Mg</b>	-4,72	-3,96	-4,66	-5,94	-4,87	-5,32
<b>Ln EC</b>	-74,97	-82,14	-79,11	-100,64	-86,88	-92,27
Cl	3,85	3,14	4,34	4,95	3,89	3,55
Ca	3,41	3,25	3,23	3,26	3,09	2,80
Ln As	4,91	1,23	4,97	5,63	5,12	4,59
<b>Ln Fe</b>	-25,27	-11,38	-18,18	-20,25	-16,04	-12,64
NO <sub>2</sub>	-1569,16	-1030,30	-1249,79	-1299,50	-1184,25	-1112,88
pH	433,77	406,34	423,07	448,58	425,32	419,66
Ln F	108,15	111,15	113,29	128,93	116,11	116,08
<b>Ln UK</b>	39,99	43,01	40,06	49,62	42,23	42,94
Ln SO <sub>4</sub>	-33,65	-27,61	-36,78	-38,35	-32,67	-25,26

PO <sub>4</sub>	-0,13	-0,10	-0,14	-0,17	-0,18	-0,26
Temperatura	-2,64	-0,07	-2,48	-0,22	-1,14	-2,70
Constant	-2040,96	-1856,38	-1989,10	-2181,86	-1908,18	-1771,65

**Tablica 66.** Matrica klasifikacije za model sa 7 klastera pri čemu redovi predstavljaju klasifikaciju prije analize, a stupci klasifikaciju temeljem klasifikacijskih jednadžbi linearne klasifikacijske analize (engl. *Classification Matrix Rows: Observed classifications Columns: Predicted classifications*)

	Postotak ispravno klasificiranih	<b>G 1:1</b> p=0,04762	<b>G 2:3</b> p=0,23810	<b>G 3:4</b> p=0,14286	<b>G 4:5</b> p=0,11905	<b>G 5:6</b> p=0,26190	<b>G 6:7</b> p=0,19048
<b>G 1:1</b>	100	2	0	0	0	0	0
<b>G 2:3</b>	100	0	10	0	0	0	0
<b>G 3:4</b>	100	0	0	6	0	0	0
<b>G 4:5</b>	100	0	0	0	5	0	0
<b>G 5:6</b>	100	0	0	0	0	11	0
<b>G 6:7</b>	100	0	0	0	0	0	8
Ukupno	100	2	10	6	5	11	8

**Tablica 67.** Rezultati diskriminacijske analize između grupa u inicijalnom provjeravanju Hi-kvadrat testom (engl. *Chi-Square Test with Successive Roots Removed*)

	<b>Eigenvalue</b>	<b>Canonical R</b>	<b>Wilk's Lambda</b>	$\chi^2$	<b>df</b>	<b>p</b>
0	19,91655	0,975803	0,000189	252,8864	85	0,000000
1	10,45561	0,955357	0,003959	163,1905	64	0,000000
2	3,95124	0,893325	0,045347	91,2553	45	0,000055

3	1,53277	0,777930	0,224526	44,0660	28	0,027369
4	<b>0,75848</b>	<b>0,656756</b>	<b>0,568672</b>	<b>16,6513</b>	<b>13</b>	<b>0,215737</b>

**Tablica 68.** Nestandardizirani koeficijenti za kanoničke varijable (engl. *Raw Coefficients for Canonical Variables*)

	Korijen 1	Korijen 2	Korijen 3	Korijen 4	Korijen 5
<b>TDS</b>	0,0198	-0,0074	-0,00098	0,00585	-0,0034
Ln Na	1,6435	0,6288	-0,57685	0,87070	-0,6517
<b>Mn</b>	0,0140	0,0065	-0,03161	-0,00805	0,0037
<b>Ln K</b>	0,3539	2,4571	0,18528	0,34530	0,1479
<b>Mg</b>	0,0390	-0,1950	0,04169	0,03292	0,0408
<b>Ln <i>E. coli</i></b>	0,7737	-1,7713	-1,23408	1,96130	0,5699
Cl	0,0585	0,1681	-0,00332	0,05086	-0,0004
Ca	0,0399	-0,0096	0,00524	-0,04863	0,0020
Ln As	-0,0040	0,4663	-0,31163	0,43399	0,5243
<b>Ln Fe</b>	-0,5371	-0,7555	1,03293	0,23101	-0,5558
NO <sub>2</sub>	-14,9084	-23,0563	45,50773	8,80130	-13,0795
pH	0,6954	3,8453	-1,25249	-1,93700	1,6663
Ln F	-0,0644	1,6395	0,99531	-1,19474	-0,1010
<b>Ln ukupni koliformi</b>	-0,0432	0,5326	0,66479	-1,45638	-0,5343
Ln SO <sub>4</sub>	-0,8567	-0,9305	-0,02924	-0,43530	-0,9780
PO <sub>4</sub>	0,0099	-0,0093	0,00700	-0,01156	-0,0015

Temperatura	0,0742	-0,0672	0,39892	-0,57661	0,2933
Constant	-21,5978	-24,3978	-5,35644	25,72775	-9,3643
Eigenval	19,9166	10,4556	3,95124	1,53277	0,7585
Cum. Prop	0,5440	0,8295	0,93742	0,97928	1,0000

**Tablica 69.** Standardizirani koeficijenti za kanoničke varijable (engl. *Standardized Coefficients for Canonical Variables*)

	Korijen 1	Korijen 2	Korijen 3	Korijen 4	Korijen 5
<b>TDS</b>	0,97569	-0,36320	-0,04801	0,28798	- 0,165438
Ln Na	0,87209	0,33365	-0,30610	0,46202	- 0,345823
<b>Mn</b>	0,73446	0,33862	-1,65460	-0,42157	0,194962
<b>Ln K</b>	0,23636	1,64115	0,12375	0,23064	0,098802
<b>Mg</b>	0,24361	-1,21691	0,26021	0,20544	0,254562
<b>Ln <i>E. coli</i></b>	0,86158	-1,97243	-1,37423	2,18403	0,634674
Cl	0,43987	1,26376	-0,02500	0,38245	- 0,003298
Ca	0,82910	-0,20043	0,10888	-1,01114	0,041172
Ln As	-0,00530	0,61740	-0,41261	0,57462	0,694231
<b>Ln Fe</b>	-0,58592	-0,82408	1,12674	0,25199	- 0,606254
NO <sub>2</sub>	-0,28007	-0,43313	0,85489	0,16534	- 0,245708
pH	0,17925	0,99118	-0,32285	-0,49929	0,429505

Ln F	-0,03566	0,90839	0,55147	-0,66196	- 0,055943
<b>Ln ukupni koliformi</b>	-0,05835	0,71873	0,89715	-1,96541	- 0,721088
Ln SO <sub>4</sub>	-0,68619	-0,74530	-0,02342	-0,34867	- 0,783419
PO <sub>4</sub>	0,57241	-0,53900	0,40401	-0,66740	- 0,084978
Temperatura	0,10859	-0,09837	0,58399	-0,84411	0,429373
Eingeval	19,91655	10,45561	3,95124	1,53277	0,758484
Cum. Prop	0,54395	0,82951	0,93742	0,97928	1,000000

**Tablica 70.** Matrica strukturnih faktora korelacijskih varijabli – kanonički korijeni (skupne međugrupne korelacije)

	<b>Korijen 1</b>	<b>Korijen 2</b>	<b>Korijen 3</b>	<b>Korijen 4</b>	<b>Korijen 5</b>
<b>TDS</b>	0,584892	- 0,042671	0,170525	- 0,091391	- 0,028241
Ln Na	0,242676	0,302536	0,203822	0,189652	0,107731
<b>Mn</b>	0,213213	- 0,017453	- 0,466196	- 0,123199	- 0,225391
<b>Ln K</b>	0,047100	0,052297	0,046055	0,199059	- 0,284766
<b>Mg</b>	0,220181	- 0,315223	0,033046	- 0,012009	0,177901
<b>Ln E. coli</b>	- 0,160971	- 0,002778	- 0,116632	0,155212	- 0,334320



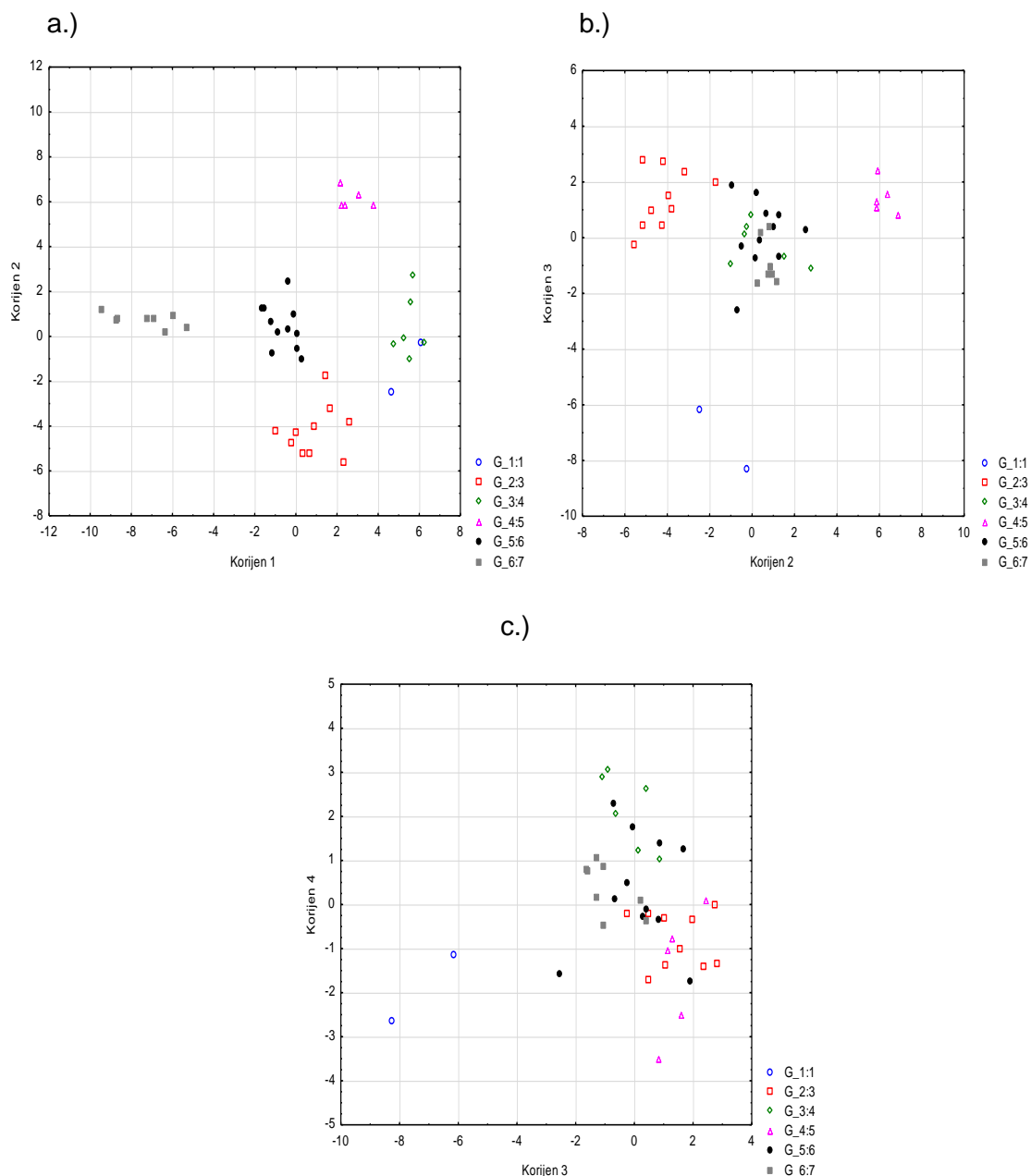
Cl	0,050546	-	-	-	-
		0,007575	0,140639	0,025491	0,373143
Ca	0,145311	-	-	-	-
		0,274382	0,114984	0,052786	0,211720
Ln As	0,157344	0,195346	-	0,288166	0,419443
			0,070779		
<b>Ln Fe</b>	0,141383	0,037401	-	0,166710	-
			0,100051		0,159116
NO <sub>2</sub>	0,014504	0,000238	0,126445	0,159501	-
					0,229740
pH	-	0,169557	0,076087	-	0,311183
	0,054645			0,023240	
Ln F	0,110730	0,165382	0,068629	-	-
				0,126044	0,274592
<b>Ln ukupni koliformi</b>	-	0,048328	-	0,048824	-
	0,145174		0,099521		0,317802
Ln SO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-
	0,043896	0,007430	0,125788	0,071382	0,462779
PO <sub>4</sub>	0,073591	0,124548	0,153354	0,030592	0,286216
Temperatura	0,120300	0,121654	0,205766	-	0,276063
				0,264397	

**Tablica 71.** Srednje vrijednosti kanoničkih varijabli (engl. *Means of Canonical variables*)

za model sa 7 klastera

	Korijen 1	Korijen 2	Korijen 3	Korijen 4	Korijen 5
<b>G 1:1</b>	5,33706	-1,36392	-7,22612	-1,88541	0,014546
<b>G 2:3</b>	0,85971	-4,17571	1,41736	-0,78518	-0,310893

<b>G 3:4</b>	5,49729	0,43202	-0,21762	2,16211	-0,643425
<b>G 4:5</b>	2,69860	6,17098	1,44990	-1,53244	-0,453290
<b>G 5:6</b>	-0,64292	0,46056	0,14959	0,30614	1,323019
<b>G 6:7</b>	-7,33448	0,74647	-0,91383	0,36807	-0,668296



**Slika 26.** Dijagram raspršenja pojedinačnih izvora prema kanoničkim koeficijentima (a) korijena 1 prema korijenu 2, (b) korijena 2 prema korijenu 3, (c) korijena 3 prema korijenu 4 za model sa 7 klastera

## 4.1.3.4. Faktorska analiza

Faktorska analiza je korištena sa ciljem sažimanja većeg broja međusobno povezanih izvornih varijabli u manji broj, čime se na prikladan način reduciraju informacije dobivene u originalnom skupu varijabli. Nakon odabira 26 ulaznih varijabli te standardizacije njihovih vrijednosti, ispitana je opravdanost primjene same analize izradom korelacijske matrice originalnih varijabli.

Faktorska analiza, izrađena metodom glavnih komponenti, izdvojila je 6 faktora čija je Eigenvalue veća od 1 i koji pri tome objašnjavaju 84,28% ukupne varijabilnosti.

**Tablica 72.** Faktori izdvojeni faktorskom analizom – metodom glavnih komponenti

<b>Faktor</b>	<b>Eigenvalue</b>	<b>%Total variance</b>	<b>Cumulative Eigenvalue</b>	<b>Cumulative %</b>
<b>1</b>	8,442305	32,47040	8,44230	32,47040
<b>2</b>	5,084338	19,55515	13,52664	52,02555
<b>3</b>	3,436262	13,21639	16,96290	65,24194
<b>4</b>	2,199400	8,45923	19,16230	73,70117
<b>5</b>	1,585077	6,09645	20,74738	79,79762
<b>6</b>	<b>1,164068</b>	<b>4,47718</b>	<b>21,91145</b>	<b>84,27480</b>

Nakon što je obavljena faktorska analiza, izvršeno je rotiranje faktora s ciljem dobivanja jednostavnije strukture koju je moguće lakše tumačiti. Pri tome su upravo *varimax*–rotiranjem dobivena rješenja prikladna za tumačenje, jer je kut koji zatvaraju faktorske osi dobivene ortogonalnim rotiranjem pravi (90°), što znači da su faktori međusobno nezavisni. Matrica faktorskih opterećenja dobivena *varimax*–rotiranjem prikazana je u **Tablici 73**.

**Tablica 73.** Matrica faktorskih opterećenja nakon *varimax*-rotiranja faktora metodom glavnih komponenti

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4	Faktor 5	Faktor 6
Temperatura	<b>-0,506302</b>	-0,088682	-0,139037	<b>0,695812</b>	0,020709	0,047461
pH	<b>-0,781392</b>	0,178534	-0,004478	-0,068209	-0,003952	-0,122633
Vodljivost	<b>0,339080</b>	0,280262	0,104453	<b>0,849387</b>	0,055421	0,170449
Isparni ostatak	<b>0,317165</b>	<b>0,328091</b>	0,041696	<b>0,775910</b>	0,243283	0,078446
Ukupna tvrdoća	<b>0,925491</b>	-0,008493	0,007007	0,296183	0,093452	0,044662
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,082797	-0,029891	<b>0,850735</b>	0,083681	-0,164084	-0,004493
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,304739</b>	<b>0,337754</b>	0,119904	<b>0,834581</b>	-0,158084	0,134883
Ca	<b>0,935846</b>	0,019794	0,023834	0,177071	0,120062	0,081650
Mg	<b>0,714940</b>	-0,068129	-0,002848	<b>0,516098</b>	-0,023668	-0,036670
PO <sub>4</sub>	<b>-0,479089</b>	<b>0,516564</b>	-0,182244	0,293764	<b>-0,306017</b>	-0,210228
Cl	0,250765	0,089122	-0,148565	0,200307	<b>0,865088</b>	-0,004245
Mn	<b>0,340031</b>	0,102797	0,100263	0,265435	0,061686	<b>0,829778</b>
Ln mutnoća	0,278915	<b>0,730352</b>	0,247591	-0,169227	0,217544	<b>0,409895</b>
Ln otopljeni kisik	-0,092613	<b>0,925825</b>	0,199514	-0,006342	0,119409	0,000185
Ln NH <sub>4</sub>	-0,195100	<b>0,732652</b>	-0,047093	<b>0,452574</b>	-0,114951	0,159832
Ln NO <sub>3</sub>	0,267178	<b>-0,453067</b>	0,106143	-0,247663	0,241080	<b>-0,705899</b>
Ln Alkalitet	0,068017	0,095067	0,153360	<b>0,739869</b>	0,178790	0,099635
Ln F	<b>-0,356556</b>	-0,092698	<b>0,487286</b>	<b>0,502591</b>	0,142260	0,297237
Ln K	0,275643	0,213748	<b>0,674861</b>	0,009146	0,168404	0,061872
Ln Na	<b>-0,480153</b>	<b>0,476046</b>	0,076057	<b>0,652157</b>	-0,148356	0,090017

Ln SO <sub>4</sub>	-0,022142	-0,212324	0,094529	-0,084350	<b>0,908814</b>	-0,046734
Ln As	-0,184740	<b>0,769698</b>	-0,173663	0,296220	-0,253192	0,119816
Ln Fe	0,191820	<b>0,676349</b>	0,148368	0,171770	-0,079320	<b>0,582882</b>
Ln ukupni koliformi	-0,225757	0,262206	0,247706	<b>-0,733067</b>	<b>0,356195</b>	-0,037810
Ln <i>E. coli</i>	-0,203426	0,098245	<b>0,368528</b>	<b>-0,713842</b>	<b>0,434596</b>	-0,055566
TDS	0,273656	0,294360	0,189493	<b>0,834729</b>	0,046328	0,165285
Expl.Var	4,706470	4,313924	1,967055	6,486469	2,433879	2,003653
Prp.Totl	0,181018	0,165920	0,075656	0,249480	0,093611	0,077064

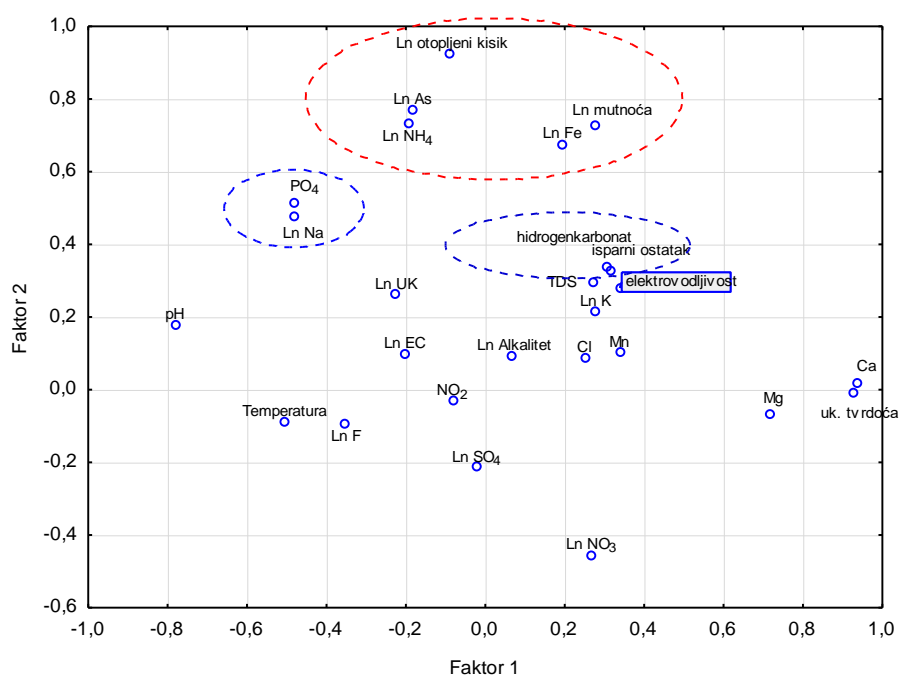
a jako korelirana faktorska opterećenja (0,75 – 1)

b srednje korelirana faktorska opterećenja (0,5 – 0,75)

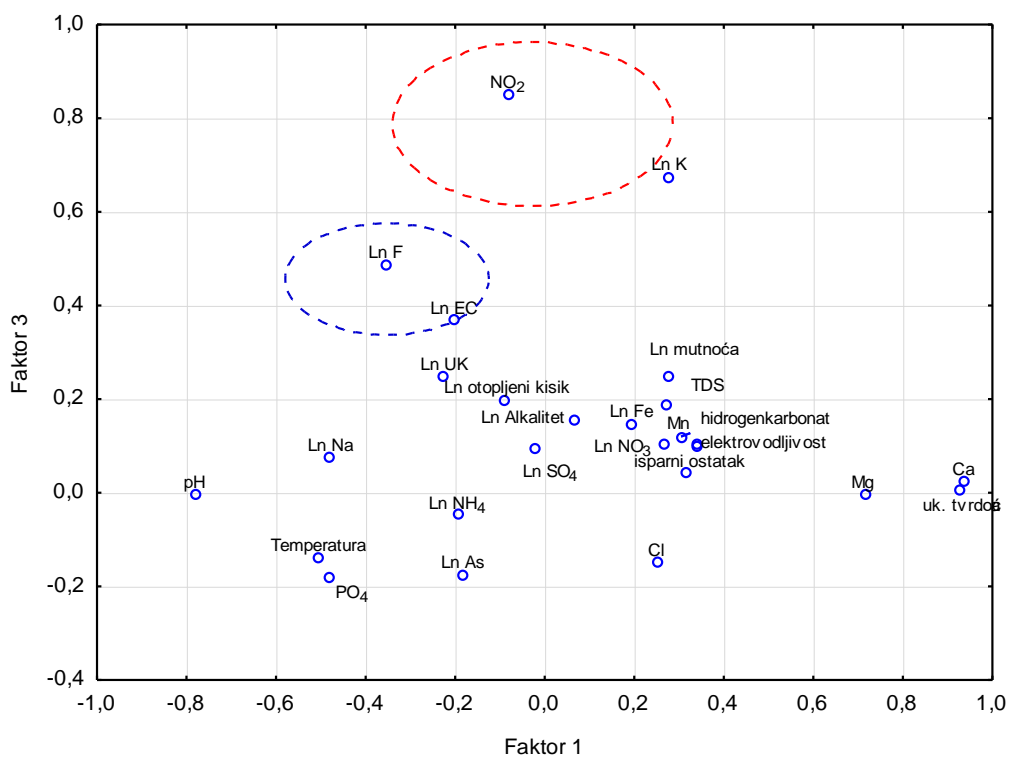
c slabo korelirana faktorska opterećenja (0,3 – 0,5)

S obzirom da prva četiri faktora objašnjavaju 67,2 % ukupne varijance, u nastavku su njihovi međusobni odnosi prikazani dvodimenzionalno (**Slika 27.**) i trodimenzionalno (**Slika 28.**).

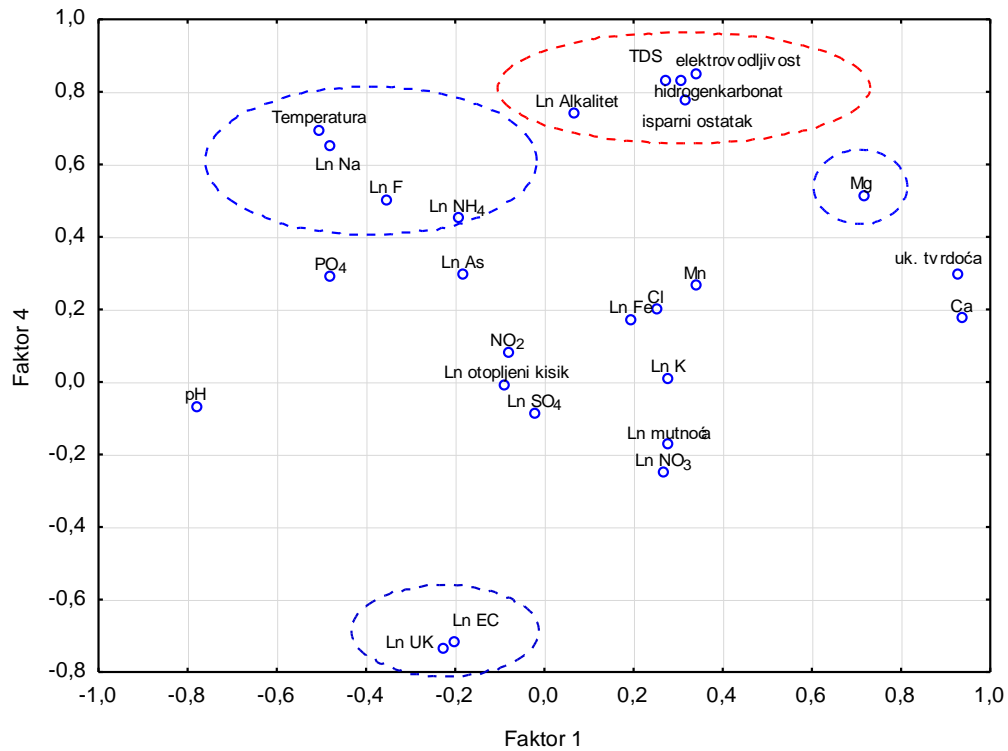
a)



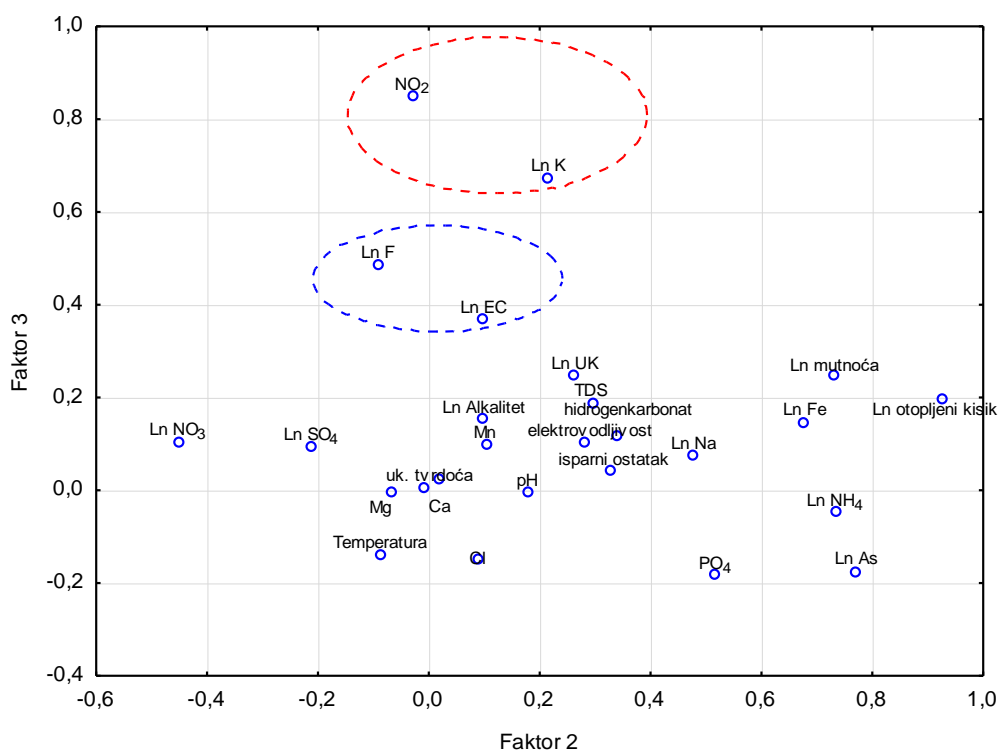
b)



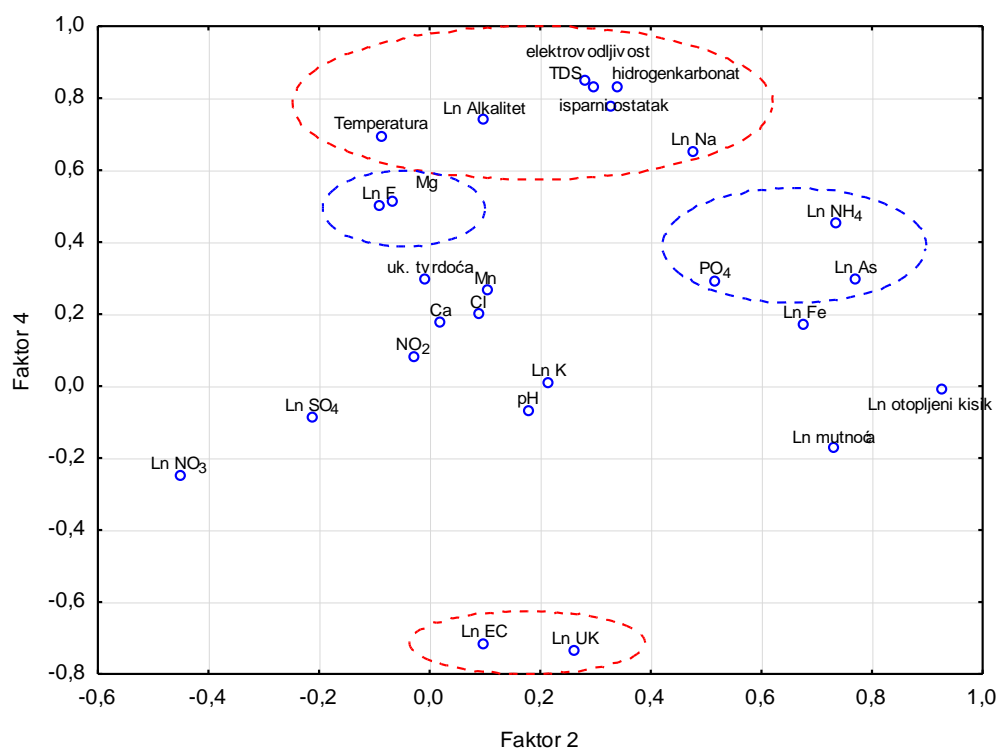
c)



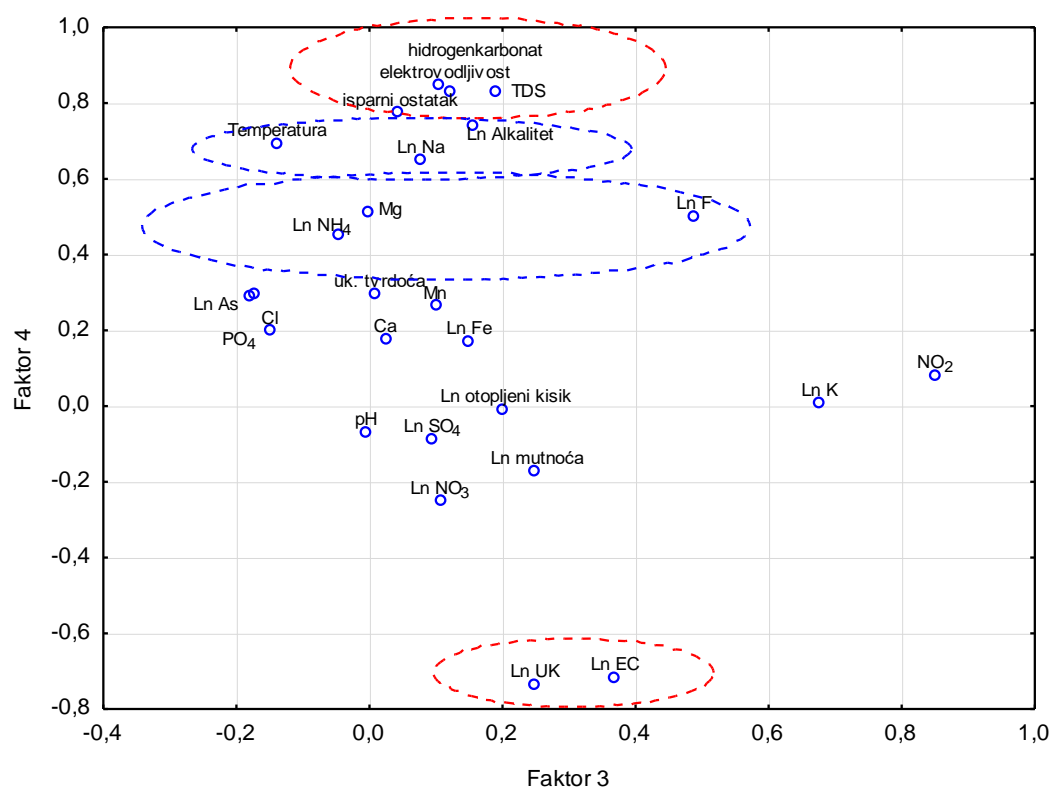
d)



e)

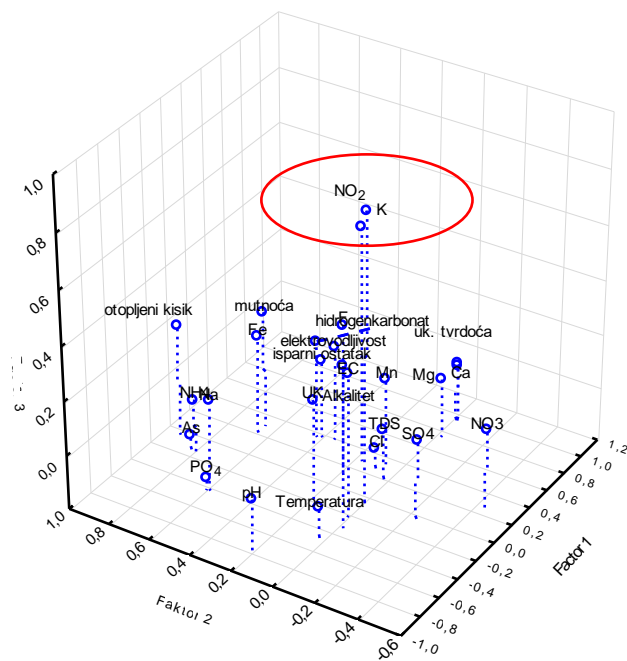


f)

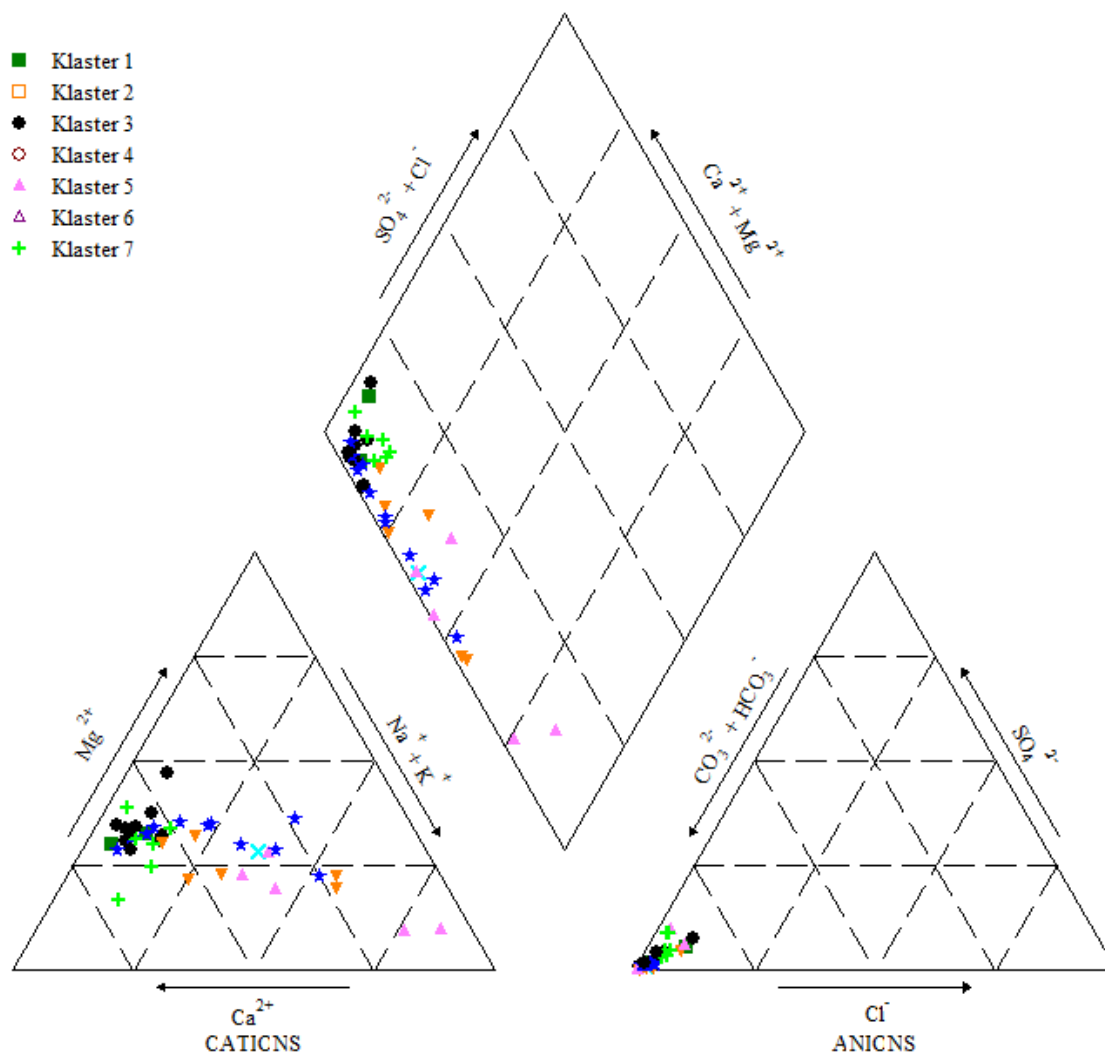


**Slika 27.** Dvodimenzionalni prikaz ovisnosti (a) faktora 1 i faktora 2, (b) faktora 1 i faktora 3, (c) faktora 1 i faktora 4, (d) faktora 2 i faktora 3, (e) faktora 2 i faktora 4, te (f) faktora 3 i faktora 4 nakon *Varimax*-rotacije izdvajanjem glavnih komponenti (engl. *Factor Loadings, Factor 1 vs. Factor 2*; *Rotation: Varimax normalized*; *Extraction: Principal components*)

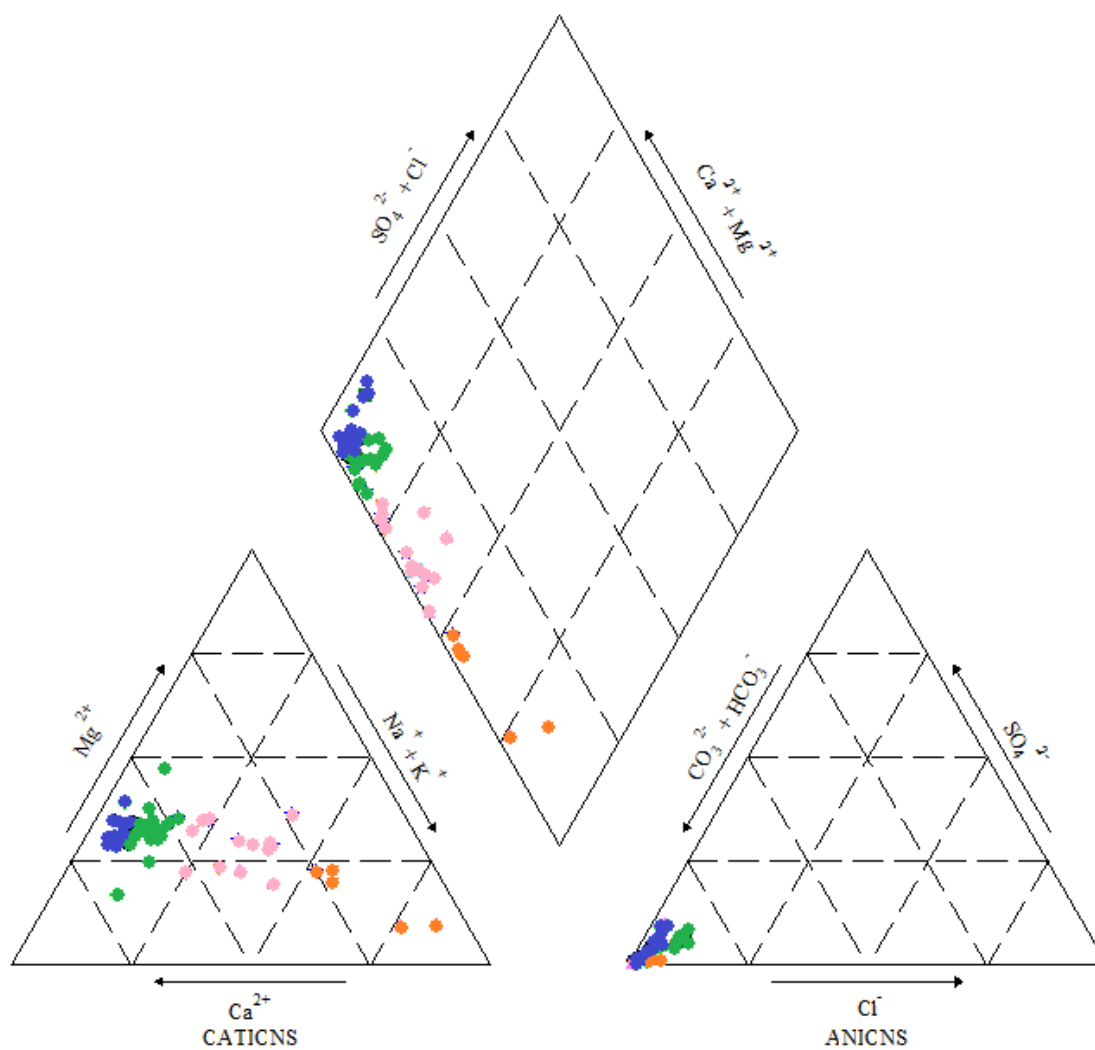




**Slika 28.** Trodimenzionalni prikaz ovisnosti tri izdvojena faktora nakon Varimax–rotacije (engl. *Factor Loadings, Factor 1 vs. Factor 2 vs. Factor 3; Rotation: Varimax normalized; Extraction: Principal components*)



**Slika 29.** Prikaz klastera podzemnih voda istočne Hrvatske pomoću Piperovog dijagrama tijekom četiri godine (2009.- 2013.)



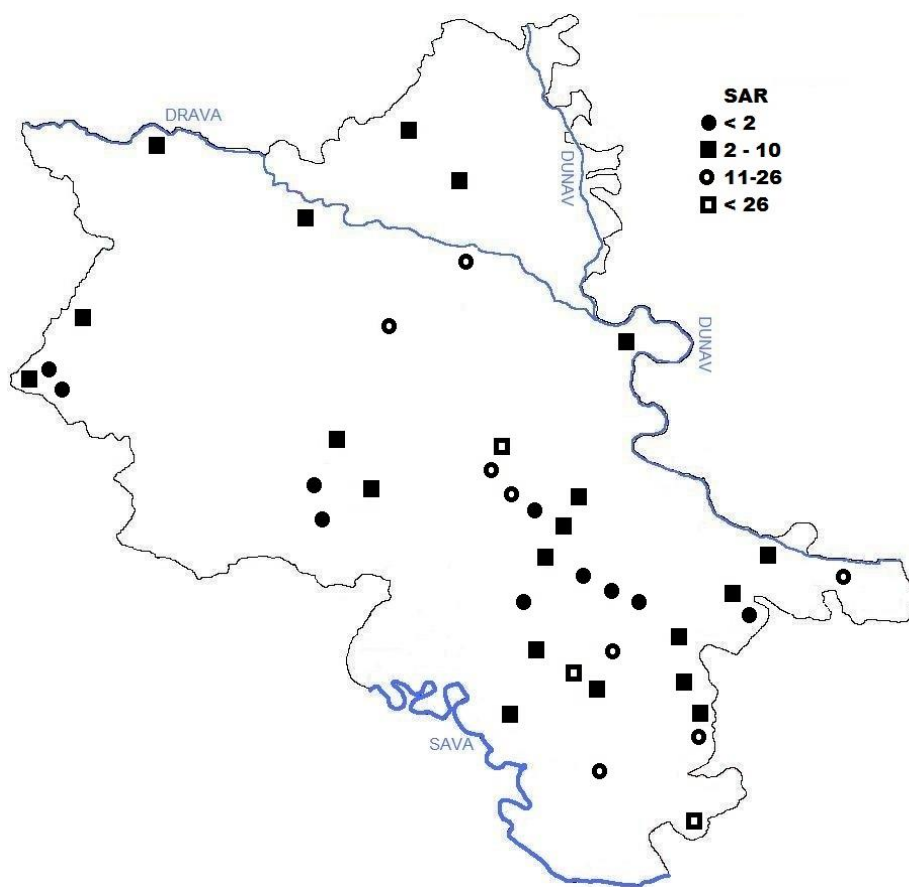
- **Alkalno karbonatne vode**
- **Zemnoalkalne-karbonatne (Mg karbonatne) vode**
- **Zemnoalkalne-karbonatne (Ca karbonatne) vode**
- **Zemnoalkalne-alkalno karbonatne vode**

**Slika 30.** Prikaz klastera podzemnih voda voda istočne Hrvatske pomoću Piperovog te Furtakovog i Langguthovog dijagrama tijekom četiri godine (2009. – 2013.)

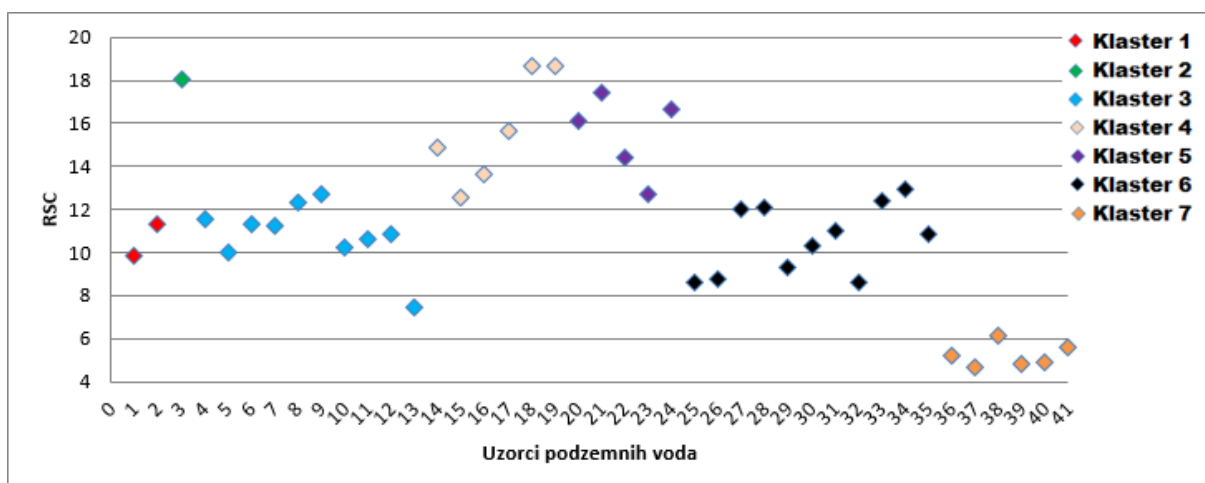
#### 4.1.4. Koeficijenti kakvoće podzemnih voda

**Tablica 74.** Klasifikacija podzemnih voda na temelju omjera  $SO_4/Cl$ , omjera  $Ca/Mg$ , indeksa korozivnosti  $K_1$  i  $K_2$ , te tvrdoće ( $n = 43$ )

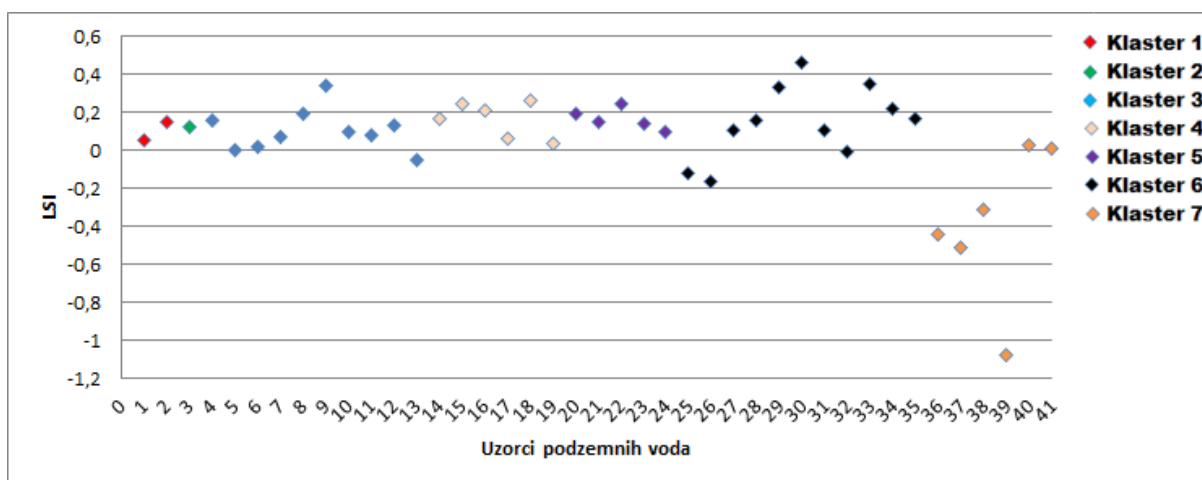
Koeficijent	Tip vode	Vrijednost koeficijenta	Zastupljenost %
$SO_4/Cl_{ekv}$	Kišnički tip	0,1 – 0,38	46,94
	Kloridna voda	0,38 – 1,6	40,0
	Sulfatna voda	> 1,6	13,06
Ukupna tvrdoća (mg/l $CaCO_3$ )	Meka voda	<71,4	1,11
	Lagano tvrda voda	71,4 – 142,8	5,28
	Umjereno tvrda voda	142,8 – 321,4	44,17
	Tvrda voda	321,4 – 535,7	49,16
	Jako tvrda voda	>535,7	1,39
$Ca/Mg_{ekv.}$	Kalcij- hidrogenkarbonat- kloridne vode	0,2 do 3	93,6
	Kalcij- hidrogenkarbonat- kloridne vode	3 do 4	1,95
	Kalcij- hidrogenkarbonatne vode	4 do 5	4,45
$K_1 = (SO_4 + Cl) / K_{Tekv.}$	Nekorozivne vode	< 0,25	100
	Slabo korozivne vode	0,25 – 0,65	0
	Korozivne i izrazito korozivne vode	> 0,65	0



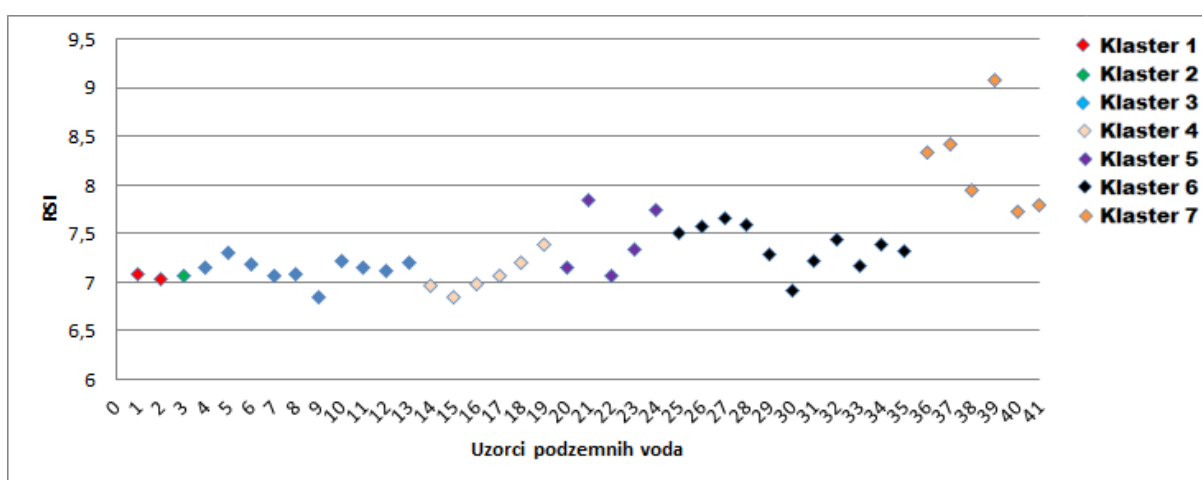
**Slika 31.** Raspodjela vrijednosti SAR-a u izvorima podzemnih voda na području istočne Hrvatske



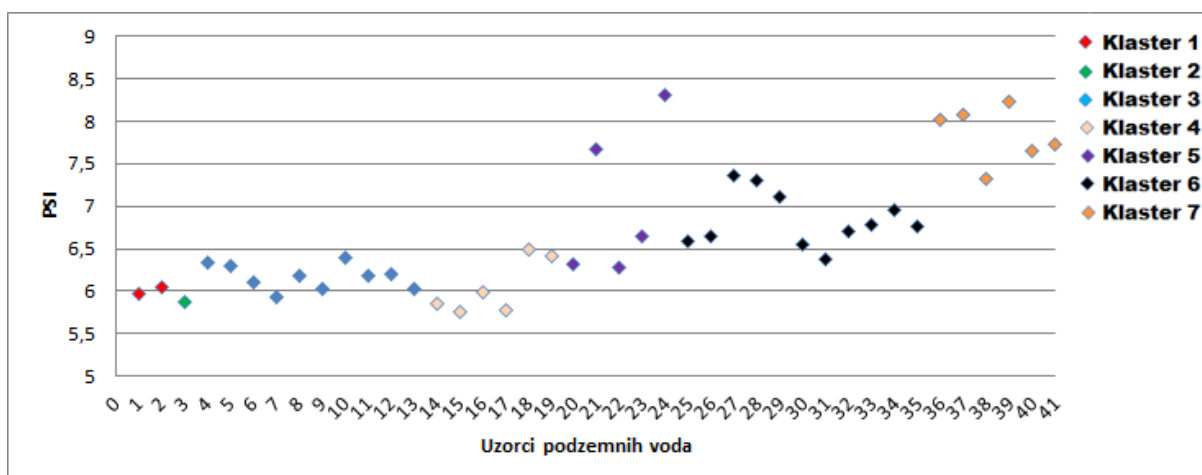
**Slika 32.** Prikaz po klasterima ostatka natrijevog karbonata (RSC) u uzorcima podzemnih voda istočne Hrvatske tijekom 4 godine (2010. – 2013.)



**Slika 33.** Prikaz po klsterima vrijednosti LSI-a u uzrocima podzemnih voda istočne Hrvatske tijekom 4 godine (2010. – 2013)



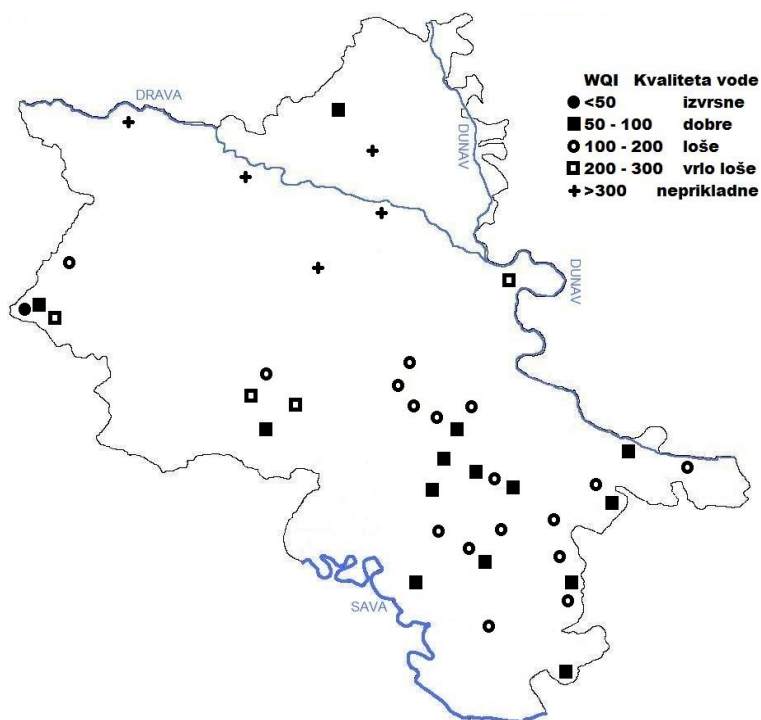
**Slika 34.** Prikaz po klsterima vrijednosti RSI-a u uzrocima podzemnih voda istočne Hrvatske tijekom 4 godine (2010. – 2013.)



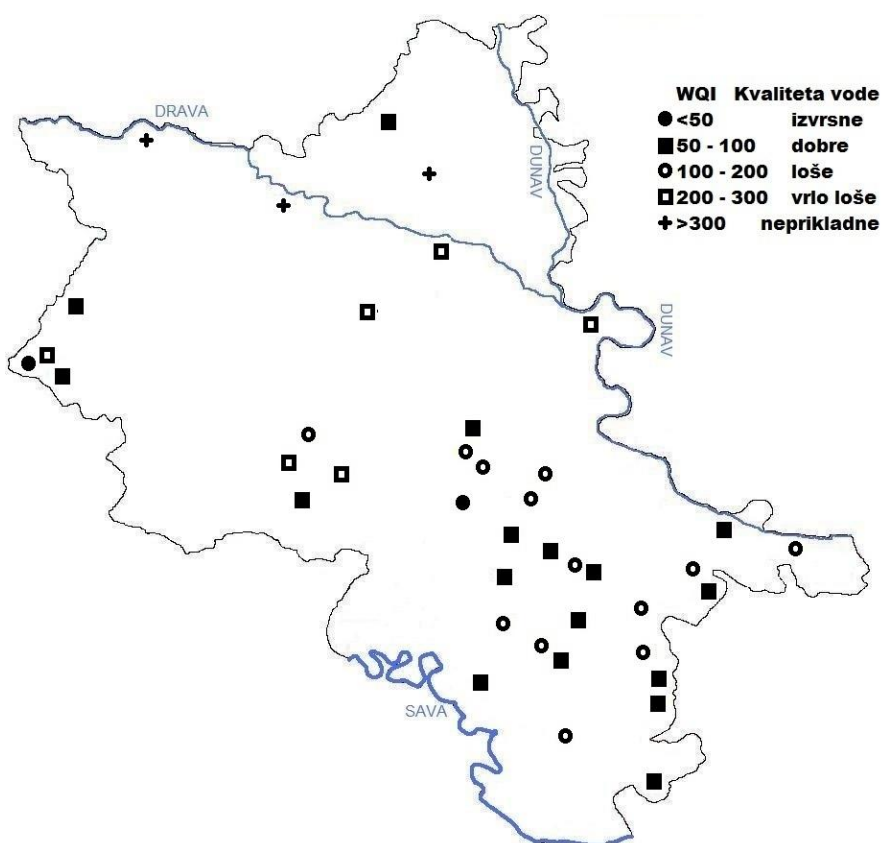
**Slika 35.** Prikaz po klsterima vrijednosti PSI-a u uzrocima podzemnih voda istočne Hrvatske tijekom 4 godine (2010. – 2013.)

### 4.1.5. Indeksi kakvoće podzemnih voda

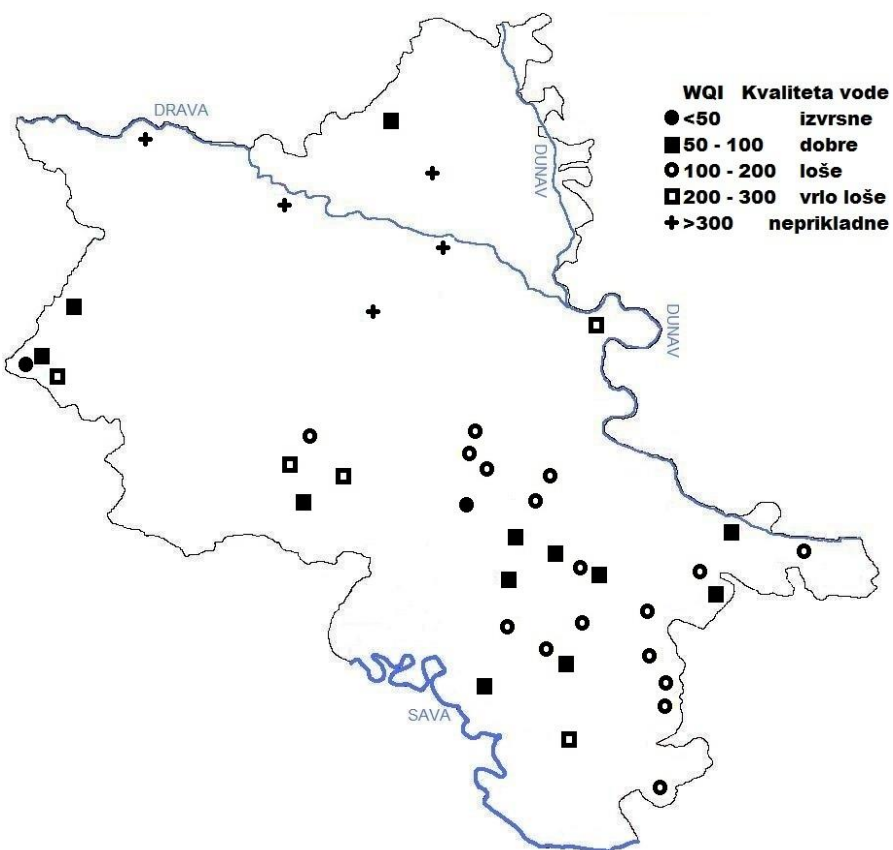
WQI raznih metodologija su interpretirani pomoću sljedećih parametara: pH, mutnoća, ukupna tvrdoća, kalcij, magnezij, bikarbonati, kloridi, TDS, fluoridi, nitrati, sulfati, mangan, natrij, fosfati, arsen, željezo, kalij, otopljeni kisik, ukupni koliformi, BPK5, temperatura, isparni ostatak, a njihov grafički prikaz je dan na **slikama 36 do 38**.



**Slika 36.** Raspodjela kakvoće podzemnih voda istočne Hrvatske na temelju  $WQI_{IHR}$

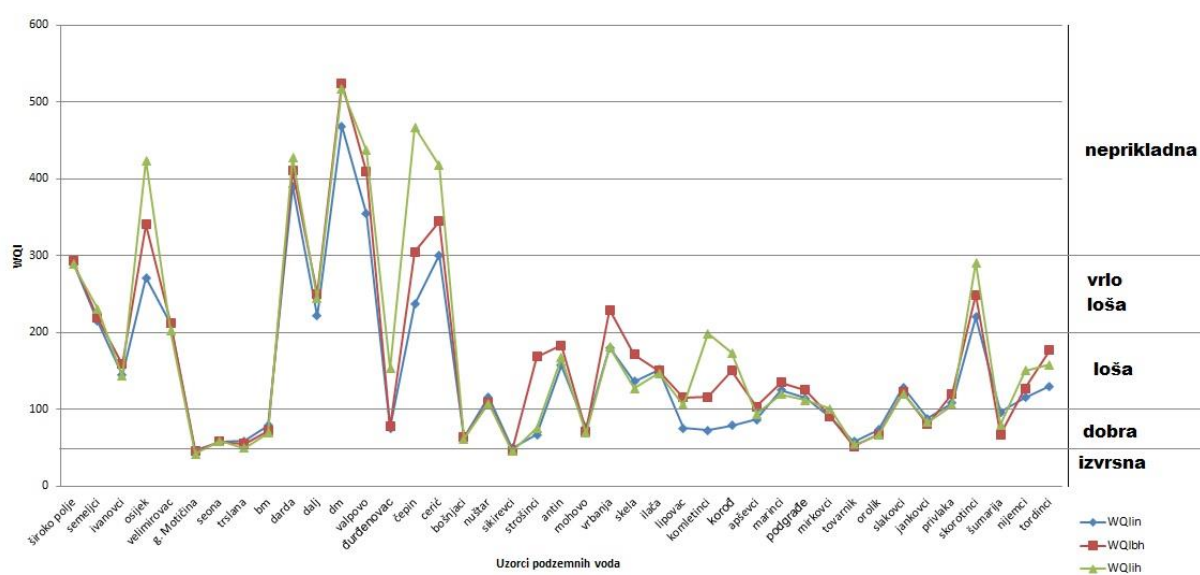


Slika 37. Raspodjela kakvoće podzemnih voda istočne Hrvatske na temelju  $WQI_{IN}$



Slika 38. Raspodjela kakvoće podzemnih voda istočne Hrvatske na temelju  $WQI_B$





**Slika 39.** Usporedba indeksa kakvoće WQI<sub>IN</sub>, WQI<sub>BIH</sub> i WQI<sub>IHR</sub> i vrijednosti indeksa za podzemne vode istočne Hrvatske za razdoblje 2010. – 2013. godine

**Tablica 75.** Usporedbene vrijednosti  $WQI_{IN}$ ,  $WOI_B$  i  $WOI_{IHR}$  po klasterima (4) u podzemnim vodama istočne Hrvatske

Klaster	Broj bunara u klasteru	$WQI_{IN}$			$WOI_B$			$WOI_{IHR}$		
		Min	Sv	Max	Min	Sv	Max	Min	Sv	Max
<b>1</b>	11	58,5	106,2	211,2	52,1	110,1	212,8	53,9	107,4	202,2
<b>2</b>	8	45,9	64,4	82,7	46,1	64,7	89,0	41,9	77,4	153,3
<b>3</b>	19	2,9	198,3	469,0	67,2	237,7	524,9	69,2	249,1	517,6
<b>4</b>	5	67,3	103,2	220,6	115,6	159,9	248,9	75,5	168,9	290,9
Ukupno	<b>43</b>	2,9	<b>138,8</b>	469,0	46,1	<b>163,8</b>	524,9	41,9	<b>171,6</b>	517,6

**Tablica 76.** Usporedbene vrijednosti  $WQI_{IN}$ ,  $WOI_B$  i  $WOI_{IHR}$  po klasterima (7) u podzemnim vodama istočne Hrvatske

Klaster	Broj bunara u klasteru	$WQI_{IN}$			$WOI_B$			$WOI_{IHR}$		
		Min	Sv	Max	Min	Sv	Max	Min	Sv	Max
1	2	2,9	108,9	215,1	219,2	256,0	292,9	230,9	260,1	289,2
2	1		301,0			344,6			417,3	
3	10	73,8	147,5	469,0	67,2	148,9	524,9	66,4	145,4	517,6
4	6	130,5	258,2	390,3	176,8	302,9	410,3	158,4	312,2	437,0
5	5	67,3	135,5	236,9	150,3	195,8	304,9	75,5	202,1	466,9
6	11	58,5	111,9	220,6	52,1	125,9	248,9	53,9	134,9	290,9

7	8	45,9	64,4	82,7	46,1	64,7	89,0	41,9	77,4	153,3
Ukupno	43	2,9	138,8	469,0	46,1	163,8	524,9	41,9	171,6	517,6

## 4.2. REZULTATI ISPITIVANJA KAKVOĆE POVRŠINSKIH VODA

Prikazi rezultata ispitivanja pokazatelja i koeficijenata kakvoće površinskih voda istraživanog područja kroz promatrano vremensko razdoblje dani su u **Tablicama 77 i 80**, a prikaz po godinama se nalazi u **Prilozima I-10. do I-13.**

**Tablica 77.** Pokazatelji kakvoće rijeke Drave tijekom četverogodišnjeg razdoblja (2010.-2013.)

Pokazatelji	Uzorci rijeke Drave							
	MIN	MAX	SV	SD	RSD	Q1	MED	Q3
Temperatura (°C)	3,10	20,00	13,03	5,84	44,87	7,93	13,95	17,65
Mutnoća (NTU)	3,92	43,28	17,90	12,69	70,92	8,35	12,69	25,18
pH	7,53	8,21	7,94	0,17	2,15	7,90	7,95	8,04
Vodljivost (µS/cm)	258,00	434,00	331,44	51,70	15,60	296,00	328,00	358,00
Isparni ostatak (mg/l)	156,00	287,00	216,15	37,74	17,46	185,00	215,00	243,00
Otopljeni kisik (mg O <sub>2</sub> /l)	1,26	3,30	2,46	0,62	25,18	2,17	2,32	3,12
Ukupna tvrdoća (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	121,17	190,88	151,73	22,94	15,12	134,48	147,33	169,28

## 4. Rezultati

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg N/l)	1,70	7,82	3,09	1,81	58,65	2,03	2,55	3,25
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg N/l)	0,02	0,09	0,05	0,03	57,75	0,03	0,05	0,07
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg N/l)	0,02	7,90	1,37	2,81	204,73	0,03	0,04	0,06
Alkalitet (mg/l)	2,97	8,70	4,78	1,47	30,81	3,68	4,64	5,55
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	2,32	220,00	39,76	78,85	198,33	2,75	3,55	4,05
F (µg/l)	50,00	283,00	187,21	56,31	30,08	165,00	187,00	228,00
Ca (mg/l)	44,00	230,00	102,27	52,30	51,14	64,00	97,00	114,50
K (mg/l)	1,80	55,00	36,60	18,17	49,65	35,75	41,53	49,00
Na (mg/l)	1,50	10,00	3,28	2,61	79,39	1,95	2,07	2,70
Mg (mg/l)	5,92	12,00	9,00	2,02	22,44	7,25	9,30	11,00
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µg P/l)	8,00	33,00	12,09	6,35	52,53	8,51	10,50	12,59
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	7,80	78,00	29,18	18,37	62,93	19,35	28,00	31,25
SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	5,50	67,00	15,60	15,45	99,02	7,45	10,80	14,25
As (µg/l)	1,00	33,00	19,16	9,77	50,98	17,75	20,50	24,75
Fe (µg/l)	0,84	191,00	29,72	61,70	207,61	1,39	1,83	2,78
Mn (µg/l)	15,00	1236,00	356,83	310,63	87,05	152,00	279,67	532,25
Ukupni koliformi (n/100 ml)	18,00	510,00	88,53	132,66	149,85	25,50	39,50	58,28
<i>E. Coli</i> (n/100ml)	20,00	800,00	259,47	225,07	86,74	95,00	230,00	318,00
Legenda: MIN – minimalna vrijednost, MAX – maksimalna vrijednost, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija, Q <sub>1</sub> – medijan								

donje polovice, MED – medijan, Q<sub>3</sub> – medijan gornje polovice.

**Tablica 78.** Koeficijenti kakvoće rijeke Drave tijekom četverogodišnjeg razdoblja (2010.-2013.)

Koeficijenti	Min	Max	SV	SD	RSD %
SO <sub>4</sub> /Cl	0,198	2,566	1,750	0,556	0,974
Ca/Mg	2,253	2,888	2,632	0,177	0,466
K <sub>1</sub>	0,005	0,029	0,010	0,006	0,570
K <sub>2</sub>	0,722	8,938	1,904	1,931	1,014
SAR	0,039	0,396	0,275	0,080	0,289
LSI	-0,575	0,269	-0,059	0,196	-3,325
RSI	7,672	8,680	8,062	0,257	0,032
PSI	7,888	8,818	8,329	0,263	0,032

Legenda: MIN – minimalna vrijednost, MAX – maksimalna vrijednost, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija.

**Tablica 79.** Indeksi kakvoće rijeke Drave tijekom četverogodišnjeg razdoblja (2010.-2013.)

Indeks	Min	Max	SV	Ocjena kakvoće	SD	RSD
WQI <sub>NSF</sub>	51,7	56,03	53,35	Srednja kvaliteta	1,87	0,9976
WQI <sub>IN</sub>	72,39	154,51	107,75	Dobra kvaliteta	34,79	37,49
WQI <sub>B</sub>	135,12	271,62	203,49	Loša kvaliteta	61,09	124,33
WQI <sub>IR</sub>	0,3	0,47	0,41	Visoka kvaliteta	0,08	0,0003
WQI <sub>IHR</sub>	86,5	188,53	136,02	Loša kvaliteta	42,58	57,92

Tablica 80. Pokazatelji kakvoće rijeke Dunav tijekom trogodišnjeg razdoblja (2010.-2013.)

Pokazatelji	Uzorci rijeke Dunav							
	MIN	MAX	SV	SD	RSD	Q1	MED	Q3
Temperatura (°C)	2,30	19,60	11,51	6,52	56,61	5,70	12,80	17,05
Mutnoća (NTU)	8,17	85,00	30,10	27,24	90,51	11,98	18,87	32,00
pH	7,75	8,41	8,06	0,19	2,38	7,94	8,05	8,14
Vodljivost (µS/cm)	296,00	481,00	385,30	52,46	13,61	360,25	394,50	407,25
Isparni ostatak (mg/l)	253,00	396,00	288,40	41,53	14,40	259,50	286,50	294,00
Otopljeni kisik (mg O <sub>2</sub> /l)	2,22	3,81	3,09	0,54	17,44	2,68	3,21	3,39
Ukupna tvrdoća (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	145,65	225,00	185,40	26,82	14,47	167,75	185,89	201,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg N/l)	0,28	0,28	0,28	0,28	100,00	0,28	0,28	0,28
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg N/l)	0,04	0,11	0,06	0,03	49,01	0,05	0,05	0,07
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg N/l)	5,20	12,00	7,82	2,05	26,21	6,13	7,95	8,75
Alkalitet (mg/l)	2,84	4,44	3,54	0,52	14,78	3,16	3,52	3,82
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	173,00	271,00	219,40	30,26	13,79	200,00	215,00	240,50
F (µg/l)	52,00	110,00	82,17	19,72	24,00	73,50	84,00	90,75
Ca (mg/l)	42,00	62,00	53,20	6,84	12,87	49,25	53,00	58,00
K (mg/l)	1,90	3,70	2,63	0,57	21,66	2,43	2,55	2,60
Na (mg/l)	8,70	17,00	11,98	2,57	21,45	9,98	12,00	13,00

Mg (mg/l)	9,90	17,00	12,79	2,45	19,18	11,00	12,50	14,00
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µg P/l)	34,00	74,00	51,75	16,54	31,96	45,25	49,50	56,00
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	9,20	23,00	15,62	5,05	32,35	11,25	16,00	18,00
SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	13,00	50,00	29,50	11,10	37,62	21,25	30,50	34,50
As (µg/l)	1,17	5,16	2,28	1,31	57,52	1,53	1,83	2,37
Fe (µg/l)	74,00	1071,00	381,00	298,19	78,27	142,75	358,50	503,50
Mn (µg/l)	8,00	54,00	29,00	16,56	57,11	15,25	26,35	37,23
Ukupni koliformi (n/100 ml)	125,00	2400,00	740,30	662,00	89,42	384,50	605,00	695,00
<i>E. Coli</i> (n/100ml)	72,00	560,00	286,00	167,16	58,45	146,25	260,00	417,50

Legenda: MIN – minimalna vrijednost, MAX – maksimalna vrijednost, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija, Q<sub>1</sub> – medijan donje polovice, MED – medijan, Q<sub>3</sub> – medijan gornje polovice.

**Tablica 81.** Koeficijenti kakvoće rijeke Dunav tijekom trogodišnjeg razdoblja (2010.-2013.)

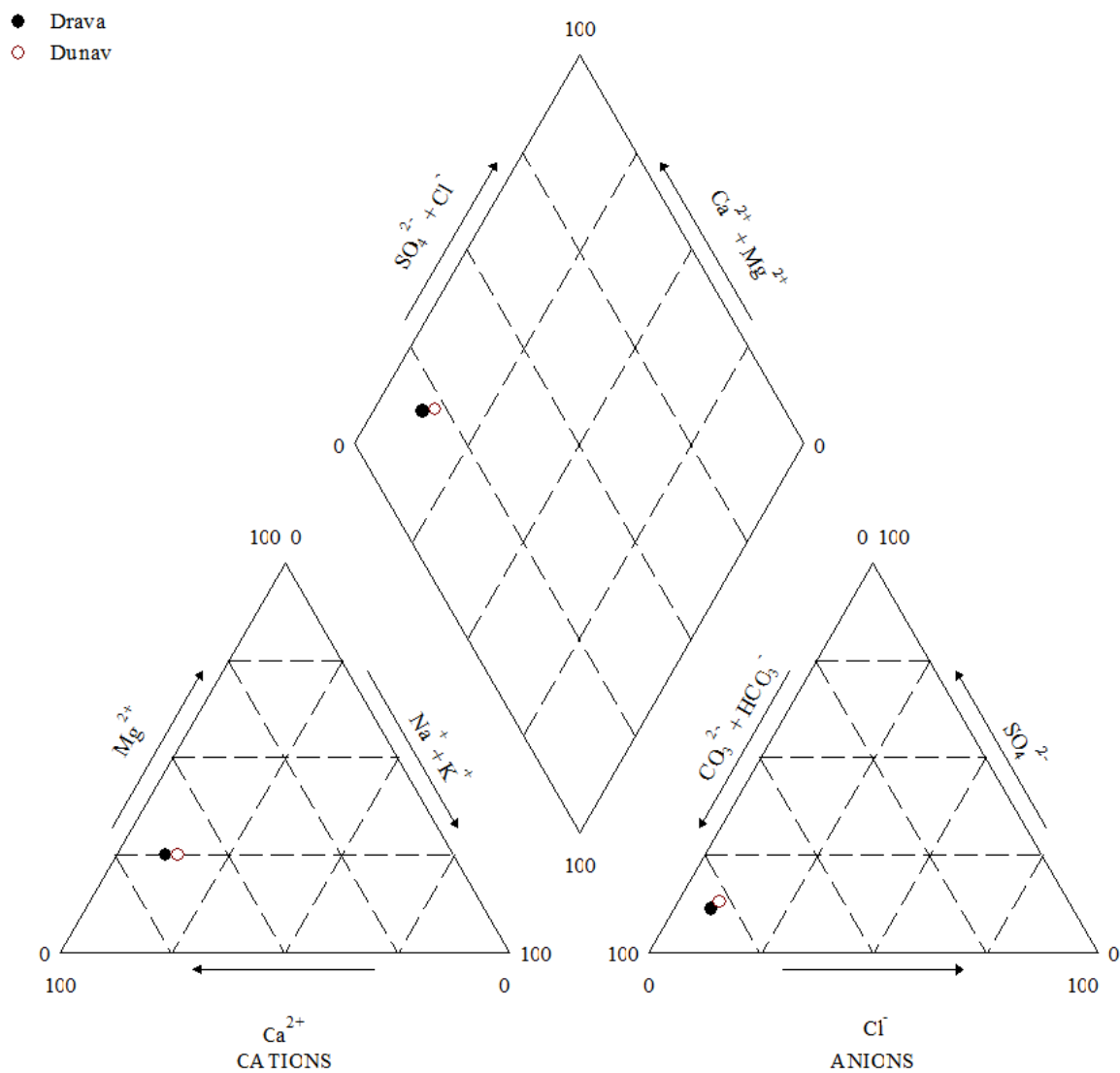
Koeficijenti	Min	Max	SV	SD	RSD %
SO <sub>4</sub> /Cl	1,043	2,459	1,406	0,401	0,564
Ca/Mg	2,212	2,757	2,552	0,200	0,510
K1	0,001	0,029	0,008	0,006	0,809
K2	0,498	1,107	0,814	0,190	0,155
SAR	0,338	0,512	0,426	0,055	0,129
LSI	-0,063	0,688	0,312	0,242	0,776
RSI	7,033	7,896	7,439	0,323	0,043

PSI	7,250	8,304	7,753	0,305	0,039
Legenda: MIN – minimalna vrijednost, MAX – maksimalna vrijednost, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija.					

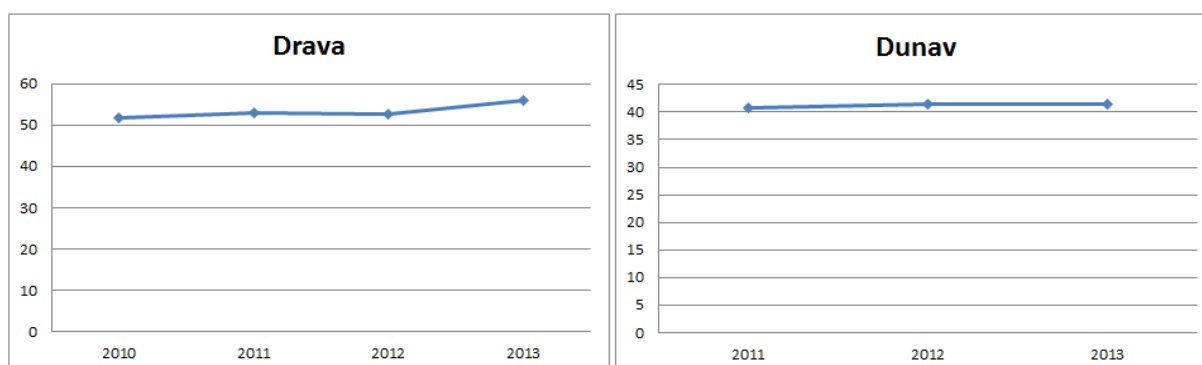
**Tablica 82.** Indeksi kakvoće rijeke Dunav tijekom trogodišnjeg razdoblja (2010.-2013.)

Indeks	Min	Max	SV	Ocjena kakvoće	SD	RSD
WQI <sub>NSF</sub>	40,74	41,4	41,16	Loša kvaliteta	0,37	0,15
WQI <sub>IN</sub>	56,56	106,35	79,38	Dobra kvaliteta	25,16	19,97
WQI <sub>B</sub>	58,88	109,94	82,65	Dobra kvaliteta	25,71	21,25
WQI <sub>IR</sub>	0,27	0,29	0,28	Visoka kvaliteta	0,01	0,00003
WQI <sub>IHR</sub>	64,12	147,45	105,48	Loša kvaliteta	41,67	43,95

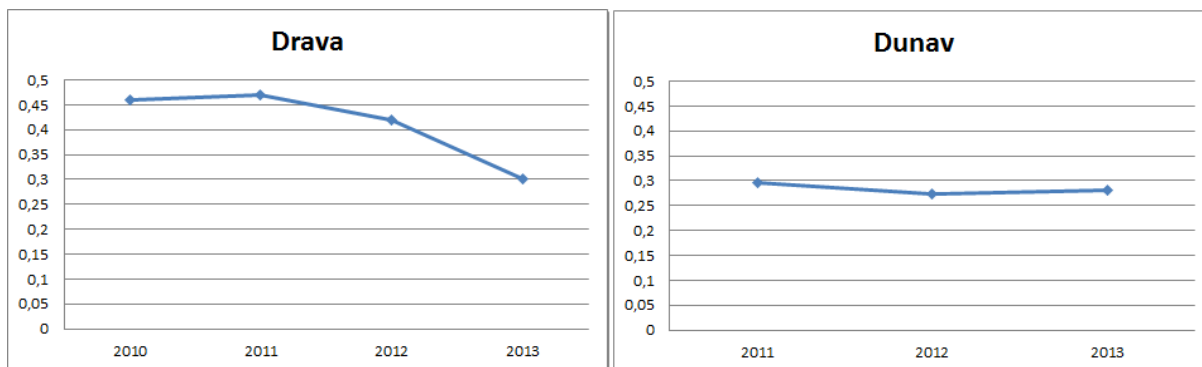




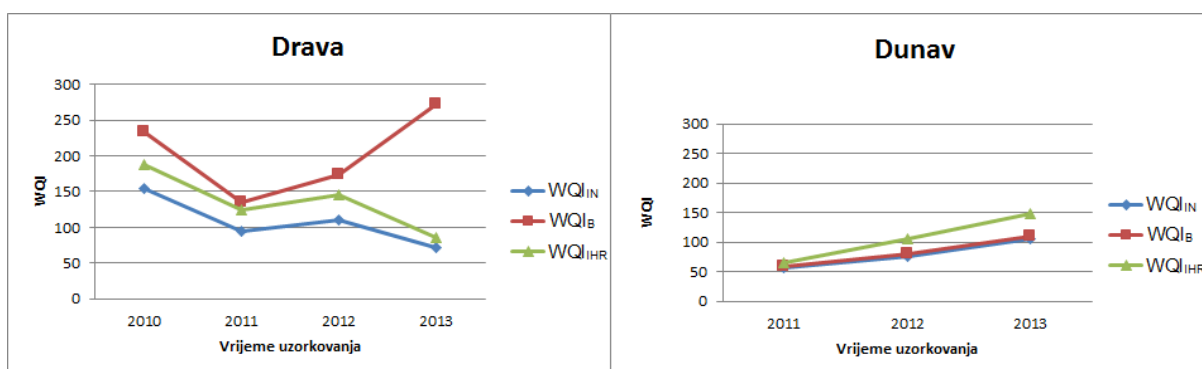
Slika 40. Prikaz raspodjela glavnih aniona i kationa te ukupno otopljenih tvari u rijeci Dravi i Dunavu pomoću Piperovog dijagrama



Slika 41. Indeksi kakvoće WQI<sub>NSF</sub> rijeka Drave i Dunava na mjernim profilima Belišće i Vukovar



**Slika 42.** Indeksi kakvoće WQI<sub>IR</sub> Drave i Dunava na mjernim profilima Belišće i Vukovar



**Slika 43.** Indeksi kakvoće WQI<sub>IN</sub>, WQI<sub>B</sub> i WQI<sub>IHR</sub> Drave i Dunava na mjernim profilima Belišće i Vukovar

## **5. RASPRAVA**

## 5.1. POKAZATELJI I INDEKSI KAKVOĆE PODZEMNIH VODA

S obzirom kako se loša kakvoća podzemnih i ostalih voda Panonskog bazena koje se koriste kao vode za ljudsku potrošnju može povezati s brojnim lošim utjecajima na zdravlje ljudi, detaljnije je ispitivana kakvoća podzemnih i površinskih voda županija istočne Hrvatske. Uslijed pretežno povećane koncentracije arsena u vodama za piće ove regije, koje prelaze maksimalno dopuštenu koncentraciju (10 µg/l) koju propisuje standard EU, nužna je obrada sirove vode u vodu za piće. Arsen se dominantno javlja u reduciranom obliku kao As(III). Budući da se u gotovo svim crpilištima voda klorira, utjecaj mikrobioloških parametara neprerađene vode je zanemariv na ljudsko zdravlje, ali ima znatan utjecaj ako se voda ne dezinficira.

### 5.1.1. Multivarijantna analiza

#### 5.1.1.1. Analiza pouzdanosti – Ponovljivost kroz godine

Validnost pojedinih mjernih parametara podzemnih voda ispitivanog područja tijekom četverogodišnjeg perioda ispitana je na temelju izračuna Cronbach–alfa koeficijenta i inter–item korelacija. Cronbach-alfa koeficijent je mjera unutarnje povezanosti sustava, tj. koliko su čvrsto povezane vrijednosti unutar grupe koeficijenata te ga se može smatrati koeficijentom pouzdanosti ili konzistencije. Rezultati su pokazali raspon vrijednosti Cronbach-alfa koeficijenta od 0,756529 za *E. Coli* do 0,998205 za arsen, osim za kalij, gdje je primijećena niska vrijednost od 0,222479 (**Tablica 43**).

Inter-item vrijednosti (AICC redak u **Tablici 43**) predstavljaju podvrstu unutarnje pouzdanosti mjerenja pojedinačnih varijabli. Visoke vrijednosti inter-item korelacijskog koeficijenta su kod vrijednosti > 0,8 i ukazuju da se varijable vrlo malo mijenjaju po pojedinim lokacijama kroz godine. Vrlo visoke vrijednosti imaju parametri vodljivost (0,989305), ukupna tvrdoća (0,990417), NH<sub>4</sub> (0,993401), natrij (0,989716), magnezij (0,991017), arsen (0,996522), alkalitet (0,985207) i hidrogenkarbonati (0,985150), dok niske vrijednosti imaju temperatura (0,758591), fluoridi (0,733413), kalij (0,758865), kloridi (0,600993), te mineralizacija (0,692053), što ukazuje na slabiju povezanost vrijednosti parametara tijekom godina, a može se povezati s lošom ponovljivošću analitičkih metoda, utjecajem okoliša, sezonskom utjecajima te sistemskim ili slučajnim pogreškama prilikom analize.

### 5.1.1.2. Klaster analiza

Za grupiranje izvora u klaster sličnih fizikalno–kemijskih osobina, odnosno parametara korištena je klaster analiza kao najprikladnija tehnika svrstavanja promatranih jedinica (ispitivanih izvora) u grupe sličnih obilježja. Korištenjem hijerarhijskog modela klaster analize dobiven je orijentacijski broj klastera (skupina) u koje su grupirani ispitivani izvori (Wardova metoda, kvadrat Euklidskih udaljenosti), a ti su rezultati prikazani u dendogramu na **Slici 22**. Temeljem tako provedene analize i orijentacijski dobivenih klastera provedena je K–means klaster analiza korištenjem dva modela od četiri i sedam klastera. Pri tome, odluka o raspodjeli u pojedini klaster zasniva se na analizi varijance (ANOVA). Test signifikantnosti u ANOVA–i ispituje varijabilnost između grupe s varijabilnošću unutar grupa, kada se testira hipoteza da se sredine između grupa međusobno razlikuju. Rezultati za model s četiri, odnosno sedam klastera prikazani su u **Tablicama 44-51**. Kod modela s četiri klastera prvi klaster sadrži jedanaest članova, drugi osam članova, treći sadrži devetnaest članova, a četvrti klaster čini pet članova. Rezultati ANOVA-e za četiri predložena klastera nisu značajni za parametre: nitriti, otopljeni kisik, te kalij jer je empirijska p-vrijednost veća od teorijske (**Tablica 44**).

Kod modela sa sedam klastera, rezultati ANOVA-e su manji za nitrite, a veći za otopljeni kisik i kalij.

### 5.1.1.3. Linearna diskriminacijska analiza

Linearna diskriminacijska analiza (LDA) provedena je korištenjem originalnog skupa podataka za četiri, odnosno sedam klastera kao zavisne varijable. Logaritamski transformirane vrijednosti su korištene za varijable koje nisu imale normalnu raspodjelu. Stvarni broj klastera korišten u LDA–i za model od sedam klastera bio je u stvari manji, njih šest, jer je u modelu sa sedam klastera u jednom od klastera grupiran samo jedan izvor, te se nije mogao analizirati korištenjem LDA–e. S ciljem dobivanja diskriminacijskog modela sa što manjim brojem prediktivnih varijabli, koji je dovoljno statistički značajan, korištena je stupnjevita analiza uključivanja novih varijabli (engl. *forward stepwise analysis*).

#### 5.1.1.4. Faktorska analiza

Cilj faktorske analize bio je sažimanje većeg broja međusobno povezanih varijabli u manji broj zajedničkih faktora koji će ih opisivati i objasniti njihovu međusobnu povezanost.

U faktorsku analizu bile su uključene 26 varijable. Dvo-faktorska analiza, napravljena je nakon što su prethodne analize pokazale da pri ekstrakciji više faktora svaki od zadržanih faktora obuhvaća mali broj varijabli što interpretaciju podataka onemogućava. Faktorska opterećenja nakon varimax rotacije faktorske matrice prikazana su u **Tablici 73** pri čemu su apsolutne vrijednosti opterećenja <0,75 smatrane jako, od 0,75–0,5 srednje, a od 0,5–0,3 slabo koreliranim faktorskim opterećenjima.

**Prilog I-14** prikazuje Spearmanov koeficijent korelacije fizikalno-kemijskih pokazatelja kakvoće podzemnih voda kroz godine, iz kojeg se može vidjeti kako svaka varijabla ima barem jedan koeficijent korelacije s apsolutnom vrijednošću većom od 0,3, zbog čega su sve varijable uključene u analizu.

Broj faktora odabran je uporabom kriterija svojstvene vrijednosti u kojem je količina varijacija objašnjena svakim faktorom, a mora biti veća od 1. Pri tome je poželjno izvršiti rotiranje faktora, jer se njime varijanca preraspodjeljuje s faktora koji su prvi po redu na one kasnije. Time se dobiva jednostavnija struktura koja se lakše tumači, a da se pri tom ne promijeni ukupna varijanca.

Faktorska analiza je pokazala kako četiri faktora interpretiraju 67,2 % varijance, što je vidljivo u **Tablicama 75 i 76**.

Prvi faktor, koji objašnjava 18,1 % varijance obuhvaća pH s jako negativnim (-0,78) i ukupnu tvrdoću (0,92) i Ca (0,93) s jako pozitivnim, te Mg (0,72) sa srednje pozitivnim opterećenjima.

Drugi faktor objašnjava 16,6 % varijance i obuhvaća Ln otopljeni kisik (0,93) i Ln As (0,77) s jako pozitivnim te Ln Fe (0,68), Ln NH<sub>4</sub> (0,73), Ln Mutnoća (0,73) i PO<sub>4</sub> (0,52) sa srednje pozitivnim opterećenjima, dok nema niti jednog jako ili srednje koleriranog pokazatelja s negativnim predznakom.

Treći faktor obuhvaća 7,6 % varijance, s jako pozitivnim opterećenjem NO<sub>2</sub> od 0,85 i Ln K sa srednje pozitivnim opterećenjem (0,68), a također nema niti jednog jako ili srednje koleriranog pokazatelja s negativnim predznakom.

Četvrti faktor obuhvaća 24,9 % varijance, a karakteriziraju ga jako pozitivna opterećenja na vodljivost (0,85), isparni ostatak (0,77), hidrogenkarbonat (0,83) i TDS (0,83). Srednje pozitivna opterećenja obuhvaćaju Ln Na (0,65), Ln F (0,50), Ln alkalitet (0,74), Mg

(0,52) i temperatura (0,69). Srednje negativna opterećenja obuhvaćaju Ln ukupni koliformi (-0,73) i Ln *E. coli* (-0,71).

## 5.1.2. Pokazatelji kakvoće podzemnih voda

### 5.1.2.1. Prikladnost podzemnih voda za domaćinstvo

Podzemne vode promatranog područja se najviše koriste u domaćinstvu, a prikladnost za piće je određena usporedbom s koncentracijama pojedinih analita danih u Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 128/15).

Deskriptivna statistika ispitivanih fizikalno–kemijskih pokazatelja uzoraka podzemnih voda prikazana je za period 2010.-2013. u **Tablici 40**.

pH vrijednosti analiziranih podzemnih voda promatranog područja se kreću u rasponu od 6,66 do 8,27 ( $SV \pm SD = 7,44 \pm 0,26$ ), čime je voda karakterizirana kao slabo kisela do slabo alkalna.

Vrijednosti mutnoće iznosila su od 0,01 do 73,91 NTU, što je velik raspon ( $SV \pm SD = 8,04 \pm 10,99$  NTU), a od toga je 61% uzoraka bilo u skladu s odredbama Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 128/15).

Vodljivost promatranog područja ovisi o ukupnoj količini otopljenih soli, a kretala se u širokom rasponu od 100 do 1184  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ( $SV \pm SD = 695,56 \pm 198,24$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), što znači da su svi ispitivani uzorci odgovarali zahtjevima Pravilnika.

Amonijak je određen u koncentracijama od 0,015 do 9,29 mg/l ( $SV \pm SD = 1,00 \pm 1,12$ ), što znači da 62,7% uzoraka odgovaralo zahtjevima Pravilnika. Najveće vrijednosti amonijaka su određene u ruralnim predjelima, što se može i očekivati.

Prema standardima Svjetske zdravstvene organizacije, utvrđeno da je od ukupno 43 izvora podzemnih voda njih sedam imalo srednje vrijednosti tvrdoće tijekom promatranog vremenskog razdoblja manje od preporučene vrijednosti od 100 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$  te da je devet vrijednosti bilo iznad maksimalno dopuštene granice od 500 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ . Vrijednosti koncentracija ukupne tvrdoće su se nalazile u intervalu od 60,4 do 777,5 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$  ( $SV \pm SD = 318,8 \pm 114,3$  mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ ). Vrijednosti tvrdoće za istraživano područje pokazale su se višima na gotovo svim lokacijama u periodu 2010.-2013., odnosno devet uzoraka vode imalo je tvrdoću vode iznad granice koje preporučuje Svjetska zdravstvena organizacija. Prema klasifikaciji voda na osnovi ukupne tvrdoće četiri izvora podzemnih voda (1,2 %) svrstava se

u grupu mekih ili vrlo mekih voda, 127 njih (38,1 %) u umjereno tvrde, dok je 202 bunara (60,7 %) pripadalo grupi tvrdih do vrlo tvrdih voda.

Koncentracija klorida nalazila se u rasponu od ispod granice kvantifikacije do 190 mg/l (SV  $\pm$  SD = 12,61  $\pm$  20,35 mg/l), što je manje od maksimalno dozvoljenih i preporučenih koncentracija.

Vrijednosti koncentracije nitrita u podzemnim vodama istočne Hrvatske su se kretale do 2,1 mg/l (SV  $\pm$  SD = 0,12  $\pm$  0,35 mg/l), što je 98,8% u skladu s Pravilnikom. Glavni izvori nitrita u podzemnim vodama je uporaba mineralnih gnojiva, te procjeđivanje iz septičkih jama i kanalizacije.

Sadržaj nitrata se kretao do 102,2 mg/l (SV  $\pm$  SD = 12,83  $\pm$  16,83 mg/l), pri čemu je 98,8% ispitanih uzoraka bilo zdravstveno ispravno prema Pravilniku.

Dok je koncentracija fluorida u podzemnim vodama bila u 99,7% slučajeva niža od vrijednosti zahtijevanih primijenjenim standardima, uz prosječnu vrijednost od 0,199 mg/l, koncentracija kalija je u 96,7% uzoraka bila ispod vrijednosti propisanih Pravilnikom, uz srednju vrijednost od 5,65 mg/l (SV  $\pm$  SD = 5,65  $\pm$  24,07 mg/l), a vrijednosti natrija u svim ispitivanim uzorcima su bile ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti (SV  $\pm$  SD = 40,75  $\pm$  39,51 mg/l).

Parametri čije vrijednosti najviše narušavaju kakvoću vode ovog dijela Hrvatske su arsen, mangan i željezo. Vrijednosti arsena su se kretale do 259,6  $\mu$ g/l, uz srednju vrijednost od 42,99  $\mu$ g/l (SV  $\pm$  SD = 42,99  $\pm$  57,91  $\mu$ g/l), te zdravstvenu ispravnost 32,7% analiziranih uzoraka. Mogući izvori arsena su dublji sedimenti u zemljinoj kori te prirodni izvori kao što su šumski požari te hlapljenje (kao posljedica mikrobiološke aktivnosti). Vrijednosti mangana u ispitivanim uzorcima voda su se kretale do 2282  $\mu$ g/l uz SV  $\pm$  SD = 120,43  $\pm$  212,55  $\mu$ g/l. Iako rjeđi od željeza, ovaj mineral se gotovo uvijek nalazi u kombinaciji sa željezom, a budući da se sporije oksidira od željeza, teže se i uklanja iz vode. Izmjerene koncentracije željeza su iznosile do visokih 5740  $\mu$ g/l, što ukazuje na veliki problem i trošak uklanjanja iz vode. Srednja vrijednost je iznosila 924,38  $\mu$ g/l (SV  $\pm$  SD = 924,38  $\pm$  1126,25  $\mu$ g/l), uz tek 31,3% ispravnih uzoraka prema Pravilniku.

Od ispitanih mikrobioloških parametara, najvažniji parametar je ukupni koliformi te *E. coli*, budući da imaju najveći utjecaj na ljudsko zdravlje, a simptomi njihovog djelovanja su vidljivi u kratkom vremenskom roku. Unatoč relativno velikom intervalu u kojem su se kretale zabilježene vrijednosti od 0-350 kolonija u 100 ml tijekom ispitivanog razdoblja, parametar ukupni koliformi je bio 85,6% u skladu s Pravilnikom, a *E. Coli* 90,7%.

Spearmanov koeficijent korelacije fizikalno-kemijskih pokazatelja kakvoće podzemnih voda dan u **Prilogu I-14**, prikazuje linearnu povezanost između dva pokazatelja kakvoće



vode, pri čemu je jaka pozitivna korelacijska povezanost ( $r > 0,8$ ) između pokazatelja isparni ostatak i vodljivost, alkalitet i vodljivost, alkalitet i isparni ostatak, hidrogenkarbonati i vodljivost, hidrogenkarbonati i isparni ostatak, hidrogenkarbonati i alkalitet, koncentracija kalcija i ukupna tvrdoća, koncentracija magnezija i ukupna tvrdoća, koncentracija željeza i mutnoća, koncentracija mangana i željeza.

#### 5.1.2.2. Prikladnost podzemnih voda za navodnjavanje

Voda koja se koristi za navodnjavanje može znatno varirati u kakvoći ovisno o tipu i količini otopljenih soli. Otopljene soli su prisutne u značajnim količinama, a potječu od otapanja mineralnih naslaga i nošene su vodom do mjesta upotrebe. Prikladnost za navodnjavanje nije određena samo količinom nego i vrstom soli. Također se prikladnost vode za navodnjavanje može utvrditi na temelju izračunate vrijednosti SAR–a, RSC–a, indeksa saliniteta i kloridnog indeksa.

Vode s visokim sadržajem natrija uglavnom nisu prikladne za navodnjavanje, a njihovo nakupljanje u tlu može pogoršati svojstva tla.

Koeficijent apsorpcije natrija (SAR) pokazuje je li i u kojoj mjeri natrij iz vode uzrokuje probleme vezane uz permeabilnost, pri čemu vode koje imaju vrijednosti SAR manju od 3 su sigurne za navodnjavanje, a vrijednosti veće od 9 uzrokuju vrlo velike teškoće u permeabilnosti i oštećenja biljnih kultura. Klasifikacija uzoraka podzemnih voda pomoću vrijednosti SAR–a prikazana je na **Slici 31**, gdje se može vidjeti da najveći dio izvora podzemnih voda (48,7 %) ima vrijednost SAR manju od 10 što znači da su ispitivane vode pogodne za navodnjavanje.

Sadržaj natrija u vodama ispitivanog područja može se prikazati i pomoću ostatka natrijevog karbonata (RSC), a klasifikacija uzoraka podzemnih voda prikazana je na **Slici 32**. Svi uzorci su pokazali vrijednosti RSC  $> 2,5$  što znači kako vode promatranog područja nisu prikladne za navodnjavanje, budući da su se sav kalcij i magnezij istaložili. No, u kombinaciji s niskom vrijednostima SAR koje su karakteristične za vode promatranog područja, ne dolazi do problema budući da se natrij ne nalazi u velikim količinama u vodi.

#### 5.1.2.3. Prikladnost podzemnih voda za industrijsku namjenu

Voda koja se općenito smatra pogodnom za primjenu u industriji ne smije imati korozivna svojstva, niti stvarati kamenac, što se utvrđuje indeksima zasićenja: Langelierov indeks zasićenja (LSI), Ryznarov indeks stabilnosti (RSI) i Puckoriusov indeks stvaranja kamenca (PSI). Vrijednosti ovih indeksa su prikazane na **Slikama 33, 34 i 35**. Na temelju

dobivenih rezultata se može zaključiti kako je vrijednost LSI veća od nule, što je karakteristika vode koja taloži kamenac; vrijednosti RSI i PSI pokazuju kako u promatranom području prevladavaju slabo korozivne do korozivne vode. Navedeno upućuje na činjenicu kako se vode promatranog područja moraju preraditi prije uporabe u industriji.

### 5.1.3. Indeksi kakvoće podzemnih voda

Kakvoća voda crpilišta istočne Hrvatske izražena je indeksima kakvoće vode. U ovom radi su izračunati i korišteni  $WQI_{NSF}$ ,  $WQI_{IR}$ ,  $WQI_{IN}$ ,  $WQI_B$  i  $WQI_{IHR}$ . Indeks  $WQI_{IHR}$  je osmišljen za područje istočne Hrvatske prema metodologiji  $WQI_{IN}$  uz korištenje rezultata dobivenih multivarijantnom analizom u odabiru pokazatelja.

Za ocjenu kakvoće podzemnih voda istočne Hrvatske korištena je NSF–metodologija kojom se kakvoća vode ocjenjuje na temelju devet pokazatelja (temperatura, pH, otopljeni kisik, BPK, mutnoća, suha tvar, fosfati, nitrati i *E.coli*) s različitim udjelom svakog pokazatelja koji su dani u **Tablici 31**, a ocjena kakvoće voda je dana u **Tablici 32**. U **Tablicama 75 i 76** prikazane su vrijednosti svih izračunatih indeksa za peterogodišnje razdoblje po klasterima. Prema metodologiji  $WQI_{NSF}$  vrijednosti izračunatih indeksa su se kretale od 50,7 do 66,93 ( $SV \pm SD = 60,65 \pm 7,14$ ) i ocijenjene su kao vode srednje kakvoće.

Za izračun  $WQI_{IN}$  korišteno je 12 parametara: pH, ukupna tvrdoća te koncentracija kalcija, magnezija, hidrogenkarbonata, klorida, nitrata, sulfata, ukupno otopljenih tvari, željeza, mangana i fluorida. Na osnovi izračuna ovog indeksa, može se prikazati pogodnost podzemnih voda promatranog područja za ljudsku upotrebu. Izračunate vrijednosti ovog indeksa obuhvaćaju široki raspon i to od 45,88 do 469,00, uz srednju vrijednost od 125,99 ( $SV \pm SD = 125,99 \pm 23,41$ ). Prema ocjeni danoj u **Tablici 37**, ove vrijednosti obuhvaćaju sve kategorije voda, od izvrsne, do vode koja nije za piće, pri čemu je 4,8 % voda okarakterizirano kao izvrsne, 39,1 % kao dobre, 29,3 % kao loše, 17,1 % kao vrlo loše kakvoće, a 9,75 % kao vode koje nisu za piće.

Prilikom izračuna  $WQI_{IR}$  korištene su vrijednosti osam parametara kakvoće vode (kalij, natrij, kalcij, magnezij, sulfati, kloridi, pH i TDS), koji su prikazani u **Tablici 34**, a opisna ocjena prikazana je u **Tablici 36**. S ciljem uklanjanja mogućih grešaka i sezonskih promjena kakvoće podzemnih voda pojedinih regija, prilikom izračuna indeksa kakvoće korištene su prosječne godišnje vrijednosti svakog pokazatelja. Vrijednosti ovog indeksa po klasterima prikazane su u **Tablicama 75 i 76**, a kretale su se od 0,15 do 0,47, uz srednju vrijednost od 0,31 ( $SV \pm SD = 0,31 \pm 12,89$ ). Sve lokacije kroz promatrani vremenski period su ocijenjene kao vode visoke kakvoće.

Izračun vrijednosti za  $WQI_B$  temeljio se na vrijednostima slijedećih parametara: pH, ukupna tvrdoća, TDS, koeficijent SAR, koncentracija hidrogenkarbonata, amonijaka, fluorida, klorida, sulfata, mangana i željeza, a izračunate vrijednosti su prikazane u **Tablicama 75 i 76**. Izračunate vrijednosti su se kretale u širokom rasponu od 46,06 do 524,85, uz srednju vrijednosti od 114,15 ( $SV \pm SD = 114,15 \pm 31,84$ ), čime su pokrivene sve kategorije vode prema podjeli u **Tablici 37**. 4,8 % uzoraka ispitivanih voda bile su vode izvrsne kakvoće, 26,8 % je bilo vode kategoriziranih kao dobre, 39,0 % je bilo voda loše kakvoće, 14,6 % je bilo vrlo loše kakvoće, a 14,6 % ispitanih uzoraka nije bilo za piće.

Izračun  $WQI_{IHR}$ , koji je korišten za ininterpretaciju kakvoće vode u ovom radu, temeljio se na modificiranom  $WQI_{IN}$  i  $WQI_B$  indeksu, a izbor parametara koji su korišteni prilikom izračuna indeksa dobiveni su multivarijantom analizom.

Prije izračuna  $WQI_{IHR}$ , izvršena je faktorska analiza i interpretacija rezultata, a  $WQI_{IN}$  je modificiran na način da su mu dodani parametri specifični kao problematični za ovu regiju. Dodani su parametri mutnoća, kao indikator koloidno raspršenih tvari, važan i za kakvoću vode za ljudsku potrošnju i za upotrebu u industriji; natrij, kao važan element prilikom korištenja vode za navodnjavanje u poljoprivredi; arsen i željezo kao parametri koji su u pojedinim dijelovima istočne Hrvatske naročito problematični zbog previsoke koncentracije, koja nerijetko zaostaje i nakon prerade. Za izračun modificiranog indeksa korišteni su sljedeći parametri: pH, mutnoća, ukupna tvrdoća, kalcij, magnezij, hidrogenkarbonati, kloridi, TDS, fluoridi, nitrati, sulfati, mangan, natrij, fosfati, arsen i željezo. Svakom od 16 parametara pridodan je udio u skladu s njegovom važnosti u ukupnoj kakvoći vode za piće prema **Tablici 38**.

Vrijednosti  $WQI_{IHR}$  su se kretale od 41,97 do 517,63, uz srednju vrijednost od 146,67 ( $SV \pm SD = 146,67 \pm 17,01$ ). Ove vrijednosti su svrstane u sve kategorije vode, od izvrsne, do vode koja nije za piće. 4,8 % uzoraka voda se karakterizirane kao izvrsne, 26,8 % kao dobre, 41,5 % kao loše, 12,2 % kao vrlo loše kakvoće te 14,6 % voda kao one koje nisu za piće.

## 5.2. POKAZATELJI I INDEKSI KAKVOĆE POVRŠINSKIH VODA

### 5.2.1. Pokazatelji kakvoće površinskih voda

Prilikom ispitivanja kakvoće površinskih voda, obavljena su mjerenja istih parametara koji su određeni kod podzemnih voda, budući da se obje vrste voda, naknadno prerađuju u vodu za piće ili se koriste u industriji te za navodnjavanje.

Koncentracija dominantnih iona (Ca, Mg, Na, K, HCO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub>), pH i TDS prikazana je Piperovim, Terneyjevim i Durovim dijagramom. Pomoću navedenih dijagrama, korištenjem klasifikacijske sheme Furtaka & Langgutha, vode rijeke Drave i Dunava klasificirane su kao zemnoalkalne–karbonatne vode i to vode u kojima prevladavaju Ca–karbonati.

S ciljem procjene mogućnosti korištenja voda rijeke Drave i Dunava za navodnjavanje i upotrebu u industriji, izračunati su koeficijenti, koji obuhvaćaju specifične parametre, koji daju općenitu sliku kakvoće voda.

Izračunate vrijednosti SAR rijeke Dunav kod Vukovara se nalaze u intervalu od 0,35 do 0,51 što obuhvaća vode koje su sigurne za navodnjavanje.

Vrijednosti koeficijenta LSI nalaze se u rasponu od 0,55 do 1,27, vrijednosti RSI u rasponu od 9,33 do 10,29, a PSI u rasponu 10,34 do 11,39 što karakterizira vodu koja nema izraženu tendenciju taloženja kamenca i korozije.

Vrijednosti omjera SO<sub>4</sub>/Cl i Ca/Mg su iznosile od 0,09 do 0,28, odnosno od 0,16 do 0,51 što ove vode svrstava u skupinu kalcij-hidrogenkarbonat-kloridnog tipa vode.

Izračunate vrijednosti SAR rijeke Drave kod Belišća nalaze se u intervalu od 0,04 do 0,40 što znači da su ispitivane vode pogodne za navodnjavanje.

Vrijednosti koeficijenta LSI, RSI i PSI se nalaze u rasponu od 0,27 do 0,58, 7,67 do 8,68, te 10,38 do 11,31, čime je karakterizirana stabilna voda bez nema izražene tendencije taloženja kamenca i stvaranja korozije.

Vrijednosti omjera SO<sub>4</sub>/Cl i Ca/Mg su iznosile od 0,2 do 2,57, odnosno od 2,25 do 2,89, čime su ove vode svrstane u kalcij-hidrogenkarbonat-kloridni tip vode.

### 5.2.2. Klasifikacija površinskih voda na osnovi WQI

Rezultati istraživanja predstavljeni su dijagramima linearne ovisnosti procijenjene vrijednosti kakvoće voda istočne Hrvatske na temelju izračunatih vrijednosti WQI<sub>IN</sub>, WQI<sub>IR</sub>, WQI<sub>B</sub>, WQI<sub>NSF</sub> i WQI<sub>IHR</sub> (Slike 41, 42 i 43) o vremenu.

Uzorci za analizu rijeke Dunav su prikupljeni u Vukovaru, a uzorci za analizu rijeke Drave u Belišću.

Prema metodi WQI<sub>NSF</sub> kakvoća vode rijeke Drave kod Belišća u 2010. godini iznosila je 51,7 (srednja kakvoća), da bi rasla 52,98 u 2011. godini, a 2012. godine iznosila 52,68. Iako je nastavljen rast vrijednosti indeksa (56,03 u 2013. godini), ocjena je ostala ista kroz čitav period mjerenja (srednja kakvoća). Rijeka Dunav kod Vukovara je imala manje

vrijednosti ovog indeksa, a time i manju ocjenu kakvoće – loša. Vrijednosti su iznosile 40,74 u 2011. godini, 41,4 u 2012.godini, te 41,34 u 2013. godini.

Prema metodi  $WQI_{IR}$  kakvoća vode rijeke Drave kod Belišća zabilježava pad, od 0,46 2010. godine, 0,47 2011., 0,42 2012., do 0,3 2013. godine. Rijeka Dunav kod Vukovara ima gotovo konstantne vrijednosti indeksa, od 0,29 2011., 0,27 2012. i 0,28 2013. godine. Unatoč varijacijama, svim vrijednostima je pridodana visoka ocjena kakvoće ( $> 0,15$ ).

Indeks kakvoće vode  $WQI_{IN}$  rijeke Drave ima tendenciju opadanja od vrijednosti 154,51 zabilježene 2010. godine (loša kakvoća), 94,0 u 2011. godini (dobra kakvoća), 110,1 u 2012. godini (loša kakvoća), na 72,4 2013. godine (dobra kakvoća). Rijeka Dunav, s druge strane, pokazuje tendenciju rasta vrijednosti ovog indeksa 2011. i 2012. godine – 56,56 2011. godine (dobra kakvoća), 2012. godine 75,24 (dobra kakvoća), da bi 2013. godine vrijednost iznosila 106,35 (loša kakvoća).

Kod obje rijeke indeks kakvoće  $WQI_B$  u prvom dijelu pokazuje sličnu tendenciju kao i indeks  $WQI_{IN}$ ; Prosječna vrijednost za 2010. godinu rijeke kod Drave je iznosila 234,28 (vrlo loša kakvoća), 2011. godine 135,12 (loša kakvoća), 2012. godine 172,93 (loša kakvoća), te 2013. godine 271,62 (vrlo loša kakvoća). Kod rijeke Dunav vidljiv je kontinuirani pad kakvoće vode; 2011. godine indeks je iznosio 58,89 (dobra kakvoća), 2012. 79,12 (dobra kakvoća), te 2013. godine 109,94 (loša kakvoća). Prema ovom indeksu vidljiva je bolja kakvoća rijeke Dunav od rijeke Drave.

Vrijednost indeksa kakvoće  $WQI_{IHR}$  pokazuje slične tendencije kao i vrijednost indeksa  $WQI_{IN}$  i to za obje rijeke na istim mjernim profilima. Tako je kod rijeke Drave primijećeno kako je 2010. godine indeks iznosio 188,53 (loša kakvoća), 2011. godine 123,92 (loša kakvoća), 2012. godine 145,13 (loša kakvoća) i 2013. godine 86,5 (dobra kakvoća). Kod rijeke Dunav indeks je 2011. godine iznosio 64,12 (dobra kakvoća), 2012. godine 104,87 (loša kakvoća), te 2013. godine 147,45 (loša kakvoća), čime je nastavljen trend opadanja kakvoće vode u zadnjem periodu mjerenja, koji je zajednički s  $WQI_{IN}$  i  $WQI_B$ .

## **6. ZAKLJUČCI**

Na temelju eksperimentalno dobivenih rezultata, izračunatih vrijednosti, te provedene statističke obrade podataka, analiziran je fizikalno-kemijski sastav, izračunati koeficijenti i indeksi kakvoće podzemnih i površinskih voda istočne Hrvatske.

Na temelju svega navedenog donijeti su sljedeći zaključci:

- 68,0 % uzoraka podzemnih voda promatranog područja zadovoljavalo je maksimalno dopuštenim koncentracijama propisanim Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, NN 128/15. Parametri koji su imali vrijednosti iznad maksimalno dopuštenih koncentracija su mutnoća (33,33 %), amonijak (36,34 %), arsen (20,42 %), mangan (63,36 %), željezo (63,36%), *E. Coli* (9,31 %), ukupni koliformi (14,41 %).
- 97,30 % uzoraka je imalo ukupnu tvrdoću iznad granice koju preporučuje Svjetska zdravstvena organizacija od 100 mg CaCO<sub>3</sub>/l.
- Dominantni ioni ispitivanih podzemnih voda su Ca, Mg, K, Na, HCO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, Cl, a njihov redoslijed je Ca > Na > Mg > K za katione, te HCO<sub>3</sub> > PO<sub>4</sub> > SO<sub>4</sub> > Cl za anione.
- Prema Furtakovoj i Langguthovoj klasifikaciji podzemnih voda, u istočnoj Hrvatskoj prevladavaju sljedeći hidrokemijski tipovi voda:
  - zemnoalkalni–karbonatni tip vode (51,2 %),
  - zemnoalkalni–alkalno–karbonatni tip vode (36,6 %),
  - alkalno– karbonatni tip vode (12,2 %).
- Na temelju izračunatih vrijednosti SAR–a, pri upotrebi vode središnjeg dijela promatranog područja za navodnjavanje trebaju se dodavati potrebne količine kalcijeva sulfata i organskih tvari, uz dobru drenažu. Vode ostalih dijelova promatranog područja mogu se bez ograničenja koristiti za navodnjavanje.
- Određene vrijednosti za koeficijent LSI, RSI i PSI pokazuju kako se sve ispitivane vode nalaze u području stabilnih voda sa slabo izraženom tendencijom taloženja kamenca ili slabo korozivnih svojstava, te se mogu slobodno koristiti u industriji.
- Rezultati dobiveni klaster i linearno–diskriminacijskom analizom pokazali su grupiranje analiziranih uzoraka podzemnih voda u sedam klastera koji su i prirodno povezani.
- Indeks kakvoće vode WQI<sub>NSF</sub>, računat je na temelju prosječnih vrijednosti, a pokazuje da su podzemne vode ovog područja ocjenjene kao vode srednje kakvoće (SV ± SD = 60,65 ± 7,14).
- Vrijednosti WQI<sub>IR</sub>, za analizirana 333 uzorka podzemnih voda kretale su se od 0,15 do 0,47 (SV= 0,31 ± 12,89), pa su ove vode okarakterizirane kao vode visoke kakvoće.

- Za izračun  $WQI_{IN}$  korišteno je 12 parametara, vrijednosti ovog indeksa za 333 uzorka podzemnih voda bile su u rasponu od 45,88 do 469,00 ( $SV=125,99 \pm 23,41$ ), pri čemu ove vrijednosti obuhvaćaju sve kategorije voda, od izvrsne, do vode koja nije za piće. Vode vrlo loše i neprikladne kakvoće nalaze se u središnjem i sjevernom dijelu promatranog područja, a loše i dobre kakvoće na južnom dijelu.
- Vrijednosti  $WQI_B$  kretale su se u širokom rasponu od 46,06 do 524,85, uz srednju vrijednost od 114,15 ( $SV \pm SD = 114,15 \pm 31,84$ ), čime su pokrivena sve kategorije vode od izvrsne do voda koje nisu bile za piće. Vode vrlo loše i neprikladne kakvoće za piće su najvećim dijelom zastupljene u središnjem i sjevernom dijelu promatranog područja, a loše i dobre kakvoće u južnoj polovici promatranog područja.
- Temeljem rezultata dobivenih faktorskom analizom modificiran je prethodno navedeni indeks  $WQI_{IN}$  u  $WQI_{IHR}$ , koji uključuje parametre pH, mutnoća, ukupna tvrdoća, kalcij, magnezij, hidrogenkarbonati, kloridi, TDS, fluoridi, nitrati, sulfati, mangan, natrij, fosfati, arsen i željezo. Izračunate vrijednosti ovog indeksa kretale su se od 41,97 do 517,63, uz srednju vrijednost od 146,67 ( $SV \pm SD = 146,67 \pm 17,01$ ) te su prema kriterijima raspodjele ove vrijednosti svrstane u sve kategorije vode, od izvrsne, do vode koja nije za piće.
- Prema  $WQI_{IHR}$  4,8 % voda se karakterizirane kao izvrsne, 26,8 % kao dobre, 41,5 % kao loše, 12,2 % kao vrlo loše, te 14,6 % voda kao one koje nisu za piće.
- Vode vrlo loše i neprikladne kakvoće za piće su također zastupljene u središnjem i sjevernom dijelu promatranog područja, a loše i dobre kakvoće nalaze se u jugoistočnom dijelu promatranog područja.
- Prema svim indeksima koji su upotrijebljeni u ovom radu, voda najbolje kakvoće nalazi se na krajnjem zapadu promatranog područja, kao i u južnoj polovici, dok je središnji dio i sjeverni dio obilježen vodom vrlo loše kakvoće, koju je potrebno preraditi. Visoka vrijednost indeksa na ovim mjestima uglavnom dolazi od visoke koncentracije željeza, mangana, arsena i visoke vrijednosti SAR-a u podzemnim vodama.
- Na osnovi izračunatih koeficijenata SAR-a, RSC, LSI, RSI, PSI,  $K_1$  i  $K_2$  vode rijeke Drave i Dunava su pogodne za navodnjavanje, stabilne i bez izražene tendencije taloženja kamenca, a pokazuju i nekorozivna svojstva.
- Vrijednosti  $WQI_{NSF}$  za rijeku Dravu pokazuju da je ocjenjena kao voda srednje kakvoće, a rijeci Dunav je pridodana loša ocjena kakvoće.
- Prema  $WQI_{IR}$  kakvoći vode rijeke Drave kod Belišća i rijeke Dunav kod Vukovara je pridodana visoka ocjena kakvoće.



- Indeks kakvoće vode  $WQI_{IN}$  kod rijeke Drave ima tendenciju opadanja, što znači da se kakvoća vode kroz godine povećava. Rijeka Dunav, s druge strane, pokazuje tendenciju rasta vrijednosti ovog indeksa 2011. i 2012. godine da bi 2013. godine ocjena kakvoće bila loša.
- Indeks kakvoće  $WQI_B$  u prvom dijelu pokazuje sličnu tendenciju kao i indeks  $WQI_{IN}$  kod rijeke Drave 2010. Ocjena je bila vrlo loša (2011. loša, 2012. loša, te 2013. godine vrlo loša). Kod rijeke Dunav vidljiv je kontinuirani pad kakvoće vode. Prema ovom indeksu vidljiva je bolja kakvoća rijeke Dunav od rijeke Drave.
- Indeks kakvoće  $WQI_{IHR}$  pokazuje slične tendencije kao i indeksi  $WQI_{IN}$  i to za vode obje rijeke na istim mjernim profilima. Tako je kod rijeke Drave primijećen kontinuirani rast kakvoće vode kroz godine, a kod rijeke Dunav trend opadanja kakvoće vode u zadnjem periodu mjerenja, koji je zajednički s  $WQI_{IN}$  i  $WQI_B$ .
- Svaki od korištenih indeksa je bio različit, prilagođen području istraživanja te hidrološkim i geomorfološkim uvjetima koji su karakteristični za promatrana područja.

## **7. LITERATURA**

- Akter K F, Chen Z, Smith L, Davey D, Naidu R: Speciation of arsenic in ground water samples: A comparative study of CE-UV, HG-AAS and LC-ICP-MS, *Talanta*, 68-2, 406-415, 2005.
- Alley W A (ed.): *Regional Ground Water Quality*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993., 142-143.
- Baboian R (ed.): *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 413-415, 2005.
- Backman B, Bodiš D, Lahermo P, Rapant S, Tarvainen T: Application of a groundwater contamination index in Finland and Slovakia, *Environmental Geology*, 36, 55-64, 1998.
- Bačani A, Šparica M, Velić J: Quaternary Deposits as the Hydrogeological System of Eastern Slavonia. *Geologia Croatica*. 52/2 ; 141-152 str., 1999.
- Borch M A, Smith S A, Noble L N: *Evaluation and restoration of water supply wells*, AWWA, 1993., 91-97
- Brown R M, McLelland N I, Deininger R A, Tozer R G: A Water Quality Index – Do We Dare? *Water and Sewage Works*, October: 339-343, 1970.
- Carpenter J H: New measurements of oxygen solubility in pure and natural water. *Limnology and Oceanography*, 11, 264–277, 1966.
- Council directive 98/83/EC of 3rd November 1998 on the quality of water intended for human consumption. 1998.
- Crites R W, Middlebrooks E J, Reed S C: *Natural Wastewater Treatment Systems*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006., 91-92.
- Dadić Ž: *Priručnik o temeljnoj kakvoći vode u Hrvatskoj*, Zagreb, 2001.
- Deininger R A, Landwehr J M: A water quality index for public water supplies, Unpublished report, School of Public Health, University of Michigan, Ann, Arbor, 1971.
- Gehrmann V: Hydraulisch-hydrochemische Charakterisierung der Grundwasser im Unterung der Stadt Oppenheim, *Diplomica Verlag GmbH*, 22-24, 1998.
- George D, Mallery P: *SPSS for Windows step by step: A simple guide and reference*. 11.0 update (4th ed.). Boston: Allyn & Bacon 2003
- Gorsuch R L: *Factor Analysis 2nd edition*, Lawrence Erlbaum Associates, Inc., Hillsdalen NJ, 1983., 3-15.
- Habbart L: *Treatment of cooling water*, Springer-Verlag Berlin Heidelber, 2009, 545,546

Haddan P R, Jackson P E: Ion Chromatography principles and applications, *Journal of Chromatography Library* 46, Amsterdam, Elsevier Science B. V., 500-513, 1990.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode — Određivanje otopljenih aniona ionskom tekućinskom kromatografijom — 1. dio: Određivanje bromida, klorida, fluorida, nitrata, nitrita, fosfata i sulfata — Tehnički ispravak 1. HRN EN ISO 10304-1:2009/Ispr.1:2012.

Hrvatski zavod za norme: Kvaliteta vode – Određivanje pH vrijednosti. HRN EN ISO 10523:2012.

Hrvatski zavod za norme: Određivanje otopljenih  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  ionskom kromatografijom – Metoda za vode i otpadne vode. HRN EN ISO 14911:2001.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Određivanje biokemijske potrošnje kisika nakon n dana (BPKn) – Dio 1: metoda razjređivanja i nacjeppljivanja s alitioureom. HRN EN 1899-1:2004.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – određivanje ukupnog i djelomičnog alkaliteta. HRN EN ISO 9963-1:1998.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Uzorkovanje za mikrobiološku analizu. HRN EN ISO 19458: 2008.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Određivanje električne vodljivosti. HRN EN 27888:2008.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Uzorkovanje – 2. dio: Smjernice za tehnike uzorkovanja. HRN EN ISO 5667 – 2: 1999.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Uzorkovanje – 3. dio: Smjernice za čuvanje i rukovanje uzorcima. HRN EN ISO 5667 - 3: 2008.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Uzorkovanje – 5. dio: Smjernice za uzorkovanje pitke vode i vode za pripremu hrane i napitaka. HRN EN ISO 5667 – 5: 2000.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Uzorkovanje – 11. dio: Smjernice za uzorkovanje podzemnih voda. HRN EN ISO 5667 – 11: 2001.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Određivanje mutnoće. HRN EN ISO 7027:2001.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Određivanje permanganatnog indeksa. HRN EN ISO 8467:2001.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – detekcija i brojanje *Escherichia coli* i koliformnih bakterija – 1. dio: metoda membranske filtracije. HRN EN ISO 9308-1:200/Ispr. 1.2008.

- Horton R K: An index number system for rating water quality, *Journal of Water Pollution Control Federation* 37 (3), 300-306, 1965.
- Hossain A: *Fundamentals of Irrigation and On-farm Water Management*. Volume 1, Springer Science+Business Media, LLC, Springer New York, Heidelberg, Dordrecht, London, 2010., 286-287
- Hülya B: Development of a water quality index based on a European classification scheme. *Water SA*, 33, 101–106, 2007.
- Imran S A, Dietz J D, Mutoti G, Taylor J S, Randall A A: Modified Larsons Ration Incorporating Temperature, Water Age and Electroneutrality Effects on Red Water Release, *Journal of Environmental Engineering* 131 (11), 1514-1520, 2005.
- Izvešće o stanju okoliša Vukovarsko-srijemske županije, dok.br. 25-06-2423/25, rev.1, APO d.o.o, 2006
- Jackson P E: Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography, *Trends in Analytical Chemistry*, 20, 320-329, 2001.
- Kandiah A: *Environmental impacts of irrigation development with special reference to saline water use*, Water, Soil and Crop Management Relating to Use of Saline Water, AGL/MISC/16, FAO, Rome, 1990., 152.
- Kresic N: *Hydrogeology and Groundwater Modeling*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 349-367, 2007.
- Klarić I: Pokazatelji i indeksi kvalitete podzemnih i površinskih voda Brčko distrikta Bosne i Hercegovine, *doktorski rad*, 2011.
- Kuleš M, Habuda–Stanić M: *Analiza vode*. Osijek: Prehrambeno–tehnološki fakultet, 2000.
- Kline P: *The handbook of psychological testing* (2nd ed.). London: Routledge, p 13, 2003
- Lazarova A, Bahri A (eds.): *Water Reuse for Irrigation*, CRC Press, Boca Ration, 2005., 45-55.
- Lindeburg M R: *Civil Engineering Reference Manual for the PE Exam*, 13th edition, Professional Publications Inc., Belmont, CA, 2012., 19.
- Liou S M, Lo S L, Wang S H: A generalized water quality index for Taiwan, *Environmental Monitoring and Assessment* 96, 35-53, 2004.
- Lopez-Ruiz B: Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography, *Journal of Chromatography A*, 881, 607-627, 2000.

- Manly B F J: *Multivariate Statistical Methods: A Primer*, 3rd edition, CRC Press LLC, Boca Raton, FL, 2000., 89-97.
- McLachlan G: *Discriminal Analysis and Statistical Pattern Recognition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 1992., 1-14.
- Michon J, Deluchat V, Al Shukry R, Dagot C, Bollinger J C: Optimization of a GFAAS method for determination of total inorganic arsenic in drinking water, *Talanta*, 71-1, 479-485, 2007.
- Miskaki P, Lytras E, Kousouris L, Tzoumerkas P: Data quality in water analysis: validation of ion chromatographic method for the determination of routine ions in potable water, *Desalination*, 213, 182-188, 2007.
- Nesbitt B: *Handbook of Valves and Actuators*, Valves Manual International, Elsevier, Burlington, 54, 2007.
- Nollet L M L (ed.): *Handbook of Water Analysis*, 2nd edition, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, Boca Raton, 278-286, 2007.
- Office for Official Publications of the European Communities. Consolidated text reduced by the CONSLEG system of the Office for Official Publications of the European Communities. Council directive of 16 June 1975 concerning the quality required of surface water intended for the abstraction of drinking water in the member states (75/440/EEC). OOPEC, 1991.
- Pare J R J, Belanger J M R (eds.): *Instrumental methods in Food Analysis*, Amsterdam, Elsevier Science B. V., 143-179, 1997.
- Pizzi N G: *Water Treatment Operator Handbook*, AWWA, 119-129, 2005.
- Plan upravljanja vodnim područjima RH, Zagreb, lipanj 2013.
- Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, NN 128/15
- Prostorni plan Osječko-baranjske županije, Zavod za prostorno uređenje Osječko-baranjske županije, Osijek, 2002
- Ramakrishnaiah R M, Sadashavaiah C, Ranganna G: Assessment of Water Quality Index for the Groundwater in Tumkur Taluk, Karnataka State, India, *E-Journal of Chemistry*, 6, 523-530, 2009.
- Ramesh S, Sukumaran N, Murugesan A G, Rajan M P: An innovative approach of Drinking Water Quality Index – A case study from Southern Tamil Nadu, India, *Ecological Indicators* 10, 857-868, 2010.

- Richter B C, Kreitler C W: *Geochemical Techniques for Identifying Sources of Ground-Water Salinization*, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 88-102, 1993.
- Richards L A (ed.): *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*, Agricultural Handbook 60, U. S. Dept. Agric., Washington, D. C., 160., 2004.
- Rhoades J D, Kandiah A, Mashall A M: The use of saline water for crop production, Irrigation and Drainage Paper No. 48, Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO, 1992.
- Roberge P R: *Corrosion Inspection and Monitoring*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2007., 375.
- Saeedi M, Abessi O, Sharifi F, Meraji M: Development of groundwater quality index, *Environmental Monitoring and Assessment*, 163, 327–335, 2010
- Sargaonkar A, Deshpande V: Development of an overall index of pollution for surface water based on a general classification scheme in Indian context. *Environmental Monitoring and Assessment*, 89, 43–67, 2003.
- Scottish Development Department: Towards cleaner water 1975: report of a second rivers pollution survey of Scotland. Edinburgh: HMSO, 1976.
- Smith D G: A New Form of Water Quality Index for Rivers and Streams, *Water Science and Technology* 21(2): 123-127, 1989.
- Soltan M E: Evaluation of groundwater quality in Dakhla Oasis (Egyptian Western Desert), *Environmental Monitoring and Assessment*, 57, 157-168, 1999.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition*, APHA, AWWA, WEF, Washington, SAD, 1998.
- Stoner J D: *Water Quality Indices for Specific Water Uses*, USGS Circular No. 770, Department of the Interior, Arlington, VA, 12, 1978.
- Škunca–Milovanović S, Feliks R, Đurović B: *Voda za piće: standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti*. Beograd: Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, 1990.
- Šimunić A: Neogen - Pregled geoloških zbivanja, in: I. Velić, I. Vlahović (Ed.): *Tumač za geološku kartu Republike Hrvatske 1:300.000*, Hrvatski geološki institut, Zagreb, 2009, str. 81-82
- Štambuk-Giljanović N: Water Quality evaluation by index in Dalmatia. *Water Research* 33 (1999) 3423-3440.

Štambuk–Giljanović N, Štambuk D: Information subsystem of the Ca/Mg ratio as a database for studying its influence on human health. *Journal of Medical Systems*, 29, 581– 588, 2005.

Štambuk–Giljanović N, Štambuk D: Information subsystem of the SO<sub>4</sub>/Cl ratio as database for studying its influence on human health. *Journal of Medical Systems*, 29, 251– 257, 2005.

Štambuk–Giljanović N: *Vode Dalmacije*. Split: Zavod za javno zdravstvo Županije splitsko–dalmatinske, 1994.

Štambuk–Giljanović N: The quality of water resources in Dalmatia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 104, 235–268, 2005.

Ujević M: Biogeokemijski ciklus arsena u podzemnim vodama, *disertacija*, ožujak 2010.

Walsh A: The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochimica Acta* 7: 108–117, 1955.

Walski T M, Parker F L: Consumers water quality index, *Journal of environmental engineering* 100 (EE3), 593-611, 1974.

Weiss J: *Handbook of Ion Chromatography*, Third, completely revised and updated edition, Weinheim, Wiley–VCH, 2004.

WHO (World Health Organization) Guidelines for drinking water quality, 4th Ed., Vol 1, 3, 117, 2011.

Wills M, Irvine K N: Application of the National Sanitation Foundation Water Quality Index in the Cazenovia Creek, NY, Pilot Watershed Management Project, *Middle States Geographer* 29, 95-104, 1996.

Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (NN 64/15.)



## **8. PRILOZI**

**Prilog I-1.** Indikatorski parametri i njihove maksimalno dopuštene koncentracije prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 128/2015)

Pokazatelj	Jedinice	MDK
Aluminij	µg/l	200
Amonijak	mg/l	0,50
Barij	µg/l	700
Berilij	µg/l	
Boja	mg/PtCo skale	20
Cink	µg/l	3000
Detergenti - anionski	µg/l	200,0
- neionski	µg/l	200,0
Fenoli (ukupni)	µg/l	
Fosfati	µg/l	300
Kalcij	mg/l	
Kalij	mg/l	12
Kloridi	mg/l	250,0
Kobalt	µg/l	
Koncentracija vodikovih iona	pH jedinica	6,5-9,5
Magnezij	mg/l	
Mangan	µg/l	50,0
Ugljikovodici	µg/l	50,0
Miris		bez
Mutnoća	NTU	4
Natrij	mg/l	200,0
Okus		bez
Silikati	mg/l	50
Slobodni klor	mg/l	0,5

Srebro	µg/l	10
Sulfati	mg/l	250,0
Temperatura	°C	25
TOC	mg/l	Bez značajnih promjena
Ukupna tvrdoća	CaCO <sub>3</sub> mg/l	
Ukupne suspenzije	mg/l	10
Utrošak KMnO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> mg/l	5,0
Vanadij	V µg/l	5,0
Vodikov sulfid		bez
Vodljivost	µS/cm/20°C	2500
Željezo	µg/l	200,0
Broj kolonija 22 C	Broj / 1 ml	100
Broj kolonija 37 C	Broj / 1 ml	20
Ukupni koliformi	Broj / 100 ml	0
Radioaktivnost		
Tricij	Bq/l	100
Ukupna primljena doza	mSv/godina	0,10

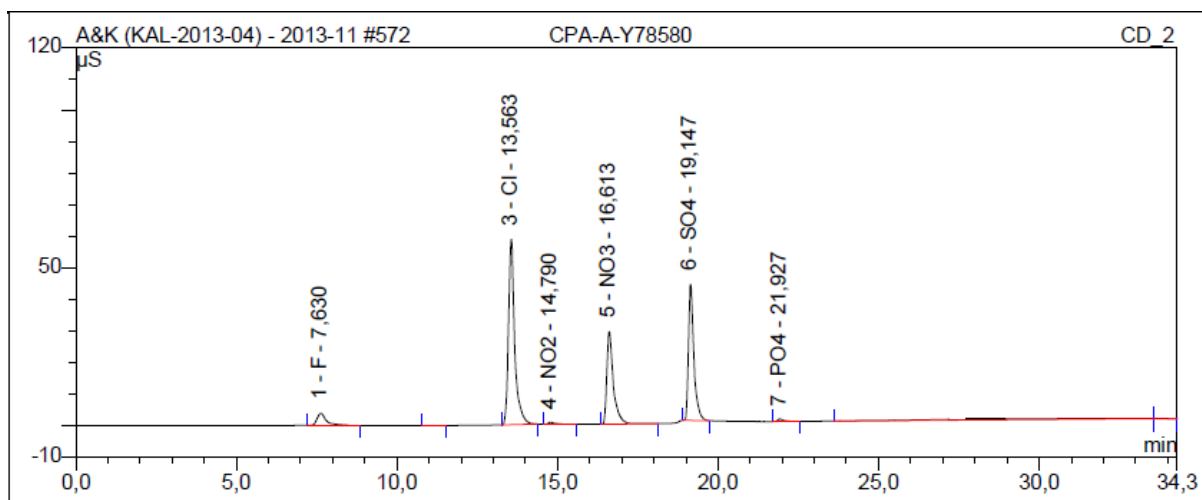
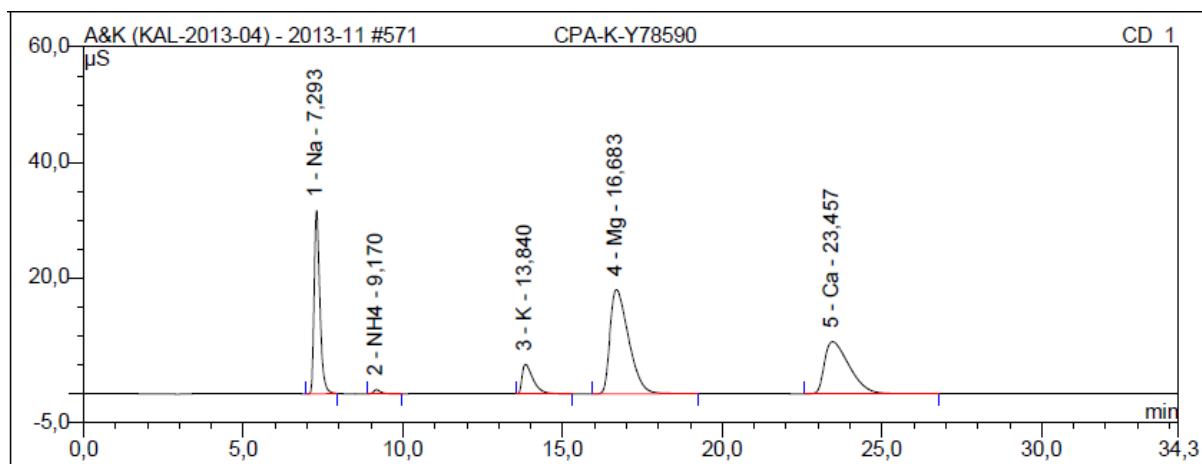
**Prilog I–2.** Geografske koordinate izvorišta podzemnih voda

Lokacija	Naziv	Geografska dužina	Geografska širina	Dubina (m)
Osijek	Vinogradi	45 34 05,0	18 34 24,1	157
Čepin		45 30 44,1	18 34 09,0	170
Beli Manastir	Nove Livade	45 45 35,22	18 34 17,59	53
Donji Miholjac		45 45 23,44	18 08 51,49	100
Valpovo	Jarčevac	45 37 38,3	18 31 29,7	100
Velimirovac		45 31 25,2	18 07 13,9	50
Seona		45 27 16,5	18 00 13,9	0
Gornja Motičina		45 28 26,0	17 58 05,3	22
Đakovo	Trslana	45 46 29,4	18 24 42,8	127
Darda	Konkološ	45 37 09,7	18 44 25,8	65
Đurđenovac		45 32 19,3	18 03 07,6	50
Dalj	Lekić	45 28 22,6	18 58 33,4	87
Semeljci		45 22 34,3	18 33 35,5	90
Široko Polje		45 24 24,2	18 28 24,8	42
Ivanovci-Kuševac		45 21 28,4	18 24 55,6	97
Vinkovci	Sikirevci	45 06 17,6	18 27 00,7	72,6
Vukovar	Cerić	45 22 44,8	18 58 00,9	100
Ilok	Skela	-	-	-
Ilok	Mohovo	-	-	-

Antin	Skela	45 22 48,3	018 45 06,2	71
Apševci	Škola	45 04 25,2	019 04 16,4	99
Ilača	Ilača	45 11 03,2	019 05 59,0	119
Jankovci	Stari Kraj	45 15 05,3	018 54 33,4	88
Komletinci	Livade	45 08 52,4	018 56 45,7	89
Korođ	Livade	45 24 23,7	018 44 50,5	71,5
Lipovac	Barbine	45 03 43,9	019 04 15,4	
Marinci	Berića Plac	45 20 16,6	018 53 38,6	110
Mirkovci	Ekonomija	45 16 33,8	018 50 44,5	100
Nijemci	Stara Ciglana	45 08 30,2	019 01 09,7	90
Nuštar	Park	45 19 47,9	018 50 10,9	87
Orolik	Centar	45 12 52,8	018 59 04,0	-
Otok	Skorotinci	45 08 56,3	018 54 45,2	62
Otok	Šumarija	45 08 29,6	018 52 27,8	-
Podgrađe	Dudara	45 06 24,7	019 02 00,3	105
Privlaka	Topolik	45 12 13,3	018 51 02,8	97
Slakovci	Viganj	45 13 40,7	018 57 03,5	78
Strošinci	Centar	44 55 0,3	019 03 48,5	215
Tordinci	Centar	45 22 12,5	018 47 41,2	70
Tovarnik	Banovina	45 10 25,1	19 19 22,7	76,5
Vrbanja	Sojara	44 58 54,1	018 53 14,8	93

**Prilog I-3.** Geografske koordinate lokacija uzorkovanja površinskih voda

	Geografska dužina	Geografska širina	Dubina (m)
Drava – Belišće	45 41 20,1	18 25 04,9	12
Dunav - Vukovar	45 22 44,8	18 58 00,9	30

**Prilog I-4.** Primjer kromatogram aniona**Prilog I-5.** Primjer kromatograma kationa

**Prilog I–6.** Pokazatelji kakvoće uzoraka podzemnih voda istočne Hrvatske u 2010. godini

Pokazatelj	MIN	SV	MAX	SD	RSD (%)	Q <sub>1</sub>	MED	Q <sub>3</sub>
Temperatura	8,1	13,75	19,8	2,02120	14,6958	13,075	14,1	14,725
Mutnoća (NTU)	0,1	12,07	43,28	12,1072	100,8	2,2625	6,285	18,1425
pH	6,92	7,36	7,94	0,20961	2,848	7,2475	7,325	7,4425
Vodljivost (µS/cm)	280	697,9	1026	234,843	33,64	430,5	778	880,5
Isparni ostatak (mg/l)	165	383,2	612	154,679	40,35	221	428	508
Otopljeni kisik (mg/l O <sub>2</sub> )	0,5	1,83	4,88	1,14160	62,2848	0,955	1,275	2,5575
Ukupna tvrdoća (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	116,6	311,3	509,9	114,4765	36,6944	183,4425	348,4047	394,8637
Amonijak (mg/l)	<LOQ	0,73	2,1	0,73305	100,549	0,06825	0,495	1,5625
Nitriti (mg/l)	<LOQ	0,020	0,097	0,02603	81,7108	0,013	0,0155	0,021
Nitrati (mg/l)	<LOQ	7,88	23	7,25547	92,0954	3,425	4,95	8,9525
Alkalitet (mg/l)	2,32	7,06	10,79	2,80820	39,7676	3,9425	8,12	9,4175
Hidrogenkarbonati (mg/l)	142	430,8	658	171,324	39,7663	240,5	495	574,75
Fluoridi (µg/l)	<LOQ	145,6	333	64,4872	44,2918	98,5	133	190,5
Kalcij (mg/l)	38,78	81,19	130	27,2445	33,5558	54,5	87,93	100,25
Kalij (mg/l)	<LOQ	1,47	4,49	0,89925	60,9974	0,79	1,4	1,925

Natrij (mg/l)	<LOQ	29,26	95	25,6453	87,6485	10,8675	18,69	45,0825
Magnezij (mg/l)	4,7	26,16	50,03	12,6801	48,4619	12,945	26,41	36,3175
Fosfati (µg/l)	<LOQ	58,47	240	49,3541	84,4085	30,25	40	69
Kloridi (mg/l)	<LOQ	9,89	67	11,2401	113,657	3,7	7,15	11,7
Sulfati (mg/l)	<LOQ	15,1	39,12	9,88537	65,4829	5	17,21	19,25
Arsen (µg/l)	<LOQ	54,94	252,4	74,8698	136,285	1,73	21,88	78,6
Željezo (µg/l)	<LOQ	1316	5442	1315,60	99,9636	211,25	1060	1838
Mangan (µg/l)	<LOQ	99,39	391,7	92,7043	93,2752	15,15	91,85	133,775
Ukupni koliformi (n/100ml)	0	46,75	800	147,523	315,557	0	0	10,25
<i>E. coli</i> (n/100ml)	0	32,56	700	115,384	354,4012	0	0	0

Legenda: MIN – minimum, MAX -maksimum, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija, Q<sub>1</sub> – medijan donje polovice, Q<sub>3</sub> – medijan gornje polovice, MED – medijan.



## Prilog I-7. Pokazatelji kakvoće uzoraka podzemnih voda istočne Hrvatske u 2011. godini

Pokazatelj	MIN	SV	MAX	SD	RSD	Q <sub>1</sub>	MED	Q <sub>3</sub>
Temperatura	5,7	14,369	20,7	2,440309	16,9826	13,375	14,55	15,3
Mutnoća (NTU)	0,57	112,94	7391	869,8896	770,212	1,8775	5,37	14,34
pH	6,95	7,432	8,21	0,253009	3,40408	7,27	7,375	7,5425
Vodljivost (µS/cm)	26	662,47	1165	214,0094	32,3046	478	736	823,5
Isparni ostatak (mg/l)	5	375,26	711	173,5371	46,2443	241	380	525
Otopljeni kisik (mg/l O <sub>2</sub> )	0,21	1,75	5,71	1,161587	66,1611	0,905	1,325	2,4125
Ukupna tvrdoća (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	88,7071	309,15	487,74	107,1938	34,6733	218,964	331,382	397,881
Amonijak (mg/l)	<LOQ	1,087	2,42	0,741589	68,2030	0,4425	0,85	1,725
Nitriti (mg/l)	<LOQ	0,0288	0,041	0,012755	44,289	0,016	0,036	0,037
Nitrati (mg/l)	<LOQ	12,218	79	14,89251	121,884	4	6,2	17
Alkalitet (mg/l)	2,35	7,527	11,48	2,395152	31,8169	5,5975	7,88	9,5475
Hidrogenkarbonati (mg/l)	143	459,73	700	146,8993	31,9529	341,75	481	583,75
Fluoridi (µg/l)	<LOQ	209,87	660	136,9575	65,2572	110	180	254,5
Kalcij (mg/l)	22	80,69	131	28,14932	34,8838	57	84,5	98,5
Kalij (mg/l)	<LOQ	1,957	6,3	1,295033	66,1671	1,1	1,7	2,4
Natrij (mg/l)	<LOQ	38,112	152	34,59606	90,7726	13	21,5	55

Magnezij (mg/l)	<LOQ	25,920	49	10,76237	41,5201	18,75	26,5	34,25
Fosfati (µg/l)	<LOQ	72,5	300	61,16383	84,3639	36,5	50	80,25
Kloridi (mg/l)	<LOQ	9,4808	80	11,04843	116,533	3,55	6,9	10
Sulfati (mg/l)	<LOQ	18,345	45	10,46861	57,0637	7,4	19,5	26
Arsen (µg/l)	<LOQ	53,422	259,6	69,98441	131,002	1,79	28,71	87,1
Željezo (µg/l)	<LOQ	956,38	5740	1143,488	119,563	142,75	570	1254
Mangan (µg/l)	<LOQ	96,145	405,3	85,71796	89,1548	17,75	85,35	130,325
Ukupni koliformi (n/100ml)	0	25,263	620	97,05349	384,159	0	0	0
<i>E. coli</i> (n/100ml)	0	14,02	440	59,62417	425,043	0	0	0

Legenda: MIN – minimum, MAX -maksimum, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija, Q<sub>1</sub> – medijan donje polovice, Q<sub>3</sub> – medijan gornje polovice, MED – medijan.

**Prilog I-8.** Pokazatelji kakvoće uzoraka podzemnih voda istočne Hrvatske u 2012. godini

Pokazatelj	MIN	SV	MAX	SD	RSD	Q <sub>1</sub>	MED	Q <sub>3</sub>
Temperatura	2,3	14,47	23,5	2,71326	18,7511	13,7	14,55	15,7
Mutnoća (NTU)	0,01	7,67	73,23	12,3957	161,594	1,1	2,315	7,9725
pH	6,86	7,52	8,41	0,315108	4,18892	7,2875	7,45	7,7225
Elektrovodljivost ( $\mu$ S/cm)	100	680,59	1184	207,8992	30,5470	578,5	702	829
Isparni ostatak (mg/l)	52,4	377,96	772	160,1822	42,3805	247,75	335,5	503,25
Otopljeni kisik (mg/l O <sub>2</sub> )	0,45	1,71	4,87	1,095523	64,1854	0,9275	1,355	2,3325
Ukupna tvrdoća (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	60,3875	289,08	524,93	106,9651	37,0023	200,190	304,924	364,642
Amonijak (mg/l)	<LOQ	0,83	2,3	0,63665	76,5852	0,3825	0,645	1,175
Nitriti (mg/l)	<LOQ	0,04	0,07	0,010412	25,0469	0,035	0,039	0,044
Nitrati (mg/l)	<LOQ	14,68	92	16,1921	110,338	5,925	9,9	16
Alkalitet (mg/l)	2,32	13,71	734	67,50307	492,243	5,6275	8,015	9,2725
Hidrogenkarbonati (mg/l)	142	454,53	781	149,7304	32,9414	343,5	481,5	560
Fluoridi ( $\mu$ g/l)	<LOQ	158,43	580	117,705	74,2953	77,5	135	200
Kalcij (mg/l)	10	72,50	136	28,43834	39,2253	47	76,5	91,25
Kalij (mg/l)	<LOQ	2,10	8	1,444195	68,6781	0,95	1,79	3,1

Natrij (mg/l)	<LOQ	40,76	182	39,66609	97,3162	13	21	60,5
Magnezij (mg/l)	<LOQ	26,25	52	10,6099	40,4173	18,75	26,5	32
Fosfati (µg/l)	<LOQ	90,54	421	72,4911	80,0632	37	73,5	121,5
Kloridi (mg/l)	<LOQ	11,24	82	13,10948	116,642	3,7	7,1	12
Sulfati (mg/l)	<LOQ	18,86	50	11,01413	58,3928	8,425	19	24
Arsen (µg/l)	<LOQ	32,66	192,4	48,9741	149,963	1,3325	6,95	35,425
Željezo (µg/l)	<LOQ	835,25	4714	1088,953	130,374	121,33	430	986
Mangan (µg/l)	<LOQ	85,05	413	78,97532	92,8600	20	60,5	130,5
Ukupni koliformi (n/100ml)	0	30,40	1280	140,7702	463,112	0	0	0
<i>E. coli</i> (n/100ml)	0	11,73	480	53,8488	458,961	0	0	0

Legenda: MIN – minimum, MAX -maksimum, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija, Q<sub>1</sub> – medijan donje polovice, Q<sub>3</sub> – medijan gornje polovice, MED – medijan.

## Prilog I-9. Pokazatelji kakvoće uzoraka podzemnih voda istočne Hrvatske u 2013. godini

Pokazatelj	MIN	SV	MAX	SD	RSD	Q <sub>1</sub>	MED	Q <sub>3</sub>
Temperatura	3,3	14,04	23,7	2,675106	19,0488	13,5	14,2	15,3
Mutnoća (NTU)	0,28	8,00	85	11,5025	143,732	1,625	3,4	9,075
pH	6,66	7,48	8,18	0,307776	4,11195	7,27	7,435	7,7275
Vodljivost (µS/cm)	237	652,04	1126	210,1231	32,2256	528,25	684,5	817
Isparni ostatak (mg/l)	149	400,94	680	140,5816	35,0626	292,5	396,5	502,75
Otopljeni kisik (mg/l O <sub>2</sub> )	0,45	1,63	4,86	0,945734	57,8697	0,88	1,28	2,11
Ukupna tvrdoća (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	38,2978	351,90	2312,8	233,873	66,4598	232,28	344,15	432,06
Amonijak (mg/l)	<LOQ	1,43	9,29	1,924004	134,212	0,405	0,725	1,4525
Nitriti (mg/l)	<LOQ	0,21	2,1	0,483076	226,874	0,036	0,047	0,087
Nitrati (mg/l)	<LOQ	11,64	102,2	19,23402	165,224	1,5	5,8	14,5
Alkalitet (mg/l)	2,97	8,71	36	4,524303	51,9258	6,015	8,75	10,245
Hidrogenkarbonati (mg/l)	2,6	455,70	797	225,5067	49,4859	269,5	523	614
Fluoridi (µg/l)	<LOQ	282,86	4250	534,0095	188,786	82,5	125	335
Kalcij (mg/l)	12	91,81	880	87,19431	94,9730	56	84	105
Kalij (mg/l)	<LOQ	14,07	302	41,30211	293,453	0,87	1,2	1,95
Natrij (mg/l)	<LOQ	38,90	183	42,77362	109,966	11,5	19	60

Magnezij (mg/l)	<LOQ	30,30	97	15,10369	49,8409	19,25	30	40
Fosfati (µg/l)	<LOQ	92,34	406	73,92895	80,0645	36	76	124,5
Kloridi (mg/l)	<LOQ	20,59	190	31,61706	153,592	7,5	10	18,05
Sulfati (mg/l)	<LOQ	16,18	80	14,5973	90,2441	6,4	11	19
Arsen (µg/l)	<LOQ	34,75	182	44,07579	126,839	2,5925	18	36,825
Željezo (µg/l)	<LOQ	742,30	4470	991,9844	133,637	83,15	333	921
Mangan (µg/l)	<LOQ	176,49	2282	355,4921	201,428	21	78	154
Ukupni koliformi (n/100ml)	3,3	14,04	23,7	2,675106	19,0488	13,5	14,2	15,3
<i>E. coli</i> (n/100ml)	0,28	8,00	85	11,5025	143,732	1,625	3,4	9,075

Legenda: MIN – minimum, MAX -maksimum, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija, Q<sub>1</sub> – medijan donje polovice, Q<sub>3</sub> – medijan gornje polovice, MED – medijan.

**Prilog I-10.** Pokazatelji kakvoće uzoraka površinskih voda istočne Hrvatske u 2010. godini

Pokazatelj	MIN	SV	MAX	SD	RSD	Q <sub>1</sub>	MED	Q <sub>3</sub>
Temperatura	5,7	14,369	20,7	2,440309	16,9826	13,375	14,55	15,3
Mutnoća (NTU)	0,57	112,94	7391	869,8896	770,212	1,8775	5,37	14,34
pH	6,95	7,432	8,21	0,253009	3,40408	7,27	7,375	7,5425
Vodljivost (µS/cm)	26	662,47	1165	214,0094	32,3466	478	736	823,5
Isparni ostatak (mg/l)	5	375,26	711	173,5371	46,2443	241	380	525
Otopljeni kisik (mg/l O <sub>2</sub> )	0,21	1,75	5,71	1,161587	66,1611	0,905	1,325	2,4125
Ukupna tvrdoća (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	88,7071	309,15	487,74	107,1938	34,6733	218,964	331,382	397,881
Amonijak (mg/l)	0,066	1,087	2,42	0,741589	68,2030	0,4425	0,85	1,725
Nitriti (mg/l)	0,014	0,0288	0,041	0,012755	44,2895	0,016	0,036	0,037
Nitrati (mg/l)	3	12,218	79	14,89251	121,884	4	6,2	17
Alkalitet (mg/l)	2,35	7,527	11,48	2,395152	31,8169	5,5975	7,88	9,5475
Hidrogenkarbonati (mg/l)	143	459,73	700	146,8993	31,9529	341,75	481	583,75
Fluoridi (µg/l)	35	209,87	660	136,9575	65,2572	110	180	254,5
Kalcij (mg/l)	22	80,69	131	28,14932	34,8838	57	84,5	98,5
Kalij (mg/l)	0,55	1,957	6,3	1,295033	66,1671	1,1	1,7	2,4
Natrij (mg/l)	7,2	38,112	152	34,59606	90,7726	13	21,5	55

Magnezij (mg/l)	6	25,920	49	10,76237	41,5201	18,75	26,5	34,25
Fosfati (µg/l)	21	72,5	300	61,16383	84,3639	36,5	50	80,25
Kloridi (mg/l)	2,2	9,4808	80	11,04843	116,533	3,55	6,9	10
Sulfati (mg/l)	5,1	18,345	45	10,46861	57,0637	7,4	19,5	26
Arsen (µg/l)	0,36	53,422	259,6	69,98441	131,002	1,79	28,71	87,1
Željezo (µg/l)	1,5	956,38	5740	1143,488	119,563	142,75	570	1254
Mangan (µg/l)	1	96,145	405,3	85,71796	89,1548	17,75	85,35	130,325
Ukupni koliformi (n/100ml)	0	25,263	620	97,05349	384,159	0	0	0
<i>E. coli</i> (n/100ml)	0	14,02	440	59,62417	425,043	0	0	0

Legenda: MIN – minimum, MAX -maksimum, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija, Q<sub>1</sub> – medijan donje polovice, Q<sub>3</sub> – medijan gornje polovice, MED – medijan.



**Prilog I-11.** Pokazatelji kakvoće uzoraka površinskih voda istočne Hrvatske u 2011. godini

Pokazatelj	MIN	SV	MAX	SD	RSD	Q <sub>1</sub>	MED	Q <sub>3</sub>
Temperatura	5,7	14,369	20,7	2,440309	16,9826	13,375	14,55	15,3
Mutnoća (NTU)	0,57	112,94	7391	869,8896	770,212	1,8775	5,37	14,34
pH	6,95	7,432	8,21	0,253009	3,40408	7,27	7,375	7,5425
Vodljivost (µS/cm)	26	662,47	1165	214,0094	32,3046	478	736	823,5
Isparni ostatak (mg/l)	5	375,26	711	173,5371	46,2443	241	380	525
Otopljeni kisik (mg/l O <sub>2</sub> )	0,21	1,75	5,71	1,161587	66,1611	0,905	1,325	2,4125
Ukupna tvrdoća (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	88,7071	309,15	487,74	107,1938	34,6733	218,964	331,382	397,881
Amonijak (mg/l)	0,066	1,087	2,42	0,741589	68,2030	0,4425	0,85	1,725
Nitriti (mg/l)	0,014	0,0288	0,041	0,012755	44,2895	0,016	0,036	0,037
Nitrati (mg/l)	3	12,218	79	14,89251	121,884	4	6,2	17
Alkalitet (mg/l)	2,35	7,527	11,48	2,395152	31,8169	5,5975	7,88	9,5475
Hidrogenkarbonati (mg/l)	143	459,73	700	146,8993	31,9529	341,75	481	583,75
Fluoridi (µg/l)	35	209,87	660	136,9575	65,2572	110	180	254,5
Kalcij (mg/l)	22	80,69	131	28,14932	34,8838	57	84,5	98,5
Kalij (mg/l)	0,55	1,957	6,3	1,295033	66,1671	1,1	1,7	2,4
Natrij (mg/l)	7,2	38,112	152	34,59606	90,7726	13	21,5	55

Magnezij (mg/l)	6	25,920	49	10,76237	41,5201	18,75	26,5	34,25
Fosfati (µg/l)	21	72,5	300	61,16383	84,3639	36,5	50	80,25
Kloridi (mg/l)	2,2	9,4808	80	11,04843	116,533	3,55	6,9	10
Sulfati (mg/l)	5,1	18,345	45	10,46861	57,0637	7,4	19,5	26
Arsen (µg/l)	0,36	53,422	259,6	69,98441	131,002	1,79	28,71	87,1
Željezo (µg/l)	1,5	956,38	5740	1143,488	119,563	142,75	570	1254
Mangan (µg/l)	1	96,145	405,3	85,71796	89,1548	17,75	85,35	130,325
Ukupni koliformi (n/100ml)	0	25,263	620	97,05349	384,159	0	0	0
<i>E. coli</i> (n/100ml)	0	14,02	440	59,62417	425,043	0	0	0

Legenda: MIN – minimum, MAX -maksimum, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija, Q<sub>1</sub> – medijan donje polovice, Q<sub>3</sub> – medijan gornje polovice, MED – medijan.

**Prilog I-12.** Pokazatelji kakvoće uzoraka površinskih voda istočne Hrvatske u 2012. godini

Pokazatelj	MIN	SV	MAX	SD	RSD	Q <sub>1</sub>	MED	Q <sub>3</sub>
Temperatura	2,3	14,470	23,5	2,71326	18,7511	13,7	14,55	15,7
Mutnoća (NTU)	0,01	7,671	73,23	12,3957	161,594	1,1	2,315	7,9725
pH	6,86	7,522	8,41	0,315108	4,18892	7,2875	7,45	7,7225
Vodljivost (μS/cm)	100	680,58	1184	207,8992	30,5470	578,5	702	829
Isparni ostatak (mg/l)	52,4	377,96	772	160,1822	42,3805	247,75	335,5	503,25
Otopljeni kisik (mg/l O <sub>2</sub> )	0,45	1,707	4,87	1,095523	64,1854	0,9275	1,355	2,3325
Ukupna tvrdoća (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	60,39	289,07	524,94	106,97	37,00	200,19	304,92	364,64
Amonijak (mg/l)	0,06	0,831	2,3	0,63665	76,5852	0,3825	0,645	1,175
Nitriti (mg/l)	0,033	0,042	0,07	0,010412	25,0469	0,035	0,039	0,044
Nitrati (mg/l)	3,3	14,675	92	16,1921	110,338	5,925	9,9	16
Alkalitet (mg/l)	2,32	13,713	734	67,50307	492,243	5,6275	8,015	9,2725
Hidrogenkarbonati (mg/l)	142	454,53	781	149,7304	32,9414	343,5	481,5	560
Fluoridi (μg/l)	0,44	158,42	580	117,705	74,2953	77,5	135	200
Kalcij (mg/l)	10	72,500	136	28,43834	39,2253	47	76,5	91,25
Kalij (mg/l)	0,33	2,103	8	1,444195	68,6781	0,95	1,79	3,1

Natrij (mg/l)	4	40,760	182	39,66609	97,3621	13	21	60,5
Magnezij (mg/l)	7,7	26,251	52	10,6099	40,4173	18,75	26,5	32
Fosfati (µg/l)	0,55	90,542	421	72,4911	80,0632	37	73,5	121,5
Kloridi (mg/l)	0,83	11,239	82	13,10948	116,642	3,7	7,1	12
Sulfati (mg/l)	4,7	18,862	50	11,01413	58,3928	8,425	19	24
Arsen (µg/l)	0,35	32,657	192,4	48,9741	149,963	1,3325	6,95	35,425
Željezo (µg/l)	5	835,25	4714	1088,953	130,374	121,33	430	986
Mangan (µg/l)	1	85,048	413	78,97532	92,8600	20	60,5	130,5
Ukupni koliformi (n/100ml)	0	30,397	1280	140,7702	463,112	0	0	0
<i>E. coli</i> (n/100ml)	0	11,733	480	53,8488	458,961	0	0	0

Legenda: MIN – minimum, MAX -maksimum, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija, Q<sub>1</sub> – medijan donje polovice, Q<sub>3</sub> – medijan gornje polovice, MED – medijan.

**Prilog I-13.** Pokazatelji kakvoće uzoraka površinskih voda istočne Hrvatske u 2013. godini

Pokazatelj	MIN	SV	MAX	SD	RSD	Q <sub>1</sub>	MED	Q <sub>3</sub>
Temperatura	3,3	14,04	23,7	2,675106	19,0488	13,5	14,2	15,3
Mutnoća (NTU)	0,28	8,00	85	11,5025	143,732	1,625	3,4	9,075
pH	6,66	7,48	8,18	0,307776	4,11195	7,27	7,435	7,7275
Vodljivost (μS/cm)	237	652,04	1126	210,1231	32,2256	528,25	684,5	817
Isparni ostatak (mg/l)	149	400,94	680	140,5816	35,0626	292,5	396,5	502,75
Otopljeni kisik (mg/l O <sub>2</sub> )	0,45	1,63	4,86	0,945734	57,8697	0,88	1,28	2,11
Ukupna tvrdoća (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	38,2978	351,90	2312,8	233,873	66,4598	232,28	344,15	432,06
Amonijak (mg/l)	0,11	1,43	9,29	1,924004	134,212	0,405	0,725	1,4525
Nitriti (mg/l)	0,02	0,21	2,1	0,483076	226,874	0,036	0,047	0,087
Nitrati (mg/l)	0,038	11,64	102,2	19,23402	165,224	1,5	5,8	14,5
Alkalitet (mg/l)	2,97	8,71	36	4,524303	51,9258	6,015	8,75	10,245
Hidrogenkarbonati (mg/l)	2,6	455,70	797	225,5067	49,4859	269,5	523	614
Fluoridi (μg/l)	47	282,86	4250	534,0095	188,786	82,5	125	335
Kalcij (mg/l)	12	91,81	880	87,19431	94,9730	56	84	105
Kalij (mg/l)	0,29	14,07	302	41,30211	293,453	0,87	1,2	1,95
Natrij (mg/l)	0,69	38,90	183	42,77362	109,966	11,5	19	60

Magnezij (mg/l)	6,4	30,30	97	15,10369	49,8409	19,25	30	40
Fosfati (µg/l)	6,6	92,34	406	73,92895	80,0645	36	76	124,5
Kloridi (mg/l)	3,7	20,59	190	31,61706	153,592	7,5	10	18,05
Sulfati (mg/l)	3,8	16,18	80	14,5973	90,2441	6,4	11	19
Arsen (µg/l)	1	34,75	182	44,07579	126,839	2,5925	18	36,825
Željezo (µg/l)	1,04	742,30	4470	991,9844	133,637	83,15	333	921
Mangan (µg/l)	4	176,49	2282	355,4921	201,428	21	78	154
Ukupni koliformi (n/100ml)	3,3	14,04	23,7	2,675106	19,0488	13,5	14,2	15,3
<i>E. coli</i> (n/100ml)	0,28	8,00	85	11,5025	143,732	1,625	3,4	9,075

Legenda: MIN – minimum, MAX -maksimum, SV – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija, Q<sub>1</sub> – medijan donje polovice, Q<sub>3</sub> – medijan gornje polovice, MED – medijan.

## Prilog I-14. Spearmanov koeficijent korelacije (Rho)

Spearmanov koeficijent korelacije (Rho)	temperatura (C)	mutnoća (NTU)	pH	vodljivost (µS/cm)	isparni ostatak (mg/l)	otopljeni kisik (mg/O <sub>2</sub> )	ukupna tvrdoća (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	NH <sub>4</sub> (mg/l)	NO <sub>2</sub> (mg/l)	NO <sub>3</sub> (mg/l)	alkalitet (mg/l)	hidrogenkarbonati (mg/l)	F (µg/l)	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	PO <sub>4</sub> (µg P/l)	Cl (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	As (µg/l)	Fe (µg/l)	Mn (µg/l)	UK (n/100 mL)	E. coli (n/100mL)
temperatura (C)	1																								
mutnoća (NTU)	-.174	1																							
pH	.433	-.108	1																						
vodljivost (µS/cm)	.281	.384	-.350	1																					
isparni ostatak (mg/l)	.294	.332	-.307	<b>.938</b>	1																				
otopljeni kisik	.097	.585	.252	.239	<b>.321</b>	1																			
ukupna tvrdoća (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	-.105	.225	-.704	<b>.605</b>	.545	-	1																		
NH <sub>4</sub> (mg/l)	.514	.399	.184	<b>.441</b>	<b>.484</b>	<b>.652</b>	-	1																	
NO <sub>2</sub> (mg/l)	-.002	.129	.190	-.008	-	.137	-	-	1																
NO <sub>3</sub> (mg/l)	-.423	-.491	.237	-.404	-	.052	-.089	-.106	.216	1															
alkalitet (mg/l)	.384	.430	-.280	<b>.945</b>	<b>.893</b>	<b>.314</b>	.556	<b>.542</b>	.050	-	1														
hidrogenkarbonati (mg/l)	.335	.419	-.294	<b>.943</b>	<b>.882</b>	.289	.557	.486	.085	-	<b>.957</b>	1													
F (µg/l)	.249	.109	-.057	<b>.332</b>	<b>.342</b>	.153	-	.204	.059	-	.337	.297	1												
Ca (mg/l)	-.246	.282	-.752	.516	<b>.485</b>	-	<b>.951</b>	-	.206	-	.485	.468	-.093	1											
K (mg/l)	-.151	.478	-.147	.254	.116	.258	.232	.057	.099	.086	.456	.468	-.093	1											
Na (mg/l)	<b>.715</b>	.177	<b>.376</b>	.515	<b>.519</b>	<b>.528</b>	-	<b>.742</b>	.102	-	<b>.627</b>	<b>.601</b>	<b>.585</b>	<b>.341</b>	1										
Mg (mg/l)	.163	.111	-.502	<b>.611</b>	.553	-	<b>.881</b>	.027	.025	.039	<b>.582</b>	<b>.577</b>	-.006	<b>.736</b>	.140	.010	1								
PO <sub>4</sub> (µg P/l)	<b>.604</b>	.088	<b>.432</b>	.203	.248	<b>.478</b>	-	<b>.633</b>	.099	-	.277	<b>.360</b>	-.008	-.267	-.136	<b>.711</b>	-.047	1							
Cl (mg/l)	-.263	.162	-.263	.242	.283	.093	.239	-	.259	.127	.065	.164	.203	.092	-.202	.206	-.405	1							
SO <sub>4</sub> (mg/l)	-.340	.017	-.109	-.002	.011	-	.008	.361	.047	-	<b>.390</b>	-.123	-.188	.104	.017	.109	-.323	-.003	1						
As (µg/l)	.334	.359	.255	.272	.290	<b>.653</b>	-	<b>.700</b>	.075	-	<b>.620</b>	<b>.329</b>	<b>.378</b>	.055	-.174	-.062	<b>.661</b>	-.097	<b>.742</b>	1					
Fe (µg/l)	.156	<b>.819</b>	-.161	.585	<b>.522</b>	<b>.519</b>	<b>.349</b>	<b>.658</b>	.044	-	<b>.668</b>	<b>.669</b>	<b>.643</b>	.213	.340	.298	<b>.418</b>	.294	.300	.006	1				
Mn (µg/l)	.134	.627	-.288	<b>.628</b>	.511	.220	<b>.377</b>	<b>.426</b>	.060	-	<b>.608</b>	<b>.662</b>	<b>.671</b>	.340	.342	.220	<b>.329</b>	.351	.109	.059	-.147	<b>.364</b>	<b>.843</b>	1	
UK (n/100 mL)	-.566	.279	.006	-.376	-	.193	-	-.126	.125	.095	-.424	-.419	-.087	-.200	.078	-.407	-.398	-.303	.241	.296	-.064	-.008	-.102	1	
E. coli (n/100mL)	-.460	.363	.234	-.378	-	.342	-	-.104	.102	-.386	-.381	-.153	-.267	.314	-.276	-.493	-.130	.007	.226	-.062	-.075	-.290	<b>.719</b>	1	

Podcrtnano – dobre i odlične povezanosti značajne  
 Boldano - značajne ali nešto slabije povezanosti