Fizikalno-kemijske i biološke značajke vode potoka Vranča i bunarske vode okolnih kućanstava

Širjan, Ana-Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:606800

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

Ana-Marija Širjan

FIZIKALNO-KEMIJSKE I BIOLOŠKE ZNAČAJKE VODE POTOKA VRANČA I BUNARSKE VODE OKOLNIH KUĆANSTAVA

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

Ovaj rad, izrađen na Zoologijskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom doc. dr. sc. Mirele Sertić Perić, predan je na ocjenu Biološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra znanosti o okolišu.

„Bože, hvala Ti na svakom daru i milosti. Hvala Ti, što su anđeli bili brižni i na svome mjestu. Hvala Ti, na mojoj zvijezdi maloj koja me s neba čuva i prati“ (fra Z. B.)

Najljepše zahvaljujem svojoj divnoj mentorici, doc. dr. sc. Mireli Sertić Perić, na razumijevanju, pomoći, beskrajnom strpljenju, smjernicama i velikoj podršci tijekom istraživanja i pisanja ovog diplomskog rada. Također, zahvaljujem se i doc. dr. sc. Tomislavu Ivankoviću na susretljivosti i pomoći.

Ovaj rad posvećujem prvenstveno sebi, zatim cijeloj svojoj obitelji te svim dragim i voljenim ljudima koji su mi studiranje učinili lakšim i ljepšim.

Najviše zahvaljujem svojim roditeljima, mami Barici i tati Matu. Hvala Vam na beskonačnom strpljenju, razumijevanju i ljubavi.

Hvala svim mojim prijateljima koji su mi najljepše godine odrastanja učinili nezaboravnima. Hvala Vam na zajedničkim trenucima, iskustvima i razgovorima koji su od mene stvorili osobu. To mi se, ipak, čini najvažnijim.

Od srca, HVALA!

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Diplomski rad

FIZIKALNO-KEMIJSKE I BIOLOŠKE ZNAČAJKE VODE POTOKA VRANČA I BUNARSKE VODE OKOLNIH KUĆANSTAVA

Ana-Marija Širjan

Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb

U ovom radu opisano je istraživanje provedeno tijekom osam tjedana u rujnu i listopadu 2019. godine. Područje istraživanja obuhvatilo je pet postaja na potoku Vranča te tri bunara okolnih kućanstava u selu Gornji Fodrovec (Koprivničko-križevačka županija), smještenih na udaljenosti od ca. 50 – 170 m od potoka Vranča. Kroz deset terenskih izlazaka provedena su mjerenja fizikalno-kemijskih parametara za vodu na svih osam postaja, a dva puta mjesečno uzeti su uzorci makrozoobentosa s početne (referentne) i krajnje postaje na potoku za biološku analizu. Naknadno su uzeti i uzorci bunarske vode za mikrobiološku analizu. Rezultati mjerenja potvrdili su dobru kakvoću vode na referentnoj postaji te zagađenje, odnosno visoko opterećenje vode potoka organskim tvarima nizvodno od referentne postaje, odnosno u području utjecaja naselja i poljoprivrednih djelatnosti. Bunarska voda prema rezultatima također pokazuje opterećenje nutrijentima, na što ukazuju povišene koncentracije nitrata i ortofosfata. Zastupljenost pojedinih taksonomskih skupina makrozoobentosa na potoku ukazuje na dobru kakvoću vode na referentnoj postaji (npr. prisutnost vrste roda *Gammarus* sp. i predstavnika Plecoptera, koji se smatraju indikatorima čistih tekućica), dok dominacija jedinki Oligochaeta i Chironomidae (indikatora za vode opterećene organskim tvarima), potvrđuju zagađenost potoka nizvodno u području naseljenog poljoprivrednog mjesta. Dodatnom mikrobiološkom analizom bunarske vode utvrđena je prisutnost koliformnih bakterija kao glavnih indikatora bakterijskog zagađenja vode. Utvrđena je i prisutnost ukupnih koliforma, enterokoka te bakterija vrste *Escherichia coli* i roda *Pseudomonas*. Bunarska voda prema rezultatima mikrobiološke analize nije za piće.

(54 stranica, 39 slika, 1 tablica, 45 literaturnih navoda, jezik izvornika hrvatski)

Ključne riječi: potok Vranča, bunari, stočne farme, antropogeni utjecaj, fekalno zagađenje, makrozoobentos

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Sertić Perić
Ocjenjivači: doc. dr. sc. Mirela Sertić Perić
doc. dr. sc. Tomislav Ivanković
doc. dr. sc. Borna Lužar-Oberiter
izv. prof. dr. sc. Neven Bočić
Zamjena: izv. prof. dr. sc. Nenad Buzjak

Rad prihvaćen: 19.2.2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Division of Biology

Graduation Thesis

PHYSICO-CHEMICAL AND BIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE VRANČA STREAM AND DRAW-WELL WATER FROM THE SURROUNDING HOUSEHOLDS

Ana-Marija Širjan

Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb

The research described in this thesis was carried out over eight weeks during September and October 2019. The research area included five sampling sites along Vranča stream and the three surrounding households' draw-wells in Gornji Fodrovec village (belonging to Koprivnica-Križevci county), positioned at the distance of approximately 50-170 m from the Vranča stream. During the ten field occasions, water physico-chemical parameters at the eight sampling sites were measured, whereas the macrozoobenthos samples were taken at the first sampling site (a reference point) and at the last sampling site at the beginning and at the end of each month for the biological analysis. Additionally, the draw-well water samples were taken for microbiological analysis. The results showed good water quality at the reference site, but a considerably high load of organic matter at the downstream sites, which were influenced by the human settlement and the agricultural activities. According to the results, a high nutrient levels were present in the draw-well water samples, as shown by the elevated concentrations of nitrates and orthophosphates. The presence of specific stream macroinvertebrate taxa indicated a good water quality at the reference site (e.g., the presence of *Gammarus* sp. and the representatives of Plecoptera, considered as the indicators of a high stream water quality), while the dominance of Oligochaeta and Chironomidae specimens (i.e., indicators of high load organic matter in streams) confirmed the water pollution at the downstream sites, within the inhabited agricultural areas. The additional microbiological analysis of the draw-well water confirmed the presence of the coliform bacteria, being the main indicators of bacterial water contamination. The results confirmed the presence of the total coliforms, enterococci, *Escherichia coli* and *Pseudomonas* specimens. According to the results, the draw-well water was not proved suitable for drinking.

(54 pages, 39 figures, 1 table, 45 references, original in Croatian)
Keywords: Vranca stream, wells, animal farms, antropogenc influences, fecal contamination, macrozoobenthos

Supervisor: Dr. Mirela Sertić Perić, Asst. Prof.
Reviewers: Dr. Mirela Sertić Perić, Asst. Prof.
Dr. Tomislav Ivanković, Asst. Prof.
Dr. Borna Lužar-Oberiter, Asst. Prof.
Dr. Neven Bočić, Assoc. Prof.
Dr. Nenad Buzjak, Assoc. Prof.

Thesis accepted: February 19th, 2020

Sadržaj

1. UVOD 1
1.1. Antropogeni utjecaj na zagađenje vode 1
1.2. Zakonska regulativa - problem pitke vode i otpadnih voda 1
1.3. Mikrobiološki sastav vode kao sanitarni pokazatelj kvalitete vode 2
1.4. Biološki pokazatelji kvalitete vode 4
2. CILJEVI ISTRAŽIVANJA 6
3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA 7
3.1. Geografski smještaj 7
3.2. Postaje istraživanja 8
4. METODE I MATERIJALI ISTRAŽIVANJA 10
4.1. Mjerenje fizikalno-kemijskih parametara 10
4.1.1. Spektrofotometrijsko određivanje nitrata s natrijevim salicilatom 10
4.1.2. Spektorfotometrijsko određivanje nitrita po Zambelliju 11
4.1.3. Spektrofotometrijsko određivanje fosfata s amonijevim molibdatom i kositrovim kloridom ... 11
4.1.4. Određivanje vezanog CO_2 (određivanje alkaliniteta) 12
4.1.5. Određivanje ukupne tvrdoće u vodi kompleksometrijskom titracijom 12
4.1.6. Određivanje količine otopljene organske tvari temeljem potrošnje kalijevog permanganata (KMnO4) po Kubel-Tiemann-u (kemijska potrošnja kisika (KPKKMnO4)) 14
4.2. Uzimanje uzoraka makrozoobentosa 14
4.3. Mikrobiološka analiza 16
4.3.1.Crijevni enterokoki (fekalni enterokoki ili fekalni streptokoki) 18
4.3.2.Bakterija vrste *Escherichia coli* 19
4.3.3. Rod *Pseudomonas* - *Pseudomonas aeruginosa* 19
4.4. Obrada i prikaz podataka 20
5. REZULTATI 22
5.1. Fizikalno-kemijska svojstva vode 22
5.1.1. Temperatura vode 22
5.1.2. Koncentracija otopljenog kisika 23
5.1.3. Zasićenost vode kisikom 24
5.1.4. pH 25
5.1.5. Konduktivitet 26
5.1.6. Ukupno otopljene tvari – TDS 27
5.1.7. Salinitet 28
5.1.8. Nitriti 29
5.1.9. Nitrati 30

5.1.10. Ortofosfati 31
5.1.11. Ukupna tvrdoća vode 32
5.1.12. Alkalitet (m-alkalitet) 33
5.1.13. Kemijska potrošnja kisika 34
5.1.14. Brzina strujanja vode 35
5.1.15. Rezultati PCA analize 36
5.2. Rezultati uzorkovanja makrozoobentosa 37
5.3. Rezultati mikrobiološke analize 40
6. RASPRAVA 42
6.1. Fizikalno- kemijska svojstva vode 42
6.2. Sastav makrozoobentosa 46
6.3. Mikrobiološka analiza 46
7. ZAKLJUČAK 48
8. LITERATURA 49
9. PRILOZI 53
10. ŽIVOTOPIS 54

1. UVOD

1.1. Antropogeni utjecaj na zagađenje vode

Široki spektar ljudskih aktivnosti stvara određeno opterećenje za okoliš (Zelenika, 1997). Zagađenje vode danas predstavlja globalni problem, gdje su ljudska naselja, industrija i poljoprivreda, glavni izvori zagađenja (Mateo-Sagasta i sur., 2017). Problem predstavlja zagađenje nastalo uslijed unosa prekomjernih koncentracija nutrijenata (ponajprije fosfata i nitrata) u slatkovodne ekosustave, koje je češće u nizinama nego u planinskim područjima i podnožjima planina (Giammarino i Quatto, 2015). Povišen unos nutrijenata opaža se i u područjima intenzivnog gospodarstva (poljoprivrede i stočarstva), primjerice putem ispuštanja viškova stajskog gnoja i gnojnice sa stočnih farmi i/ili velikih količina hranjivih tvari putem tla sa poljoprivrednih površina (Mateo-Sagasta i sur., 2017). U Hrvatskoj još uvijek postoje mjesta, koja nemaju vodovod pa seoska domaćinstva imaju vlastiti izvor vode (bunar ili bušotinu), koji koriste u neograničenim količinama za sve potrebe, a između ostalog i za piće. Ripple i sur. (2017) smatraju da su suvremene potrebe ljudi u velikoj koliziji s prirodnim procesima, iz čega proizlazi prijetnja čovječanstvu uslijed nestašice slatke vode i uništavanja biološke raznolikosti. Podravec (2014) smatra kako se razvojem i modernizacijom poljoprivrede te porastom životnog standarda mještana, i na selu aktualizira problem opskrbe zdravom pitkom vodom kao i problem odvođenja otpadnih voda domaćinstava i gospodarskih objekata.

Poljoprivredne i stočarske djelatnosti, uključujući primjenu i ispuštanje stajskog gnoja, gnojnice i/ili gnojovke znatno utječe na fizikalno-kemijske i biološke pokazatelje kakvoće vode (Mateo-Sagasta i sur., 2017). Glavni poljoprivredni izvori zagađenja vode su hranjive tvari, pesticidi, različite soli i patogeni, sedimenti, organski ugljik, metali i ostatci lijekova (Mateo-Sagasta i sur., 2017). Uslijed svega navedenog, zagađenje vode u područjima s intenzivnom poljoprivrednom djelatnosti može imati izravne negativne utjecaje na zdravlje ljudi (npr. visoka razina nitrata u vodi može uzrokovati methemoglobinemiju, bolest kod dojenčadi, dok se organske tvari iz životinjskih izlučevina povezuju s prisutnošću mnoštva mikroorganizama i parazita koji mogu biti štetni za ljudsko zdravlje) (Mateo-Sagasta i sur., 2017).

1.2. Zakonska regulativa - problem pitke vode i otpadnih voda

Krajem 20. i početkom 21. stoljeća, još uvijek postoje područja u kojima ne postoji adekvatna zaštita i nadzor zdravstvene ispravnosti pitke vode. Taj problem je osobito naglašen u

mjestima bez vodovodne i kanalizacijske mreže. U takvim naseljima, domaćinstva obično troše velike količine pitke vode koju crpe iz bunara, a sve otpadne vode ispuštaju se u prokope, kanale i/ili mjesne potoke, ako postoje. Nadalje, otpadne vode iz septičkih jama odvoze se ili na njive ili se izlijevaju u obližnje vodotoke i na taj način izravno onečišćuju podzemne vode. Iz tih razloga, kvaliteta vode u bunarima, koje lokalno stanovništvo koristi za piće, često ne odgovara zadanim parametrima za pitku vodu, pa je kvalitetna opskrba pitkom vodom onemogućena (Podravec, 2014). Količina vode u zemaljskoj biosferi uglavnom je konstantna, ali broj ljudi koji moraju koristiti vodu nije konstantan. Stoga učinkovita kontrola izvora vode, nadzor i procjena kakvoće i količine vode trebaju osigurati održivu uporabu vode u dugoj budućnosti (Zelenika, 1997). Osiguranje dovoljne količine zdravstveno ispravne vode za ljudsku potrošnju jest osnovna potreba čovjeka i preduvjet razvoja nekog područja (Vukić Lušić, 2017). Kontrola zdravstvene ispravnosti vode za piće u Republici Hrvatskoj definirana je *Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju* (NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18), *Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe* (NN 125/13, 141/13, 128/15, 125/17) te *Pravilnikom o sanitarno tehničkim i higijenskim te drugim uvjetima koje moraju ispunjavati vodoopskrbni objekti* (NN 44/14) (Ministarstvo zdravlja, 2014).

Direktiva o vodi za piće utvrđuje standarde kvalitete vode iz slavine i obvezuje zemlje članice na redovite kontrole za najučestalije uzroke zagađenja vode za piće (ukupno 48 parametara). Hrvatsku se u smislu zaliha vode za piće može podijeliti na sjeverni i južni dio, od čega je prvi aluvijalni, riječni, a drugi krški. U hrvatskoj je od 1992. godine zabilježena pojava 29 hidričnih epidemija, ali je u svima osim u dva slučaja uzrok bio u vodi iz izvora, zdenaca, cisterni, ili manjih lokalnih vodovoda. Nositelj nadzora vode za piće iz razvodne mreže je Hrvatski zavod za javno zdravstvo, a izvršitelji su Županijski zavodi za javno zdravstvo. Priključivanje na javnu vodoopskrbu najbolji je način da se osigura zdravstvena ispravnost vode za piće. Kakvoća vode iz zdenaca je poprilično upitna. Jedan od najvećih problema predstavljaju raspršeni izvori onečišćenja, pod što spada i poljoprivreda pa čak i naselja manja od 500 stanovnika. Takva naselja u pravilu nemaju kanalizacijsku mrežu i teško ih je kontrolirati. Stoga je vrlo važno uključivanje poljoprivrednog sektora u brigu o zaštiti voda (Dadić i sur., 2011).

1.3. Mikrobiološki sastav vode kao sanitarni pokazatelj kvalitete vode

Prema *Zakonu o vodi za ljudsku potrošnju* (NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18), odnosno *Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe* (NN, 2017), zdravstveno ispravnom vodom za piće smatra se voda koja

ne sadrži mikroorganizme, parazite niti njihove razvojne oblike. Upravo je mikrobiološki sastav pitke vode odgovoran za najčešće zdravstvene probleme povezane s vodom. Broj bakterija u mililitru vode najčešće se određuje kao sanitarni pokazatelj, dok se ukupni broj koliforma i crijevnih enterokoka utvrđuje kao najčešći uzrok infekcije, posebno probavnog sustava (Denžić Lugomer i sur., 2019).

Postojeći standardi kvalitete vode u većini zemalja usredotočeni su na kontrolu fekalnog onečišćenja u izvorima pitke vode, koje je često uzrokovano kontaminacijom iz životinjskih izvora (Al Dufour i sur., 2012). Neki patogeni iz fekalnih izvora mogu preživjeti danima ili tjednima na kopnu, a kasnije – putem okolnog tla i procjednih voda - mogu dospjeti i u vodne resurse (Mateo-Sagasta i sur., 2017).

Koliformne bakterije su prirodno prisutne u gastrointestinalnom sustavu ljudi i životinja te su neophodne za ispravno funkcioniranje probavnog sustava. Iako je velika većina tih bakterija zapravo bezopasna, ove bakterije predstavljaju jedan od glavnih indikatora bakterijskog zagađenja vode (Iličić i Palijan, 2019). Koliformne bakterije su primarno nepatogene i normalno obitavaju u donjem intestinalnom traktu (debelom crijevu) čovjeka i toplokrvnih životinja, gdje su odgovorne za pravilnu probavu hrane. Iz organizama se izlučuju fekalijama te dospijevaju u otpadne vode, a preko njih mogu dospjeti i u obližnje slatkovodne ekosustave te čak i u izvore pitke vode. Koliformne bakterije uključuju *Escherichia coli* i srodne vrste koje normalno obitavaju u debelom crijevu: rodove *Enterobacter*, *Citrobacter*, *Klebsiella* (porodica *Enterobacteriaceae).* Prisutnost bakterija vrste *Escherichia coli* u vodi je jasan pokazatelj fekalnog onečišćenja. *Escherichia coli* je Gram-negativna, nesporogena, štapićasta, aerobna ili fakultativno anaerobna bakterija, koja razgrađuje šećer laktozu do kiselina i CO_2, a njena veličina je 0,1-0,5 x 1-2 μm (Stilinović i Hrenović, 2009).

Uz koliformne bakterije, podobna skupina indikatorskih bakterija za vrednovanje higijenske kakvoće vode su i fekalni enterokoki (Hrenović, 2016). Oni predstavljaju grupu crijevnih bakterija. Indikatori su fekalnih zagađenja vode, tla i živežnih namirnica. To su Gram-pozitivni, jajoliko izduženi koki, raspoređeni u parove i kratke lance, veličine 0,5–1,2 μm. Ovu grupu čine bakterije roda *Enterococcus*, sa ukupno 16 vrsta, među kojima je sa higijenskog stajališta najvažnija *E. faecalis*. Široko su rasprostranjeni u okolišu, nalaze se u fekalijama čovjeka i drugih kralježnjaka (Stilinović i Hrenović, 2009).

Prema *Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe* (NN 125/2017), zdravstveno ispravna voda za ljudsku potrošnju ne smije sadržavati bakteriju vrste *Pseudomonas aeruginosa.* Bakterija *Pseudomonas aeruginosa* je slobodno živući, oportunistički patogen, a predstavlja Gram-

negativne, štapićaste bakterije. Prisutna je u vodi, tlu, na flori kože te u gotovo svim prostorima koji okružuju čovjeka. Može izazvati infekcije kod ljudi te se stoga smatra oportunističkim patogenom. Kod ljudi može izazvati upalu i sepsu, a u slučaju zaraze vitalnih organa kao što su pluća i bubrezi može biti smrtonosna. U regulativi Europske Unije o vodama za piće bakterija *P. aeruginosa* ne smije biti prisutna u vodi za piće u prekomjernoj koncentraciji (Stilinović i Hrenović, 2009).

Ako su u fekalijama prisutne i patogene bakterije, one će također, zajedno s koliformnim bakterijama, dospjeti u otpadne vode, različite slatkovodne ekosustave i/ili izvore pitke vode. Mnoge patogene bakterije prisutne su u okolišu u niskim koncentracijama te je njihova detekcija teška. Za detekciju se stoga najčešće koriste tzv. indikatorske bakterije, koje su primarno nepatogene i prirodno se izlučuju u velikom broju iz ljudskog i životinjskog probavnog sustava, a ukazuju na vjerojatnu prisutnost patogenih bakterija. Među najpodobnije indikatorske bakterije za procjenu mikrobiološke kakvoće vode i/ili zdravstvene ispravnosti vode za piće ubrajaju se koliformne bakterije i fekalni enterokoki (Hrenović, 2006).

1.4. Biološki pokazatelji kvalitete vode

Makrozoobentos je zajednica faune dna (životinje koje žive na površini dna ili u sedimentu) vodenih staništa, a čine ju beskralježnjaci koji se mogu uhvatiti mrežom promjera oka 250 µm i stoga su vidljivi golim okom (Alba-Tercedor, 2006). Na strukturu potočnog makrozoobentosa utječu različiti abiotički i biotički čimbenici. U poljoprivredom opterećenom području, često se opaža smanjenje raznolikosti i nestabilnost bentoskih zajednica (posebno skupina netolerantnih na onečišćenje), što je najčešće posljedica porasta temperature vode i/ili koncentracija hranjivih i čestica organskih tvari. Prema Hershey i Lamberti (1998) i De Pauw i sur. (2006), okolišni (abiotički) čimbenici, kao što su hidromorfološke karakteristike, odnosno fizikalno-kemijski parametri vode (npr. temperatura, pH, koncentracija otopljenog kisika, tip supstrata, brzina strujanja vode, pokrovnost vodenim biljem) uvjetuju prisutnost, brojnost i rasprostranjenost svojti makrozoobentosa u različitim potočnim mikrostaništima. Uslijed promjena okolišnih uvjeta (npr. povećanog onečišćenja), može doći i do promjena u sastavu makrozoobentosa slatkovodnih ekosustava. Primjerice, uslijed smanjenja kakvoće vode (npr. uslijed porasta temperature, smanjenja razine kisika u vodi, povišenja koncentracija nutrijenata u vodi) predstavnici reda Diptera (među kojima su mnoge svojte tolerantne na onečišćenje) zamijenit će predstavnike redova Ephemeroptera i Plecoptera, među kojima su češće svojte netolerantne na onečišćenje. Takav pomak može ukazati na pad kvalitete vode u nekom slatkovodnom ekosustavu (Lenat, 1984). Gubitak osjetljivih vrsta može biti posljedica pogoršanja životnih (okolišnih) uvjeta, koji u kompeticiji daju prednost tolerantnijim vrstama (*generalistima*) ili potpunog nedostatka povoljnih stanišnih uvjeta

(Wenger i sur., 2009). Strukturu makrozoobentosa dodatno uvjetuju i biotičke interakcije unutar i između životnih zajednica, poput kompeticije i hranidbenih interakcija (Hershey i Lamberti, 1998). Makrozoobentos se stoga koristi kao idealna sastavnica za procjenu ekološkog stanja i funkcionalnosti slatkovodnih ekosustava, uključujući i potoke (Hershey i Lamberti, 1998; Alba-Tercedor, 2006; De Pauw i sur., 2006).

2. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Ovaj diplomski rad obuhvaća usporednu analizu fizikalno-kemijskih i bioloških značajki vode potoka Vranča i bunarske vode okolnih kućanstava u uzorcima prikupljenima tijekom osam tjedana u rujnu i listopadu 2019. godine. Vranča je potok koji protječe kroz nekoliko prigorskih sela Koprivničko-križevačke županije. Nekada je bio izvor hrane i mjesto za rekreaciju okolnog stanovništva, međutim danas predstavlja mjesto zagađenja. Područje kroz koje prolazi Vranča je područje intenzivne poljoprivredne djelatnosti s nekoliko stočnih farmi, koje višak stajskog gnoja i/ili gnojnicu nerijetko ispuštaju u potok Vranču. Okolna sela još uvijek nemaju vodovod pa domaćinstva imaju vlastiti izvor vode (bunar ili bušotinu), koji koriste u neograničenim količinama za sve potrebe, a između ostalog i za piće.

Glavni cilj ovog diplomskog rada jest provesti analizu fizikalno-kemijskih karakteristika vode i sastava makrozoobentosa u potoku Vranča te provesti fizikalno-kemijsku i mikrobiološku analizu bunarske vode okolnih kućanstava.

Specifični ciljevi jesu usporediti:

(i) fizikalno-kemijske karakteristike vode na pet postaja duž potoka Vranča (jednoj referentnoj postaji, V_{ref}, smještenoj uzvodno od naseljenog mjesta, tj. prije utjecaja poljoprivrednih djelatnosti i četiri postaje smještene duž područja utjecaja naseljenog mjesta, V1, V2, V3, V4),

(ii) sastav makrozoobentosa na uzvodnoj (referentnoj) i krajnje nizvodnoj postaji potoka Vranča te

(iii) fizikalno-kemijske i mikrobiološke pokazatelje kakvoće bunarske vode u sklopu tri kućanstva udaljenih 50 – 170 m od potoka Vranča.

Pretpostavljeno je da će se rezultati fizikalno-kemijskih analiza vode iz potoka znatno razlikovati od bunarske vode. Također, pretpostavka je da će se znatno razlikovati rezultati navedenih analiza između referentne točke i ostalih točaka na potoku Vranča. Nadalje, očekivano je da će brojnost makrozoobentosa biti veća na referentnoj postaji, koja je uvjetno čista, nego na postaji V4, koja je pod utjecajem zagađenja te da će na postaji V4 prevladavati svojte tolerantne na onečišćenje. Jedna od pretpostavki je bila da će se mikrobiološkim analizama utvrditi prisutnost ukupnih koliforma, enterokoka te bakterija vrste *Escherichia coli* i roda *Pseudomonas* u uzorcima bunarske vode.

3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

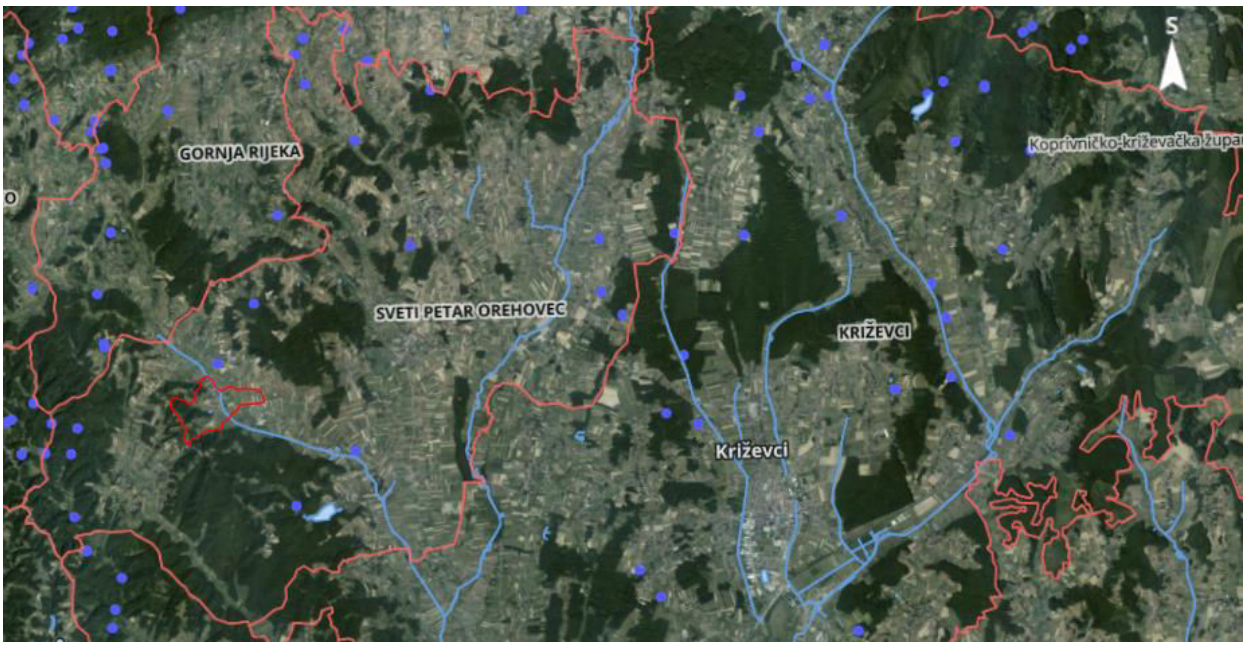
3.1. Geografski smještaj

Vranča je potok koji protječe kroz dvije županije. Izvire u Varaždinskoj županiji, nizvodno prima vodu manjih pritoka, protječe kroz nekoliko sela i općina unutar teritorija Koprivničko-križevačke županije te se ulijeva u veći potok Črnec, koji čini dio 'Lonjskog sliva". Potok Vranča se ne spominje u stručnoj literaturi. Ucrtan je kao dio hidrografske mreže na kartama spomenutog područja (Geoportal, 2020).

Koprivničko-križevačka županija smještena je u sjeverozapadnom dijelu Republike Hrvatske. Prema prirodno-geografskoj regionalizaciji Republike Hrvatske, Koprivničko-križevačka županija pripada Panonskoj megaregiji, a unutar nje, zavali sjeverozapadne Hrvatske (KKŽ, 2020).

Gornji dio istraživanog toka potoka Vranče (referentna postaja) protječe kroz Općinu Gornja Rijeka, selo Fodrovec Riječki, tok se nastavlja u Općinu Sveti Petar Orehovec (Slika 1).

Općina Sveti Petar Orehovec nalazi se u zapadnom dijelu Koprivničko-križevačke županije. Općina se prostire na površini od 91,05 km^2 i prema posljednjem popisu stanovništva iz 2011. godine broji 4.583 stanovnika, geografski spada u Kalničko Prigorje (PORA, 2018). Općina se nalazi na izrazito povoljno prometnom položaju (Slika 1).



Slika 1. Prikaz smještaja sela Gornji Fodrovec, u Općini Sveti Petar Orehovec, mjerilo 1 : 50 000 (Izvor: Geoportal, 2020)

3.2. Postaje istraživanja

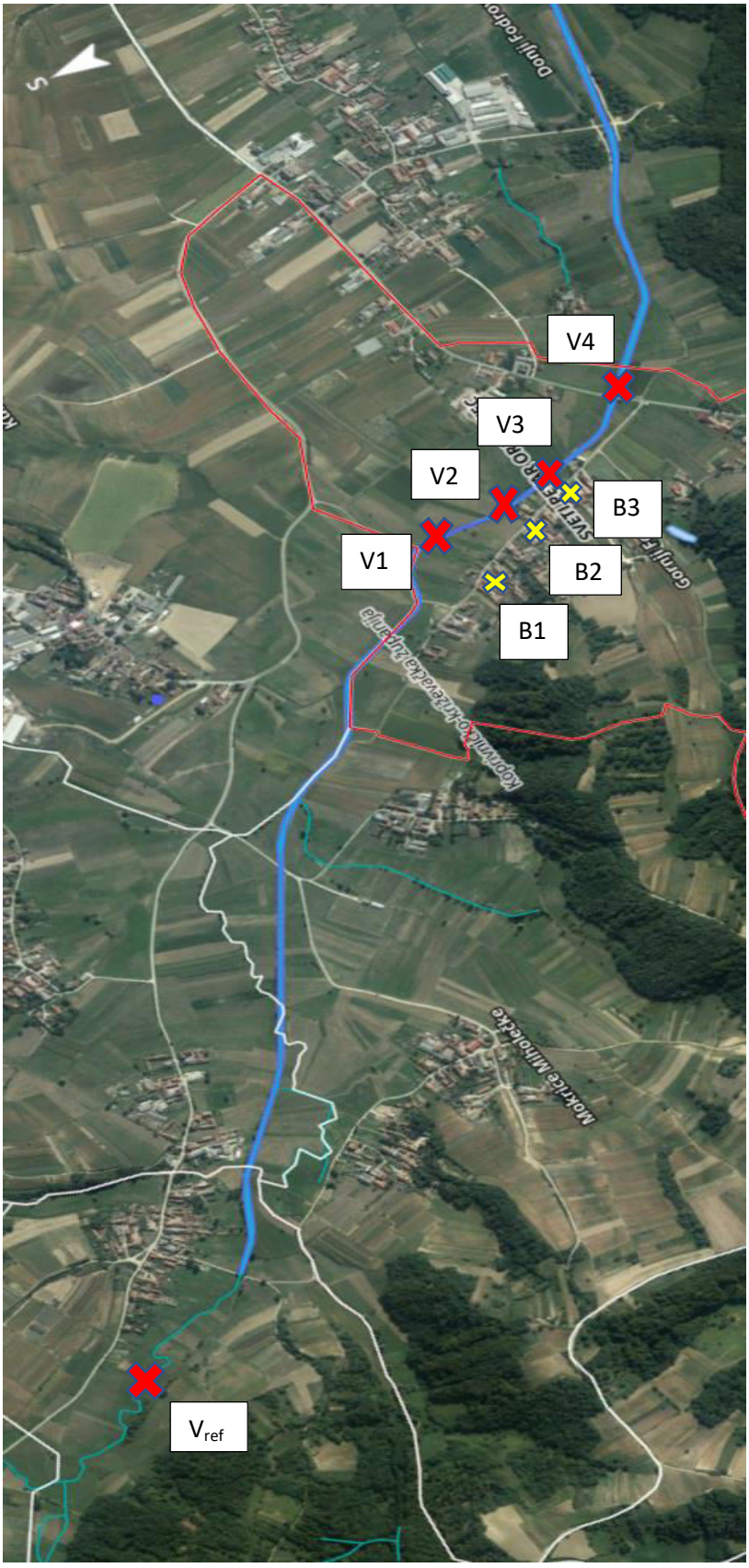
Najveći dio istraživanja na potoku i bunarima, provodio se u selu Gornji Fodrovec. Gornji Fodrovec se nalazi na 207 metara nadmorske visine i prostire se na površini od 1,80 km². Prema popisu iz 2011. godine, u Gornjem Fodrovcu žive 173 stanovnika (Acta Croatica, 2016).

Istraživanje se provodilo duž ca. 2,9 km toka potoka Vranča, od referentne postaje V_{ref} do krajnje postaje V4, a većina istraživanja provedena je duž 540 m toka Vranče kroz selo Gornji Fodrovec, gdje su bile smještene postaje V1, V2, V3 i V4, te bunari B1, B2, B3 (Slika 2).

Područje istraživanja obuhvaća sveukupno 8 točaka uzorkovanja (Slika 2):

- **V_{ref}** - referentna postaja, smještena uzvodno od ostalih postaja, tj. uzvodno od utjecaja naselja i poljoprivrednih djelatnosti (Općina Gornja Rijeka). Prosječna brzina strujanja vode bila je 0,09 ± 0,04 ms^{-1}
- **V1** - prva postaja, ca. 2 340 m nizvodno od V_{ref}. Pod izravnim utjecajem naselja, poljoprivrednih djelatnosti i ispusta gnojnice (Općina Sveti Petar Orehovec). Prosječna brzina strujanja vode bila je 0,18 m s^{-1}
- **V2** - druga postaja, ca, 2 524 m nizvodno od V_{ref}. Pod izravnim utjecajem naselja, poljoprivrednih djelatnosti i ispusta gnojnice. Prosječna brzina strujanja vode bila je 0,06 m s^{-1}
- **V3** - treća postaja, ca. 2 636 m nizvodno od V_{ref}. Pod izravnim utjecajem naselja, poljoprivrednih djelatnosti i ispusta gnojnice. Prosječna brzina strujanja vode bila je 0,13 m s^{-1}
- **V4** - četvrta postaja, ca. 2 886 m nizvodno od V_{ref}. Kranja točka, pod izravnim utjecajem naselja, poljoprivrednih djelatnosti, prometa i dodatnim ispustima gnojnice. Prosječna brzina strujanja vode bila je 0,1 m s^{-1}
- **B1** - bunar 1, dubine 6 do 7 metara. Paralelan sa V1 točkom uzrokovanja na potoku, najudaljeniji od potoka u usporedbi sa ostala dva bunara (ca. 170 metara).
- **B2** - bunar 2, dubine 8 metara. Paralelan sa V2 točkom uzorkovanja na potoku, udaljen od potoka ca. 70 metara.
- **B3** - bunar 3, dubine 10 metara. Paralelan sa V3 točkom uzorkovanja na potoku, udaljen od potoka ca. 50 metara.

  Podloga svih bunara je ilovača u površinskom dijelu, a u dubljim slojevima pijesak.



Slika 2. Prikaz dijela toka potoka Vranča s točkama uzorkovanja, mjerilo: 1 : 5000 (crvenim križićem su označene točke na potoku, a žutim su označeni bunari) (Izvor: Geoportal, 2020)

4. METODE I MATERIJALI ISTRAŽIVANJA

Tijekom istraživanja obavljeno je deset izlazaka na teren (u rujnu i listopadu 2019. godine). Uzorkovano je ukupno osam postaja (V_{ref}, V1, V2 ,V3, V4, B1, B2 i B3; Slika 2). Na svim postajama, jednom tjedno tijekom razdoblja istraživanja, mjereni su fizikalno-kemijski parametri za vodu. Dodatno, dva puta mjesečno, na prvoj (referentnoj - V_{ref}) i posljednjoj (V4) postaji u nizu duž potoka Vranča, uzeti i uzorci makrozoobentosa. Posljednji tjedan istraživanja, uzeti su i uzorci bunarske vode za mikrobiološku analizu (na postajama B1, B2, B3).

U navedenom razdoblju, svakodnevno su se bilježile vremenske prilike, temperatura i tlak zraka. Prilikom dva terenska uzorkovanja (15. rujna i 22. rujna), na referentnoj postaji (V_{ref}), nije bilo moguće uzimanje uzoraka, jer je navedena postaja presušila.

4.1. Mjerenje fizikalno-kemijskih parametara

Tijekom svakog uzorkovanja, na terenu (*in situ*), mjereni su: koncentracija otopljenog kisika, zasićenje kisikom i temperatura vode (okismetar WTW OXI 96), pH (pH-metar WTW 330i), konduktivitet, ukupno otopljene tvari (engl., total dissolved solids, TDS) i salinitet (konduktometar Hach Sension 5) te brzina strujanja vode (protočna sonda za tekućine Mini Water 6050-1008 i uređaj P670-M).

Nakon mjerenja odabranih parametara, uzeti su uzorci vode (1L) (8 terena x 8 postaja – ukupno: 64 uzoraka vode) za laboratorijsku analizu dodatnih parametara. Do analize, uzorci su bili pohranjeni u zamrzivaču, odnosno čuvani u hladnjaku do 24h sata od uzorkovanja. Parametri mjereni u laboratoriju su:

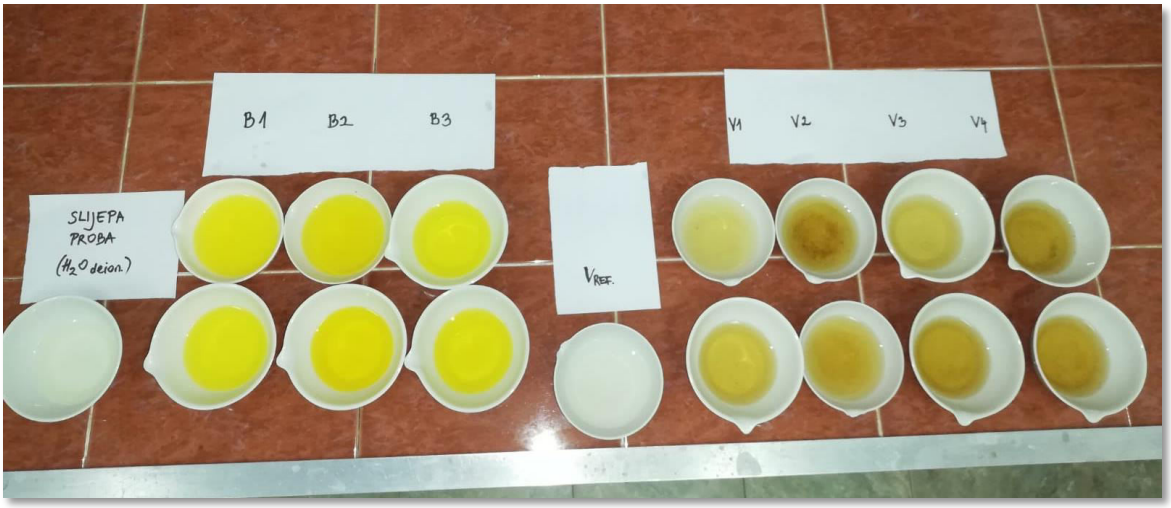
- koncentracija iona hranjivih soli (nitrita, nitrata i orto-fosfata),
- količina otopljene organske tvari tj. kemijska potrošnja kisika (KPK_{KMnO4}),
- alkalinitet
- ukupna tvrdoća vode.

Uzorci su analizirani standardiziranim metodama opisanim u APHA (1985). U svim spektrofotometrijskim analizama korišten je spektrofotometar HACH DR/2000.

4.1.1. Spektrofotometrijsko određivanje nitrata s natrijevim salicilatom

Za određivanje nitrata u uzorcima, provedena je spektrofotometrijska metoda s natrijevim salicilatom. Nitrati iz vode djeluju na prstenastu organsku molekulu natrijevog salicilata, a u prisutnosti jake kiseline (konc. H_2SO_4) nastaje nitrosalicilna kiselina. Ona uzrokuje žuto

obojenje otopine. O koncentraciji nitrata u vodi, ovisi intenzitet nastalog obojenja. Absorbancija se mjeri spektrofotometrom pri 420 nm, u kiveti promjera 10 mm (APHA, 1985) (Slika 3).



Slika 3. Uzorci vode pripremljeni za postupak spektrofotometrijskog određivanja nitrata s natrijevim salicilatom (foto: M. Sertić Perić, 2019)

4.1.2. Spektorfotometrijsko određivanje nitrita po Zambelliju

Metodom po Zambelliju, određeni su nitriti. Nitritni ioni reagiraju sa sulfanilnom kiselinom. Dodavanjem otopine sulfanilne kiseline, 99,5% octene kiseline te otopine α-naftilamina, u uzorku vode nastaje produkt ružičaste boje čiji intenzitet ovisi o koncentraciji nitrita u vodi. Absorbancija se mjeri spektrofotometrom pri 520 nm, u kiveti promjera 25 mm (APHA, 1985).

4.1.3. Spektrofotometrijsko određivanje fosfata s amonijevim molibdatom i kositrovim kloridom

Dokazivanje orto-fosfata u uzorcima je provedeno dodavanjem amonijevog molibdata i kositrovog klorida. Reaktivni fosfor reagira s molibdatom u kiseloj sredini (pH < 1), pri tome se stvara fosfomolibdatni kompleks, on se zatim reducira s kositrovim kloridom i pri tome nastaje intenzivno plavo obojenje molibdenskog modrila. Intenzitet dobivenog obojenja ovisi o koncentraciji orto-fosfata u uzorku vode. Absorbancija se mjeri spektrofotometrom pri 690 nm, u kiveti promjera 25 mm (APHA, 1985) (Slika 4).



Slika 4. Uzorci vode pripremljeni za postupak spektrofotometrijskog određivanja fosfata s amonijevim molibdatom i kositrovim kloridom (foto: M. Sertić Perić, 2019)

4.1.4. Određivanje vezanog CO_2 (određivanje alkaliniteta)

Alkalitet (vezani CO_2 u vodi) određen je titracijom s 0.1 M HCl uz metiloranž kao indikator. Naziva se m-alkalinitet (ukupni alkalinitet) ili metiloranžni alkalintet. Titracijom je određena količina kloridne kiseline, odnosno vodikovih iona potrebnih za neutralizaciju iona koji uzrokuju alkalitet u vodi. Uzorak vode se titrira do pojave boje kore luka, kao posljedica promjene boje indikatora (APHA, 1985). Ovom metodom određivao se alkalinitet uzoraka bunarske vode te vode sa referentne postaje. U ostalim uzorcima nije bilo moguće odrediti alkalinitet, jer zbog smeđe boje uzoraka vode nije bilo moguće vidjeti promjenu indikatorske boje. Alkalnitet vode izražava se u mg $CaCO_3$ L^{-1} (Slika 5).

4.1.5. Određivanje ukupne tvrdoće u vodi kompleksometrijskom titracijom

Ukupna tvrdoća vode (koncentracija kalcijevih (Ca^{2+}) i magnezijevih (Mg^{2+}) iona u vodi) određena je pomoću kompleksometrijske metode. Pomoću indikatorskih pufer-tableta, određena je količina otopine Na_2-EDTA potrebna za vezanje kalcijevih i magnezijevih iona iz uzorka vode u kompleksni spoj. Titracijom uzorka vode s otopinom Na_2-EDTA (KOMPLEKSAL III) pojavi se zelenkasto obojenje (APHA, 1985). Ovom metodom određivala se ukupna tvrdoća uzoraka bunarske vode te vode sa referentne postaje. U ostalim uzorcima nije bilo moguće odrediti ukupnu tvrdoću, jer se zbog boje uzoraka vode nije vidjela promjena indikatorske boje. Ukupna tvrdoća vode izražava se u mg $CaCO_3$ L^{-1} (Slika 6).



Slika 5. Promjena boje tijekom titrimetrijskog određivanja vezanog CO_2 (alkaliniteta) uz metiloranž kao indikator (foto: A.M. Širjan, 2019.)



Slika 6. Uzorci vode u postupku određivanja ukupne tvrdoće u vodi kompleksometrijskom titracijom (foto: A.M. Širjan, 2019.)

4.1.6. Određivanje količine otopljene organske tvari temeljem potrošnje kalijevog permanganata (KMnO4) po Kubel-Tiemann-u (kemijska potrošnja kisika (KPKKMnO4))

Kemijska potrošnja kisika, KPK (engl. chemical oxygen demand, COD) je kemijska reakcija u kojoj je količina utrošenog kisika ekvivalentna količini otopljene nerazgradive organske tvari, koja je podložna oksidaciji jakim kemijskim oksidansom, Jedan od postupaka za određivanje relativne količine otopljene nerazgradive organske tvari u vodi je potrošnja kisika iz kalijevog permanganata ($KMnO_4$), odnosno određivanje permanganatnog broja, a služi za određivanje organskog opterećenja prijemnika. U tom postupku određena količina zakiseljene ispitivane vode iskuhava se s određenom količinom kalijevog permanganata ($KMnO_4$), pri čemu se oslobađa kisik koji oksidira organsku tvar otopljenu u vodi. Nakon vrenja, uzorku u tikvici doda se 10 mL 0.01N $Na_2C_2O_4$. Dok se uzorak još nije potpuno ohladio, potrebno je retitrirati uzorak sa 0.01N $KMnO_4$ te očitati volumen $KMnO_4$ utrošen za titraciju. To se prepoznaje kada prva suvišna kap $KMnO_4$ oboji otopinu u slabo-ružičasto (APHA, 1985) (Slika 7).



Slika 7. Promjena boje tijekom retitrimetrijskog određivanja kemijske potrošnje kisika temeljem potrošnje kalijevog permanganata ($KMnO_4$) (foto: A.M. Širjan, 2019.)

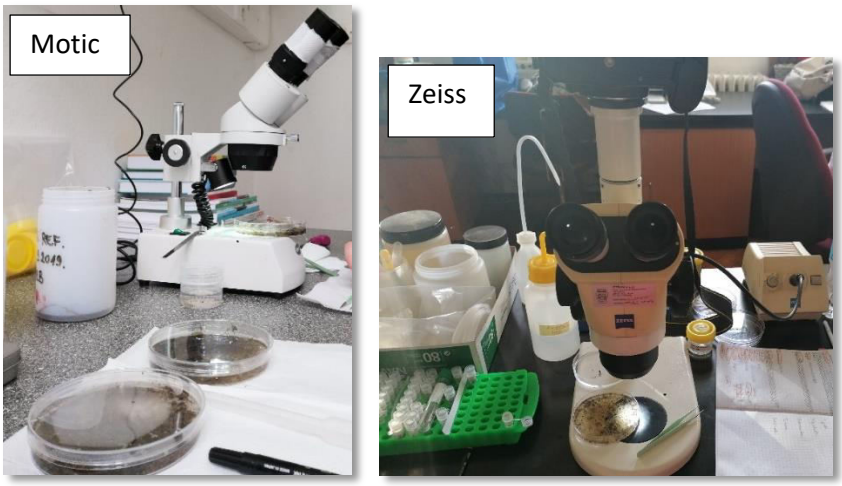
4.2. Uzimanje uzoraka makrozoobentosa

Prilikom uzimanja uzoraka makrozoobentosa (4 terena x 2 postaje (V_{ref}, V4) – ukupno: 8 uzoraka makrozoobentosa), koristila se ručna bentos mreža, promjera oka 250 µm. Uzimanje uzoraka je provedeno semikvantitativno - u vremenskom periodu od 1 minute, nakon čega se uzorak nekoliko puta isprao, a zatim konzervirao u plastičnim bočicama, u 96%-om alkoholu (Slika 8).



Slika 8. Uzimanje uzoraka makrozoobentosa ručnom bentos mrežom na referentnoj i V4 postaji (foto: A.M. Širjan, 2019.).

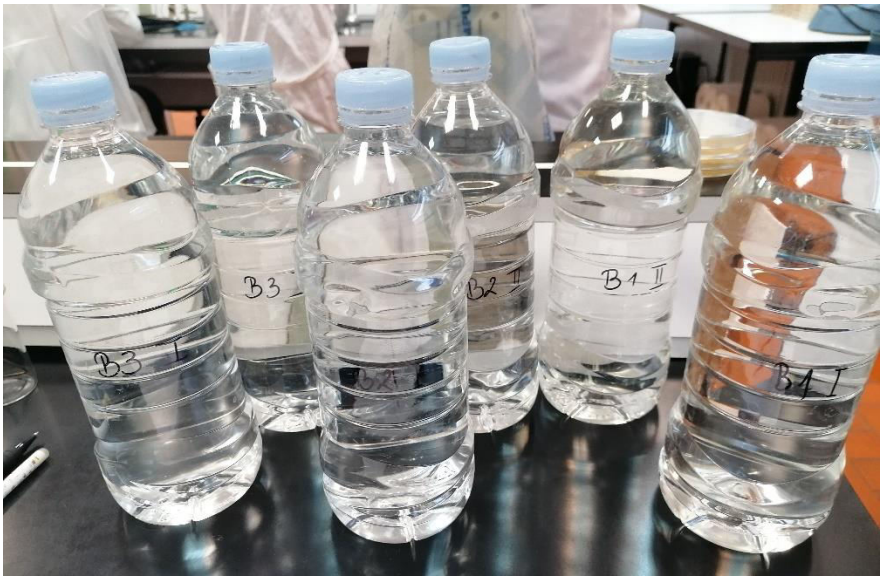
U laboratoriju se, pomoću prijenosne lupe (Motic, ST-30), odvijala daljnja obrada uzoraka. Iz uzoraka su prvo izdvojene sve jedinke makrozoobentosa, koje su pohranjene u manje bočice (Slika 9). Kasnije su, pomoću lupe Zeiss Stemi 2000-C, jedinke makrozoobentosa izbrojane i određene do reda pomoću jednostavnog slikovnog ključa za determinaciju (Sertić Perić i Radanović, 2017) (Slika 9). Jedinke reda Amphipoda, iz porodice Gammaridae, su izdvajane posebno na razini roda - *Gammarus* sp. Jedinke reda Diptera izdvajane su na razini porodice (npr. Chironomiidae, Simuliidae) i/ili razvojnog oblika (ličinke, kukuljice, odrasli). Također, makrozoobentos koji ne pripada vodenom, već kopnenom staništu, stavljen je u zasebnu skupinu (terestrični).



Slika 9. Laboratorijska oprema za izolaciju i determinaciju makrozoobentosa (foto: A.M. Širjan, 2019.)

4.3. Mikrobiološka analiza

Tijekom naknadnog (desetog) terena, uzeti su uzorci bunarske vode (3 bunara x 2 replikatna uzorka – ukupno: 6 uzoraka) za mikrobiološku analizu (Slika 10). Analizom se nastojalo utvrditi prisustvo i/ili broj ukupnih heterotrofnih bakterija, fekalnih enterokoka te bakterija vrste *Escherichia coli* i *Pseudomonas aeruginosa*. Analiza je provedena upotrebom selektivnih podloga i membranske filtracije te metodom razmaza (*Spread Plate*).



Slika 10. Uzorci vode za mikrobiološku analizu (foto: A.M. Širjan, 2019.)

Neposredno prije uzgoja bakterija na selektivnim hranjivim podlogama (Slika 11), provedena je membranska filtracija bunarske vode (Slika 12). Od svakog uzorka uzeto je 100 ml vode. Za filtraciju su korišteni celulozni sterilizirani filteri (*Cellulose nitrate filter*), sa veličinom pora 0,2 µm.



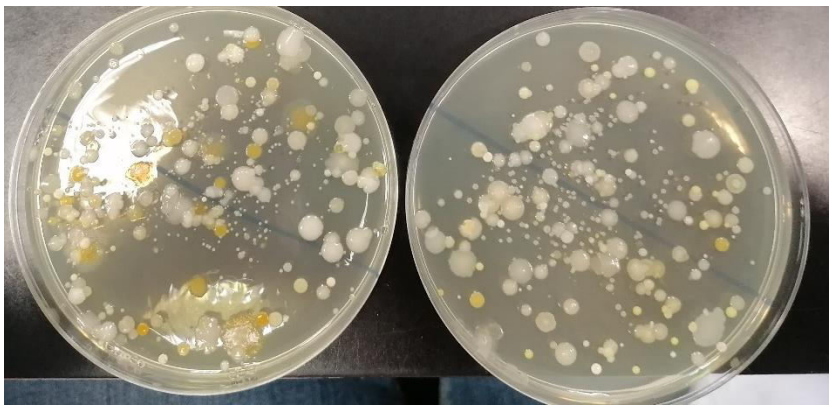
Slika 11. Selektivne hranjive podloge (SB- Slanetz-Bartley, EC- EC-X-GLUC agar i P-*Pseudomonas* agar base + CN *Pseudomonas* supplement) (foto: A.M. Širjan, 2019.)

Uzorak se filtrirao metodom membranske filtracije s vakuumom (Slika 12). Molekule vode su se procijedile kroz filter, dok su bakterije ostale na samom filteru. Steriliziranom pincetom, filter se zatim položio na selektivnu hranjivu podlogu (Slanetz-Bartley, EC-X-GLUC agar i *Pseudomonas* agar base + CN *Pseudomonas* supplement). Uzorci su se potom stavljali na inkubaciju (37°, 48h) te je nakon inkubacije izvršeno prebrojavanje kolonija bakterija.



Slika 12. Pribor i metoda rada membranske filtracije s vakuumom (foto: A.M. Širjan, 2019.)

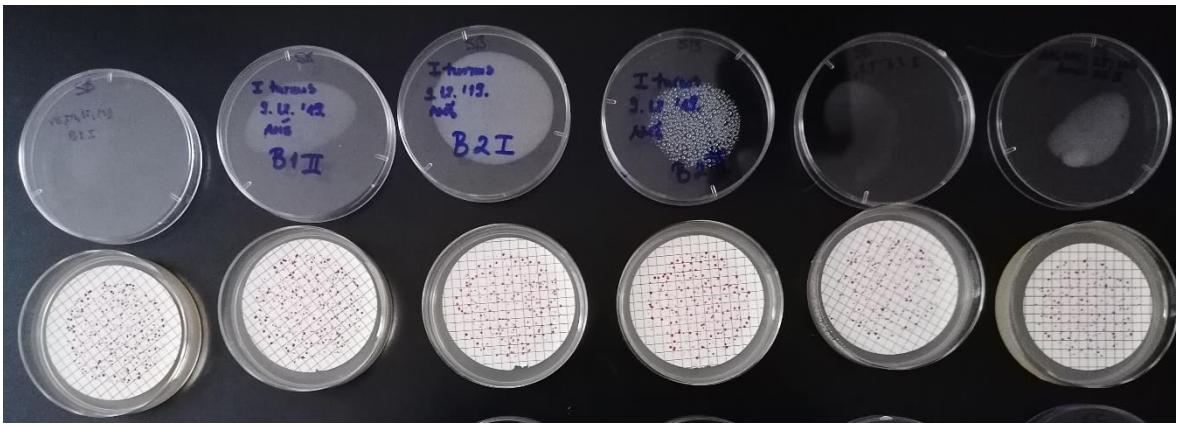
Za ukupni broj heterotrofnih bakterija (UBB), provedena je metoda Spread Plate. 0, 1 ml uzorka se dodao pipetom na površinu krutog agara u Petrijevoj zdjelici, zatim se steriliziranim Drygalskim štapićem kružnim pokretima uzorak razmazao po podlozi (Slika 13).



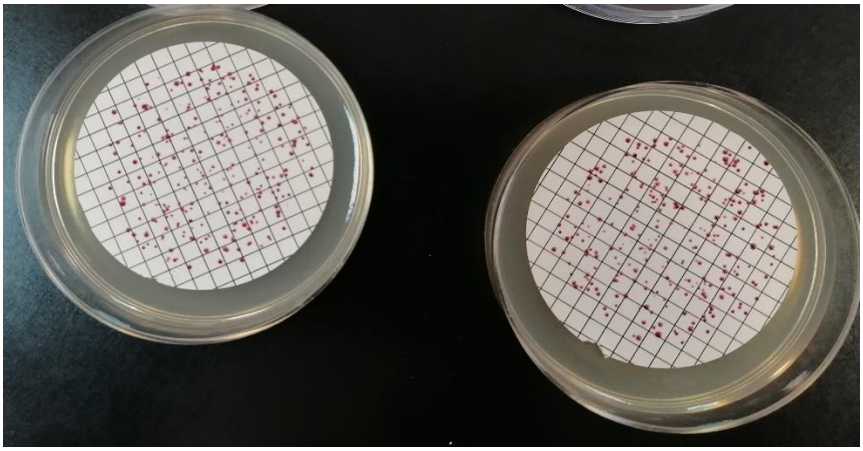
Slika 13. Kolonije heterotrofnih bakterija (UBB) nakon inkubacije na 22°C i 35°C/48h. (foto: A.M. Širjan, 2019.)

4.3.1.Crijevni enterokoki (fekalni enterokoki ili fekalni streptokoki)

Fekalni streptokoki se uzgajaju na visoko selektivnoj podlozi Slanetz-Bartley (SB), na 35 °C/48 h. Rast drugih bakterija koje se nalaze u uzorku inhibiran je Na-azidom, dok fekalni streptokoki nesmetano rastu u njegovoj prisutnosti. Fekalni streptokoki reduciraju 2,3,5-trifeniltetrazolium klorid (TTC) u podlozi do crvenog spoja formazana, te su njihove kolonije (promjera 0,5 – 2 mm) crveno obojene (Stilinović i Hrenović, 2009) (Slika 14 i 15).



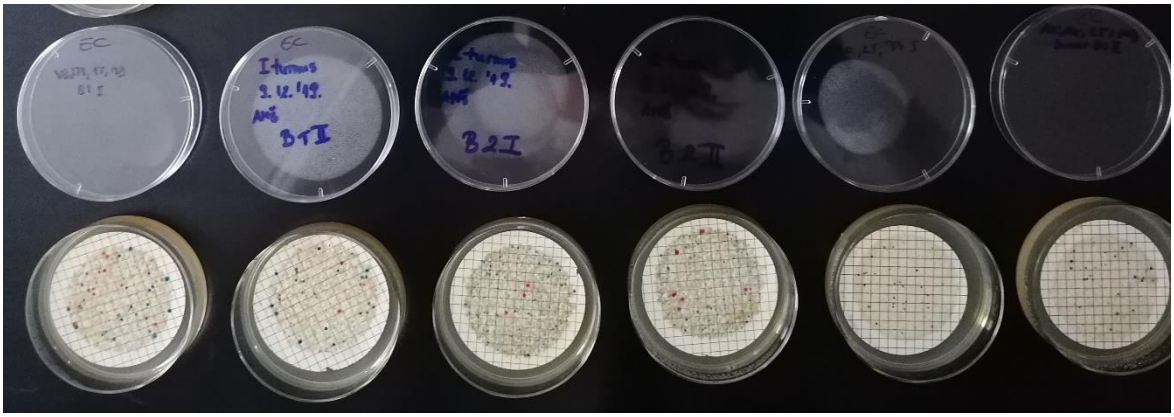
Slika 14. Kolonije fekalnih streptokoka na visoko selektivnoj podlozi Slanetz-Bartley (SB), nakon inkubacije na 35°C/48h. (foto: A.M. Širjan, 2019.)



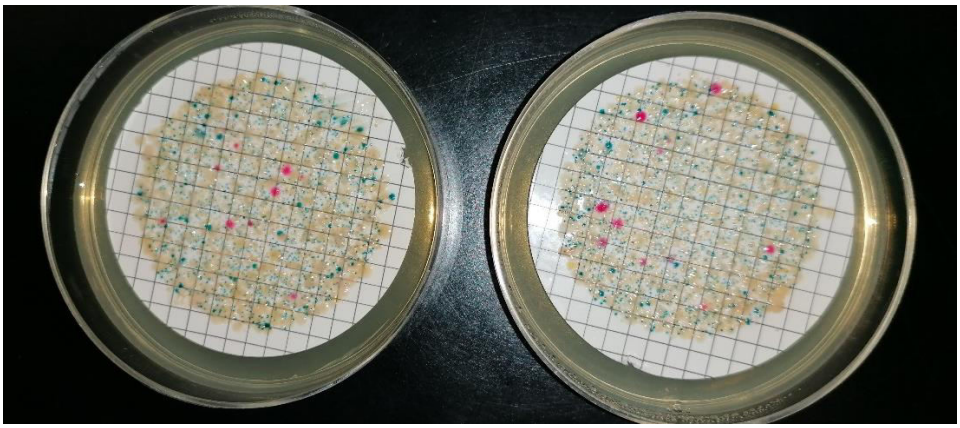
Slika 15. Kolonije fekalnih streptokoka na visoko selektivnoj podlozi Slanetz-Bartley (SB), nakon inkubacije na 35 °C/48 h. (foto: A.M. Širjan, 2019.)

4.3.2.Bakterija vrste *Escherichia coli*

Iz prikupljenih uzoraka bunarske vode, *E. coli* se uzgajala na EC-X-GLUC agar (EC), visoko selektivno diferencijalnoj kromogenoj podlozi. Podloga sadrži komponentu X-GLUC umjesto laktoze, čijom enzimatskom razgradnjom od strane *E. coli* nastaju plavo obojeni produkti. Kolonije *E. coli* su plave boje, a kolonije drugih koliformnih bakterija (*Citrobacter, Enterobacter, Klebsiella*) bijele do žućkaste (Slike 16 i 17). Rast Gram-pozitivnih bakterija je inhibiran žučnim solima (Stilinović i Hrenović, 2009)



Slika 16. Kolonije *E. coli* na EC-X-GLUC agar (EC), visoko selektivno diferencijalnoj kromogenoj podlozi (foto: A.M. Širjan, 2019.)

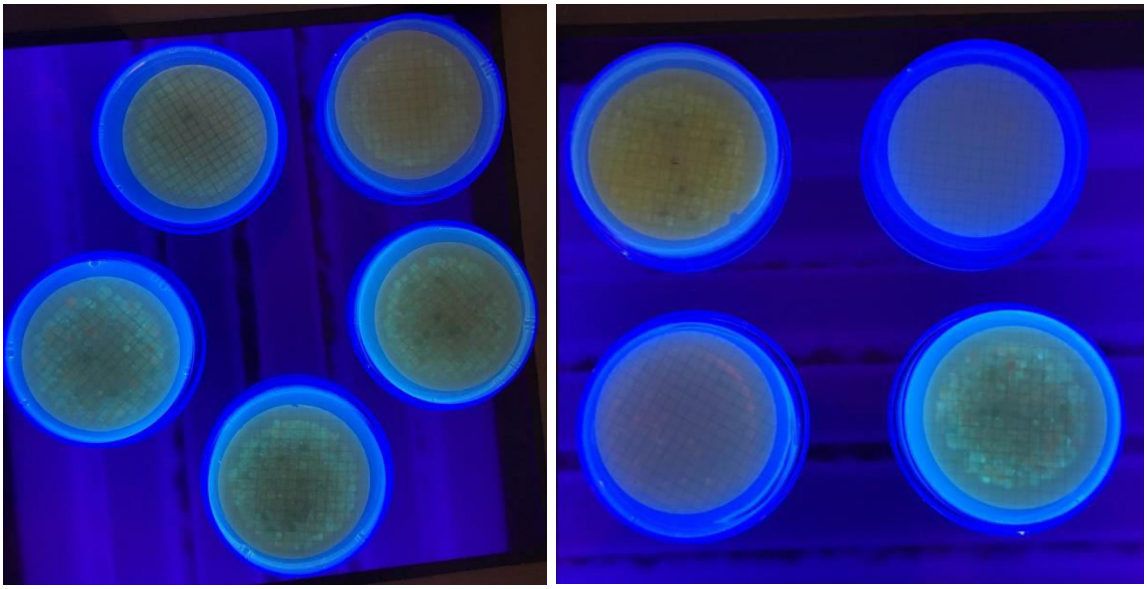


Slika 17. Kolonije *E. coli* na EC-X-GLUC agar (EC), visoko selektivno diferencijalnoj kromogenoj podlozi (foto: A.M. Širjan, 2019.)

4.3.3. Rod *Pseudomonas - Pseudomonas aeruginosa*

Za utvrđivanje prisutnosti bakterije *Pseudomonas aeruginosa*, koristi se *Pseudomonas aeruginosa* selektivni agar (*Pseudomonas* agar base + CN *Pseudomonas* supplement-Biolife, Italy) (P). Suplement se dodaje u ohlađeni autoklavirani agar (50°C) za diferencijalni uzgoj bakterije. Uzgoj je na 36 ± 2°C, 24-28h. Kolonije *P. aeruginosa* proizvode

karakterističan fluorescentni pigment „*pyocyanin*” koji se jasno vidi pod UV lampom (Stilinović i Hrenović, 2009) (Slika 18).



Slika 18. Kolonije bakterija *Pseudomonas aeruginosa* na selektivnoj podlozi (*Pseudomonas* agar base + CN *Pseudomonas* supplement pod UV lampom (foto: A.M. Širjan, 2019.)

4.4. Obrada i prikaz podataka

Statističke analize rađene su pomoću računalnog programa Statistica 13 (StatSoft Inc. 2014). U prikazu podataka rabljene su standardne statističke mjere kao što su srednja vrijednost (AVG) i standardna devijacija (SD). Razlike među postajama područja istraživanja analizirane su neparametrijskim Kruskal-Wallis testom i pripadajućim post-hoc testom (testom multiple usporedbe). Razlike u uzorcima makrozoobentosa između dvaju uzorkovana mjeseca (rujna i listopada 2019.) testirane su neparametrijskim Mann-Whitney U testom.

Promjenjivost fizikalno-kemijskih parametara tijekom razdoblja istraživanja, kao i međusobna razlika odabranih postaja s obzirom na mjerene karakteristike, ispitana je neparametrijskim oblikom analize varijance ponavljanih mjerenja (*engl.*, repeated measures ANOVA, rmANOVA) i Kendallovim koeficijentom korelacije.

Friedmanova analiza varijance (*engl.*, Friedman’s ANOVA) predstavlja neparametrijski oblik rmANOVE, a upotrijebljena je zbog nedovoljno velikog broja uzoraka koji je zahtijevala odgovarajuća parametrijska metoda. Friedmanova analiza varijance ispituje postoje li statistički značajne razlike između ponavljanih (mjesečnih) mjerenja odabranog parametra.

Upotrijebljeni statistički software, usporedno s Friedmanovom ANOVA-om, izračunava Kendallov koeficijent korelacije (τ). Kendallov koeficijent korelacije je koeficijent koji u obliku indeksa korelacije izražava stupanj podudarnosti podataka koji potječu iz raznoimenih setova podataka. Na primjer, tijekom ovog istraživanja podaci o zasićenosti vode kisikom grupirani su u setove — mikrostaništa (pojedine postaje duž potoka Vranča te bunari okolnih kućanstava). Izračunavanjem Kendallovog koeficijenta korelacije (τ) može se procijeniti je li trend o zasićenosti vode kisikom na različitim mikrostaništima (postajama uzorkovanja) usklađen. Ako se τ kreće u rasponu od 0 - 0,5, podaci (mjerenja odabranog parametra) s različitih postaja nisu usklađeni, odnosno nemaju isti trend pada/rasta. Nasuprot, ukoliko je vrijednost τ između 0,5 i 1, može se zaključiti da se mjerenja odabranog parametra simultano provedena u različitim uvjetima podudaraju te imaju istovjetni rasta/pada. Budući da su spomenuti test i koeficijent korelacije neparametrijske statističke metode, za njihovu provedbu nije nužna prethodna transformacija podataka u svrhu postizanja normalne raspodjele. Za Friedmanovu analizu varijance u većini programskih paketa nema odgovarajućih *post-hoc* testova, premda su u teoriji osmišljeni (Conover, 1980, Schaich i Hamerle, 1984) pa se u svrhu detaljnijih statističkih analiza često pribjegava alternativnim neparametrijskim metodama. Alternativni pristupi koji su korišteni u ovom radu su napomenuti u tekstu.

Granična *p*-vrijednost u svim statističkim analizama bila je 0,05. Grafički prikaz podataka izrađen je pomoću računalnog programa Microsoft Office Excel 2016.

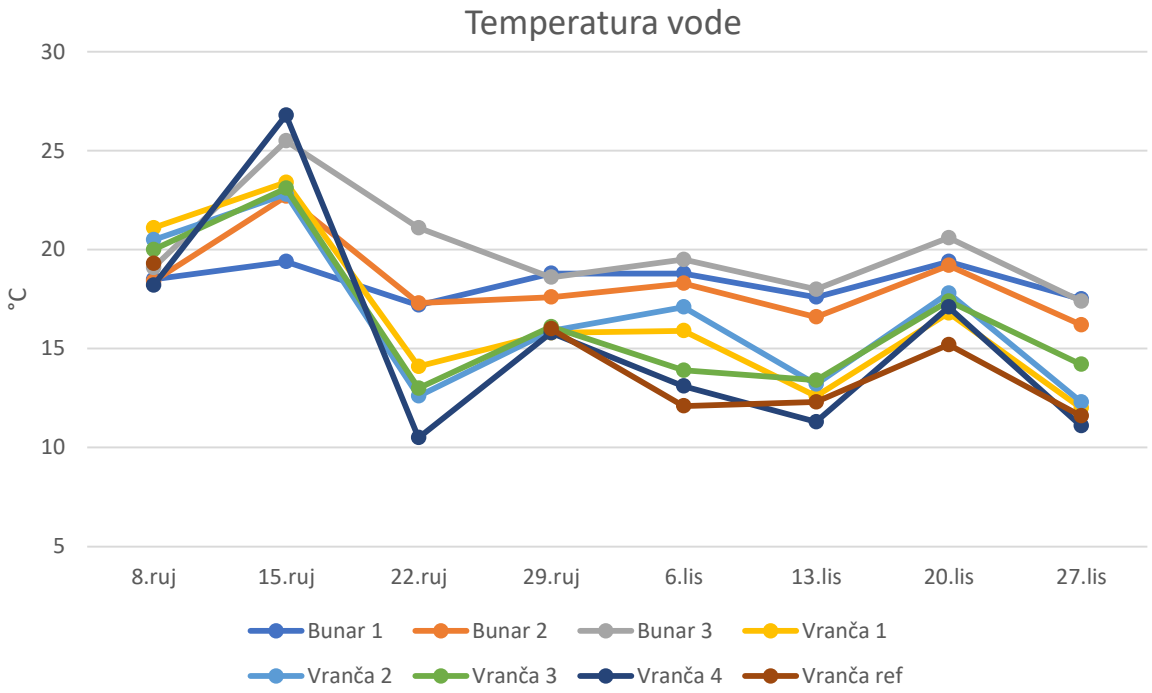
Fizikalno-kemijski čimbenici dodatno su prikazani analizom glavnih komponenti (PCA, engl. *Principal Components Analysis*). PCA jest multivarijatna statistička tehnika, istovremeno promatra brojne mjerene varijable. Cilj PCA analize je reduciranje velikog broja varijabli na nekoliko novih, koje su najutjecajnije i koje se u dvodimenzionalnom prikazu označavaju kao osi PCA-1 i PCA-2, tako da one objašnjavaju najveći dio varijance u podacima (Statsoft Inc. 2014).

5. REZULTATI

5.1. Fizikalno-kemijska svojstva vode

5.1.1. Temperatura vode

Vrijednosti temperature bunarske vode su bile u rasponu od 16,2 – 25,5 °C, dok su vrijednosti temperature zabilježene na svim postajama duž potoka Vranča iznosile od 10,5 – 26,8 °C (Slika 19).



Slika 19. Temperatura vode na istraživanim postajama u rujnu i listopadu 2019.

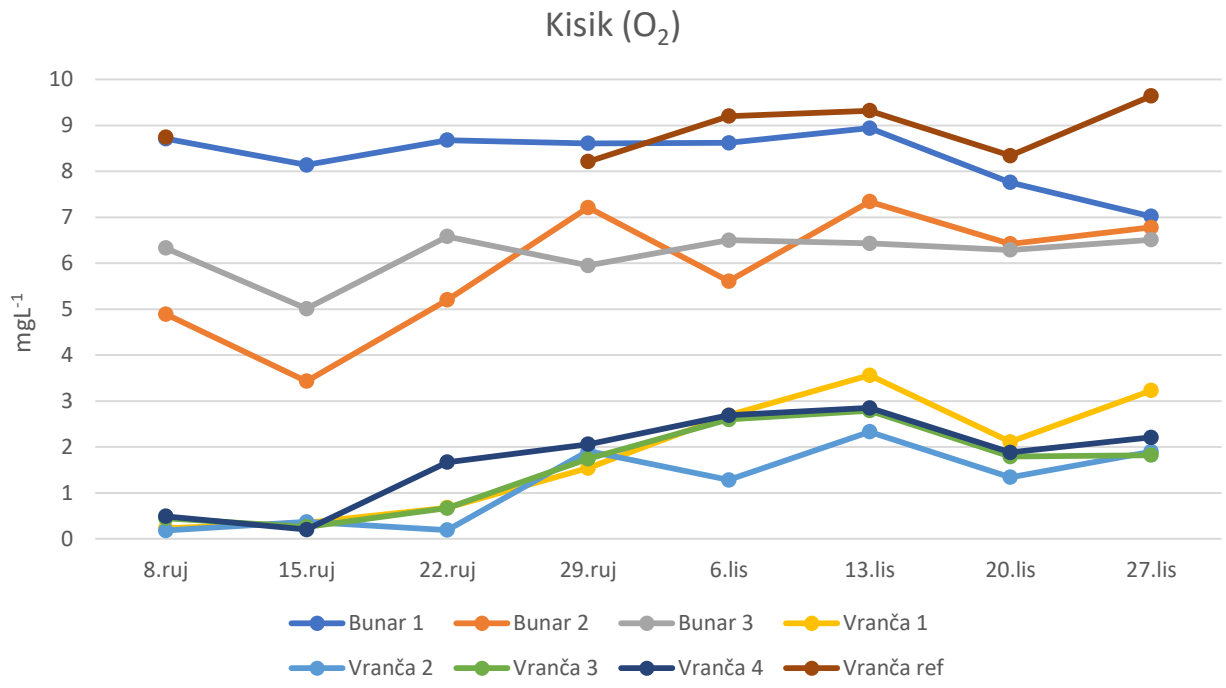
Friedmanovom analizom varijance dokazane su statistički značajne vremenske razlike temperature vode na pojedinim postajama (χ^2 (N = 7, df = 7) = 38,94, p < 0,0001) (Slika 19). 13. listopada je izmjerena u prosjeku najniža temperatura vode (14,4 ± 2,6 °C), uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 15. rujna je izmjerena u prosjeku najviša temperatura vode (23,4 ± 2,3 °C). Test multiple usporedbe pokazao je se datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno razlikuju obzirom na temperaturu vode. 8. rujna (19,4 ± 1,0 °C) i 15. rujna (23,4 ± 2,3 °C) zabilježene su značajno više temperature vode od 13. listopada (14,4 ± 2,6 °C) i 27. listopada (14,0 ± 2,6 °C), a 15. rujan (23,4 ± 2,3 °C) se dodatno značajno razlikovao od 22. rujna (15,1 ± 3,6 °C) i 6. listopada (16,1 ± 2,8 °C). Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,79), potvrđuje usklađenost temperature vode između pojedinih postaja, odnosno ukazuje da temperatura vode tijekom razdoblja istraživanja ima istovjetni trend pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slika 19).

Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (7, N = 63) = 47,57, p = 0.0000) pokazuju statistički značajne razlike temperature vode između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 19). Tako V_{ref} (14,4 ± 3,0 °C) ima statistički značajno manju temperaturu vode u odnosu na postaju B3 (20,0 ± 2,6).

5.1.2. Koncentracija otopljenog kisika

Koncentracije otopljenog kisika u bunarskoj vodi te na referentnoj postaji bile su više (3.43 – 9.64 mg L^{-1}) u odnosu na ostale postaje duž potoka (0.18 – 3.56 mg L^{-1}) (Slika 20).

Friedmanovom analizom varijance dokazane su statistički značajne vremenske razlike u koncentraciji otopljenog kisika na pojedinim postajama (χ^2 (N = 7, df = 7) = 26,95, p = 0,0003) (Slika 20). 15. rujna je izmjerena u prosjeku najniža koncentracija otopljenog kisika (2,54 ± 3,86 mg L^{-1}), uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 13. listopada je izmjerena u prosjeku najviša koncentracija otopljenog kisika (5,45 ± 2, 90 mg L^{-1}). Test multiple usporedbe, koji je uslijedio kao alternativna neparametrijska *post-hoc* metoda, pokazao je kako se datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno ne razlikuju s obzirom na koncentraciju otopljenog kisika. Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,55), ukazuje da koncentracije otopljenog kisika tijekom razdoblja istraživanja nemaju pravilan, ali teže istovjetnom trendu pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slika 20).



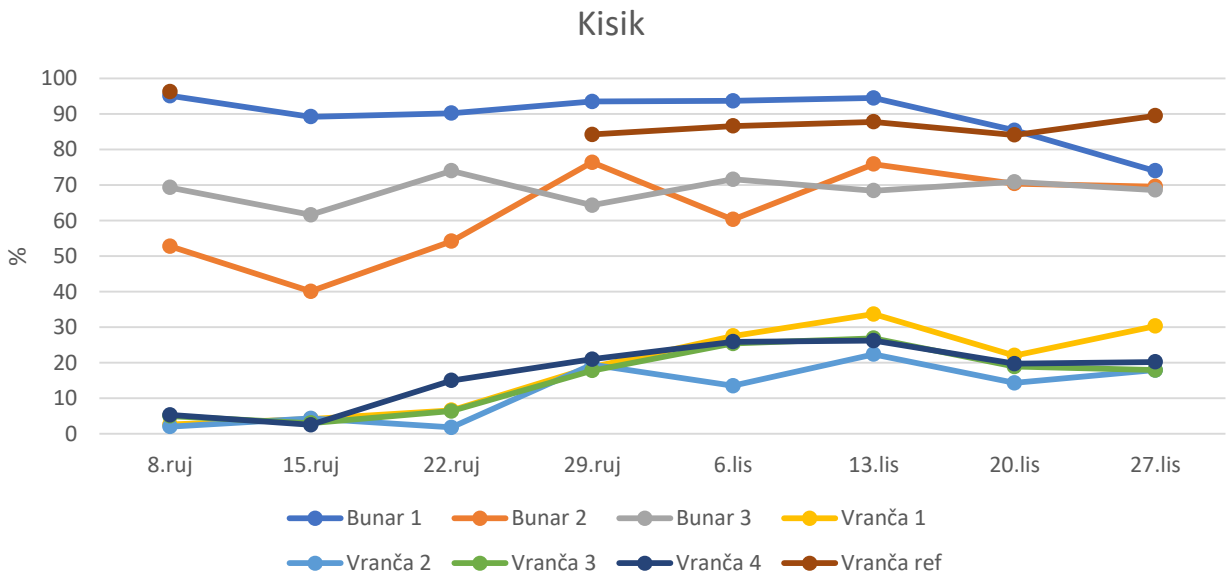
Slika 20. Koncentracija otopljenog kisika na istraživanim postajama u rujnu i listopadu 2019.

Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (7, N = 61) = 50.21, p = 0.0000) pokazuju statistički značajne razlike u koncentraciji otopljenog kisika između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 20). Tako V_{ref} (8,91 ± 0,57 mg L^{-1}) ima statistički značajno veću koncentraciju otopljenog kisika u odnosu na postaje V1 (1,80 ± 1,30 mg L^{-1}), V2 (1,19 ± 0,85 mg L^{-1}), V3 (1,52 ± 0,96 mg L^{-1}) i V4 (1,76 ± 0,96 mg L^{-1}).

5.1.3. Zasićenost vode kisikom

Kao i koncentracija kisika u vodi, zasićenost vode kisikom u bunarskoj vodi i na referentnoj postaji bile su više (40,1 – 96,3 %) u odnosu na postaje duž potoka (1,8 – 33,7 %) (Slika 21).

Friedmanovom analizom varijance dokazane su statistički značajne vremenske razlike u zasićenosti vode kisikom na pojedinim postajama (χ^2 (N = 7, df = 7) = 22,33, p = 0,0022) (Slika 21). 15. rujna je izmjerena u prosjeku najniža zasićenosti vode kisikom (29,27 ± 35,15 %), uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 13. listopada je izmjerena u prosjeku najviša zasićenosti vode kisikom (54,48 ± 30,20 %). Test multiple usporedbe, koji je uslijedio kao alternativna neparametrijska *post-hoc* metoda, pokazao je kako se datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno ne razlikuju s obzirom na zasićenosti vode kisikom. Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,46), ukazuje da zasićenosti vode kisikom tijekom razdoblja istraživanja teže istovjetnom trendu pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slika 21).



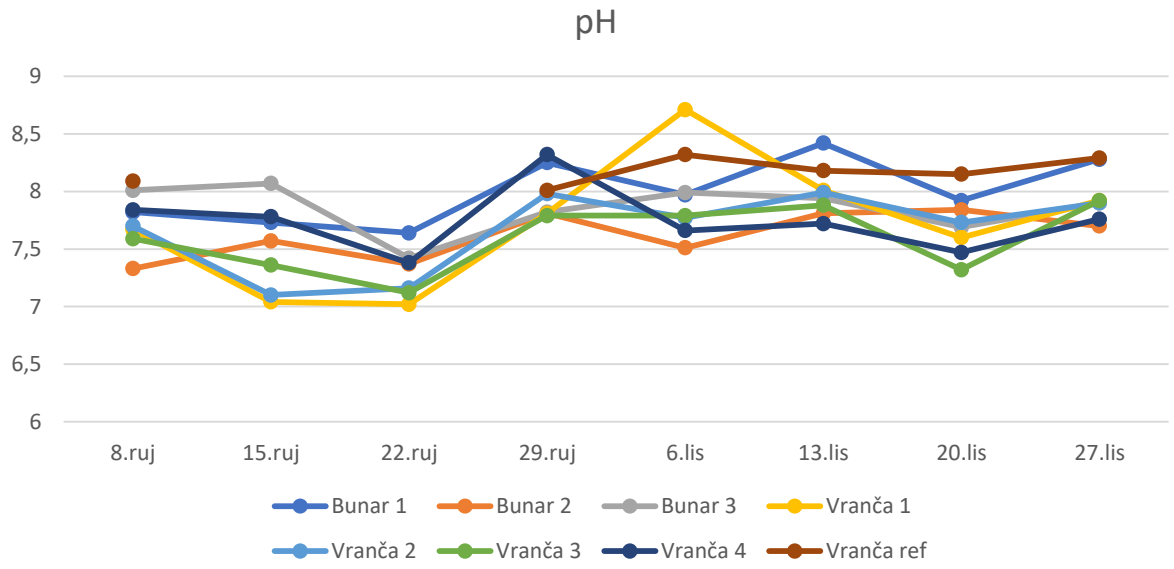
Slika 21. Zasićenost vode kisikom na istraživanim postajama u rujnu i listopadu 2019.

Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (7, N = 61) = 50,39, p = 0,0000) pokazuju statistički značajne razlike zasićenosti vode kisikom između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 21). Tako V_{ref} (88,08 ± 4,53 %) ima statistički značajno veću zasićenosti vode kisikom u odnosu na postaje V1 (18,21 ± 12,32 %), V2 (11,96 ± 8,19 %), V3 (15,16 ± 9,25 %) i V4 (16,98 ± 8,85 %).

5.1.4. pH

Tijekom cijelog razdoblja istraživanja, izmjerene pH vrijednosti kretale su se u vrlo uskom rasponu. pH vrijednosti na bunarskoj vodi je bila u rasponu od 7,3 – 8,4, dok je vrijednost na svim postajama duž potoka bila u rasponu od 7,0 - 8,8 (Slika 22).

Friedmanovom analizom varijance dokazane su statistički značajne vremenske razlike vrijednosti pH na pojedinim postajama ($\chi 2$ (N = 7, df = 7) = 23,35, p = 0,0015) (Slika 22). 22. rujna je izmjerena u prosjeku najniža vrijednost pH (7,30 ± 0,21), uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 13. listopada je izmjerena u prosjeku najviša vrijednosti pH (7,99 ± 0,22). Test multiple usporedbe, koji je uslijedio kao alternativna neparametrijska post-hoc metoda, pokazao je da se datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno razlikuju obzirom na vrijednosti pH. Tako je 22. rujan (7,30 ± 0,21) zabilježana pH vrijednosti značajno nižu od pH vrijednosti zabilježene 29. rujna (7,97 ± 0,21), 6. listopada (7,97 ± 0,39), 13. listopada (7,99 ± 0,22) i 27. listopada (7,96 ± 0,22). Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,46), ukazuje da vrijednosti pH tijekom razdoblja istraživanja teže istovjetnom trendu pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slika 22).



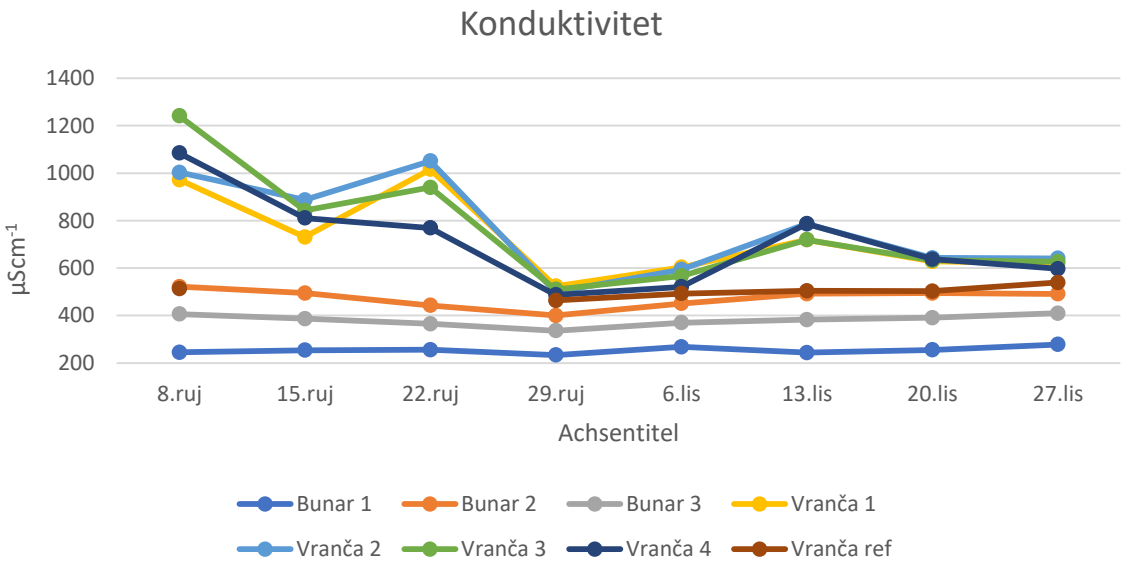
Slika 22. Vrijednosti pH na istraživanim postajama u rujnu i listopadu 2019.

Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (7, N = 61) = 50.39, p = 0.0000) pokazuju statistički značajne razlike vrijednosti pH između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 22). Tako V_{ref} (8,17 ± 0,12) ima statistički značajno veću vrijednost pH u odnosu na postaje V3 (7,60 ± 0,30) i B2 (7,62 ± 0,20).

5.1.5. Konduktivitet

Vrijednosti konduktiviteta niže su u bunarskoj vodi i referentnoj postaji (234 – 539 µS cm $^{-1}$), odnosno više u vodi potoka (499 – 1241 µS cm $^{-1}$) (Slika 23).

Friedmanovom analizom varijance dokazane su statistički značajne vremenske razlike u vrijednosti konduktiviteta na pojedinim postajama (χ^2 (N = 7, df = 7) = 26,49, p = 0,0004) (Slika 23). 29. rujna su izmjerene u prosjeku najniže vrijednosti konduktiviteta (432 ± 102 µS cm $^{-1}$), uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 8. rujna su izmjerene u prosjeku najviše vrijednosti konduktiviteta (748 ± 368 µS cm $^{-1}$). Test multiple usporedbe, pokazao je kako se datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno ne razlikuju s obzirom na vrijednosti konduktiviteta. Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,54), ukazuje da vrijednosti konduktiviteta tijekom razdoblja istraživanja teže istovjetnom trendu pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slika 23).



Slika 23. Vrijednosti konduktiviteta na istraživanim postajama u rujnu i listopadu 2019.

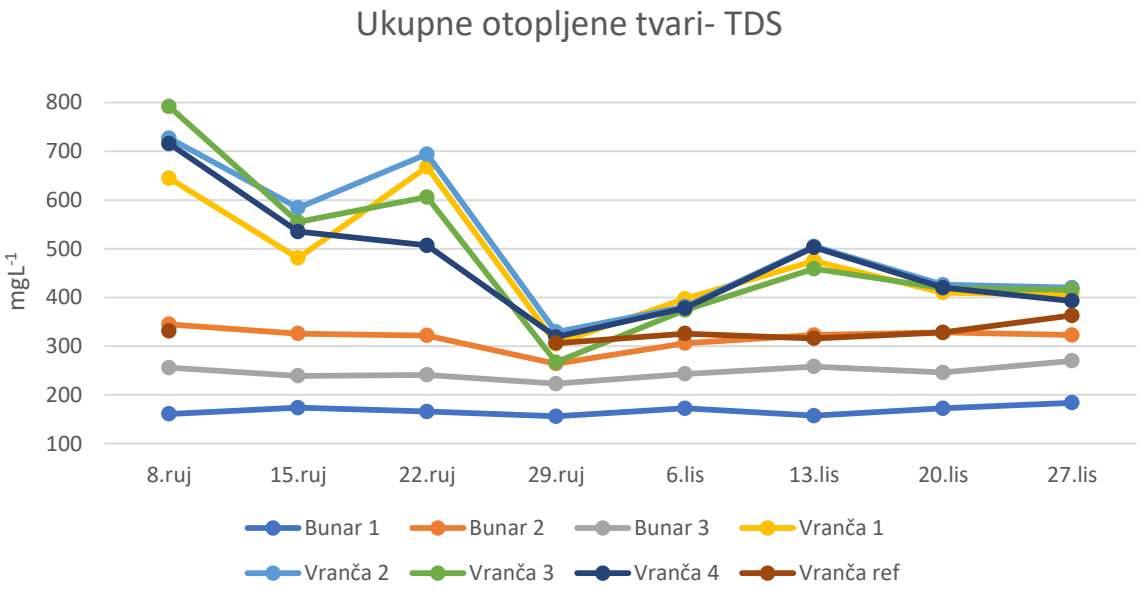
Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (7, N = 61) = 47,85, p = 0,0000) pokazuju statistički značajne razlike vrijednosti konduktiviteta između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 23). Tako B1 (254 ± 14 µS cm $^{-1}$) i B2 (381 ± 24 µS cm $^{-1}$) imaju statistički značajno manje

vrijednosti konduktiviteta u odnosu na postaje V1 (727 ± 178 µS cm $^{-1}$), V2 (763 ± 201 µS cm $^{-1}$), V3 (760 ± 241 µS cm $^{-1}$) i V4 (712 ± 194 µS cm $^{-1}$).

5.1.6. Ukupno otopljene tvari – TDS

Prema dobivenim podacima, količina ukupno otopljenih tvari niža je na referentnoj postaji i bunarskoj vodi (156 – 363 mg L $^{-1}$), a viša vrijednost na postajama duž potoka (305 – 792 mg L $^{-1}$) (Slika 24).

Friedmanovom analizom varijance dokazane su statistički značajne vremenske razlike u vrijednostima ukupno otopljenih tvari na pojedinim postajama (χ^2 (N = 7, df = 7) = 27,24, p = 0,0003) (Slika 24). 29. rujna su izmjerene u prosjeku najniže vrijednosti ukupno otopljenih tvari (271 ± 58 mg L $^{-1}$), uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 8. rujna su izmjerene u prosjeku najviše vrijednosti ukupno otopljenih tvari (497 ± 248 mg L $^{-1}$). Test multiple usporedbe, koji je uslijedio kao alternativna neparametrijska *post-hoc* metoda, pokazao je kako se datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno ne razlikuju s obzirom na vrijednosti ukupno otopljenih tvari. Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,56), ukazuje da vrijednosti ukupno otopljenih tvari tijekom razdoblja istraživanja teže istovjetnom trendu pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slika 24).



Slika 24. Količina ukupno otopljenih tvari (TDS) na istraživanim postajama u rujnu i listopadu 2019.

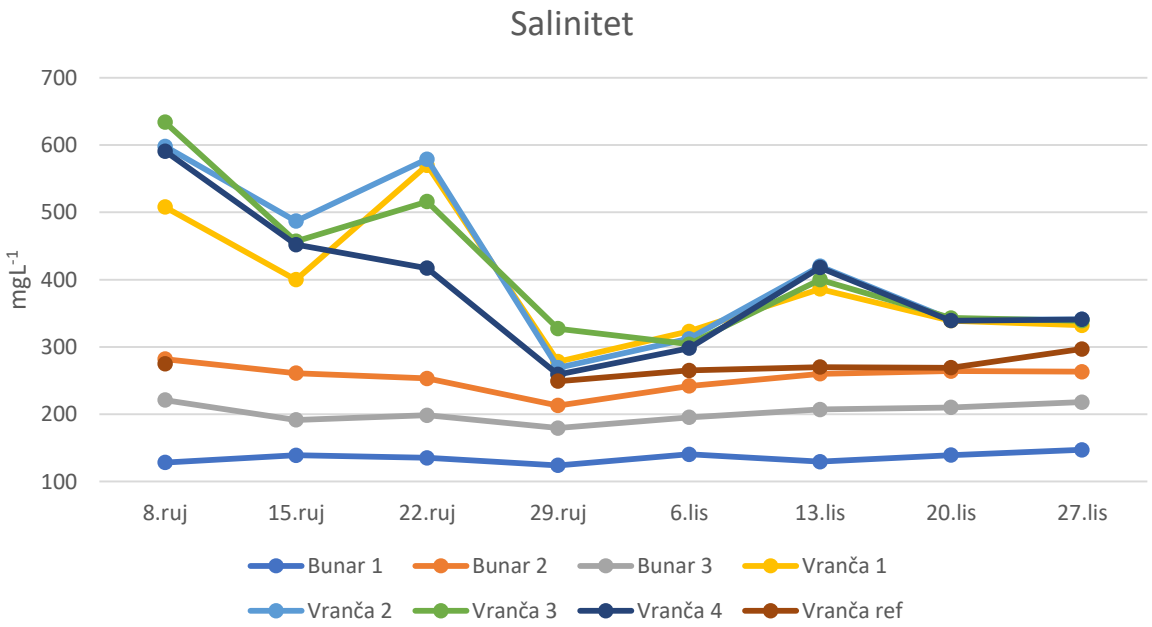
Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (7, N = 61) = 45,54, p = 0,0000) pokazuju statistički značajne razlike u vrijednostima ukupno otopljenih tvari između pojedinih postaja

uzorkovanja (Slika 24). Tako bunari B1 (168 ± 10 mg L^{-1}) i B3 (247 ± 14 mg L^{-1}) imaju statistički značajno manje vrijednosti ukupno otopljenih tvari u odnosu na postaje V1 (473 ± 125 mg L^{-1}), V2 (508 ± 147 mg L^{-1}), V3 (486 ± 162 mg L^{-1}) i V4 (471 ± 124 mg L^{-1}).

5.1.7. Salinitet

Vrijednosti saliniteta niže su na referentnoj postaji i bunarskoj vodi (124 – 297 mg L^{-1}), odnosno više u vodi potoka (259 – 634 mg L^{-1}) (Slika 25).

Friedmanovom analizom varijance dokazane su statistički značajne vremenske razlike u vrijednostima saliniteta na pojedinim postajama (χ^2 (N = 7, df = 7) = 26,29, p = 0,0005) (Slika 25). 29. rujna su izmjerene u prosjeku najniže vrijednosti saliniteta (237 ± 63 mg L^{-1}), uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 22. rujna su izmjerene u prosjeku najviše vrijednosti saliniteta (412 ± 182 mg L^{-1}). Test multiple usporedbe, pokazao je kako se datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno ne razlikuju s obzirom na vrijednosti saliniteta. Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,54), ukazuje da vrijednosti saliniteta tijekom razdoblja istraživanja nemaju potpuno, ali teže istovjetnom trendu pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slika 25).



Slika 25. Vrijednosti saliniteta na istraživanim postajama u rujnu i listopadu 2019.

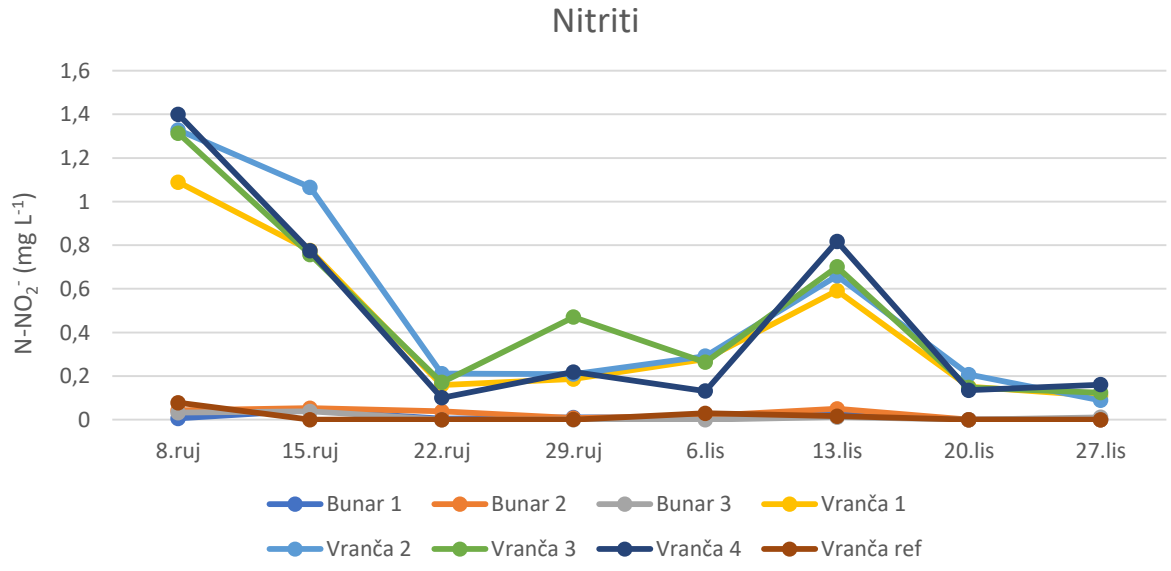
Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (7, N= 61) =48,52, p =,0000) pokazuju statistički značajne razlike u vrijednostima saliniteta između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 25). Dokazano je da bunari B1 (135 ± 8 mg L^{-1}) i B3 (203 ± 15 mg L^{-1}) imaju statistički značajno manje

vrijednosti saliniteta u odnosu na postaje V1 (392 ± 100 mg L^{-1}), V2 (418 ± 20 mg L^{-1}), V3 (415 ± 114 mg L^{-1}) i V4 (389 ± 104 mg L^{-1}).

5.1.8. Nitriti

Izmjerene vrijednosti pokazuju niske vrijednosti nitrita ili vrijednosti ispod razine detekcije u bunarskoj vodi i na referentnoj postaji (0.00 – 0.05 mg L^{-1}), odnosno nešto više vrijednosti nitrita u vodi potoka (0.08 – 1.40 mg L^{-1}) (Slika 26).

Friedmanovom analizom varijance dokazane su značajne razlike u koncentraciji nitrita na pojedinim postajama (χ^2 (N = 8, df = 7) = 39,46, p < 0,0001) (Slika 26). 27. listopada je izmjerena u prosjeku najniža koncentracija nitrita (0,0618 ± 0,0662 mg L^{-1}, uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 8. rujna je izmjerena u prosjeku deset puta viša koncentracija nitrita (0,661 ± 0,671 mg L^{-1}). Međutim, test multiple usporedbe, uslijed velikih razlika među pojedinim postajama, nije uspio konvergirati rješenje koje bi ukazalo koji su se točno datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno razlikovali s obzirom na koncentraciju nitrita. Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,70), potvrđuje usklađenost koncentracije nitrita između pojedinih postaja, odnosno ukazuje da koncentracije nitrita tijekom razdoblja istraživanja imaju istovjetni trend tijekom razdoblja istraživanja na postajama Bunar 1, 2 i 3 te na svim postajama na potoku Vranča (Slika 26).



Slika 26. Koncentracije nitrita na istraživanim postajama u rujnu i listopadu 2019.

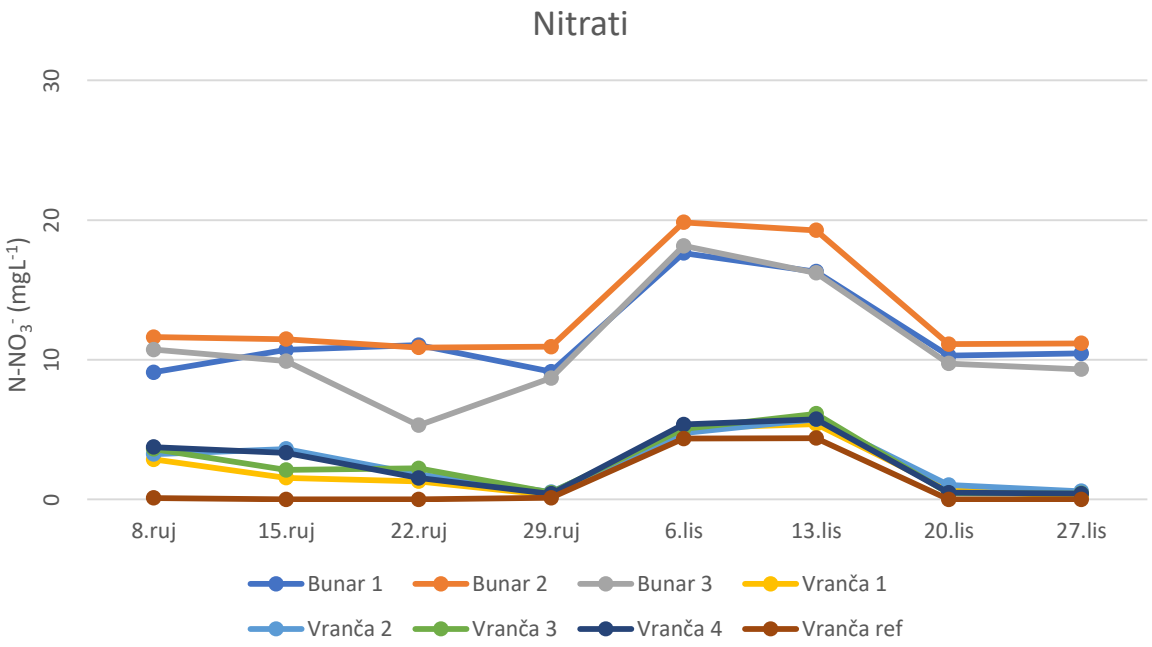
Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (7, N = 63) = 47,57, p = 0,0000) pokazuju statistički značajne razlike u koncentraciji nitrita između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 26). Tako V_{ref} (0,0155 ± 0,0273 mg L^{-1}), B1 (0,0124 ± 0,0147 mg L^{-1}) i B3 (0,0117 ± 0,0155 mg L^{-1})

imaju statistički značajno manje vrijednosti koncentracija nitrita u odnosu na postaje V1 (0,4176 ± 0,3615 mg L^{-1}), V2 (0,5076 ± 0,4625 mg L^{-1}), V3 (0,4935 ± 0,4139 mg L^{-1}) i V4 (0,4673 ± 0,4782 mg L^{-1}).

5.1.9. Nitrati

Vrijednosti nitrata između bunarske vode i svih točaka na potoku Vranča se jasno razlikuju. Više vrijednosti su u bunarskoj vodi (5,31 – 19,83 mg L^{-1}), odnosno niže u vodi potoka (0,10 – 6,14 mg L^{-1}) (Slika 27).

Friedmanovom analizom varijance dokazane su značajne vremenske razlike u koncentraciji nitrata na pojedinim postajama (χ^2 (N = 8, df = 7) = 41,68, $p < 0,0001$) (Slika 27). 29. rujna je izmjerena u prosjeku najniža koncentracija nitrata (3,8250 ± 4,8161 mg L^{-1}, uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 6. listopada je izmjerena u prosjeku viša koncentracija nitrata (10,0294 ± 7,0778 mg L^{-1}). Međutim, test multiple usporedbe, koji je uslijedio kao alternativna neparametrijska *post-hoc* metoda, uslijed velikih razlika među pojedinim postajama, nije uspio konvergirati rješenje koje bi ukazalo koji su se točno datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno razlikovali s obzirom na koncentraciju nitrata. Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije ($\tau = 0,74$), potvrđuje usklađenost koncentracije nitrata između pojedinih postaja, odnosno ukazuje da koncentracije nitrata tijekom razdoblja istraživanja imaju istovjetni trend pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na postajama Bunar i na postajam potok Vranča (Slika 27).

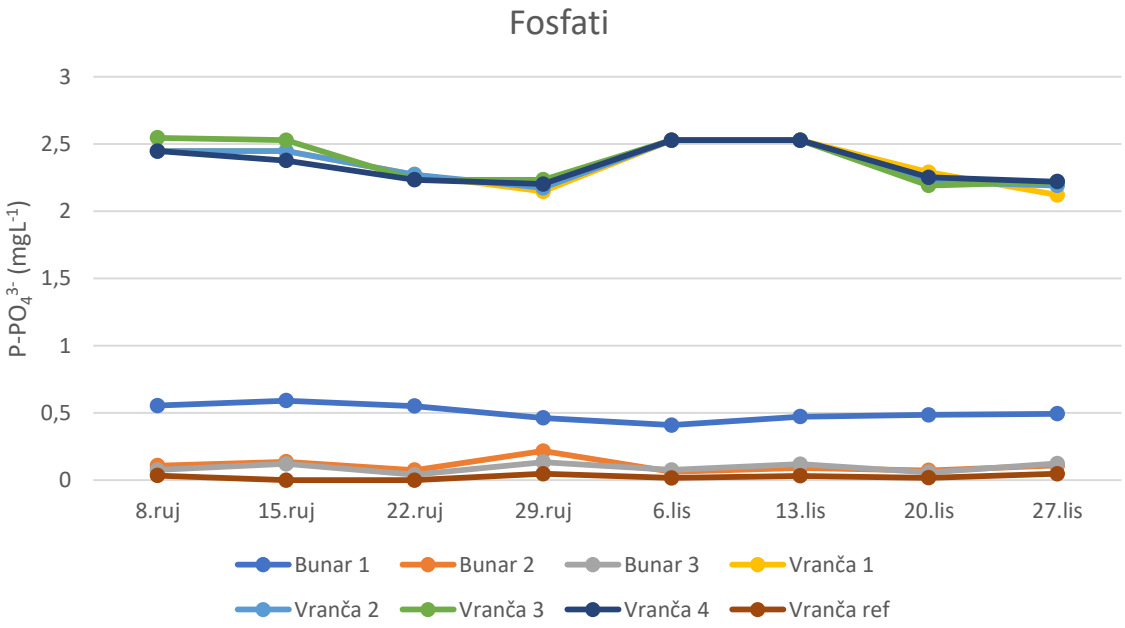


Slika 27. Koncentracije nitrata na istraživanim postajama u rujnu i listopadu 2019.

Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (7, N = 63) = 46,18, p = 0,0000) pokazuju statistički značajne razlike u koncentraciji nitrata između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 27). Tako B1 (11,8331 ± 3,2644 mg L^{-1}), B2 (13,2846 ± 3,8746 mg L^{-1}) i B3 (11,0029 ± 4,1711 mg L^{-1}) imaju statistički značajno veće vrijednosti koncentracija nitrata u odnosu na postaje V_{ref} (1,1206 ± 2,0101 mg L^{-1}), V1 (2,1787 ± 2,0747 mg L^{-1}), V2 (2,6603 ± 1,9765 mg L^{-1}), V3 (2,5625 ± 2,1957 mg L^{-1}) i V4 (2,6294± 2,2228 mg L^{-1}).

5.1.10. Ortofosfati

Rezultati analize ortofosfata prikazuju vrlo jasnu podjelu između bunarske vode i vode referentne postaje od vode ostalih točaka na potoku Vranča. Koncentracija fosfata u bunarskoj vodi i referentnoj postaji uzorkovanja je niža (0,01 – 0,59 mg L^{-1}) u odnosu na ostale točke na potoku (2,12 – 2,55 mg L^{-1}) (Slika 28).



Slika 28. Koncentracije fosfata na istraživanim postajama u rujnu i listopadu 2019.

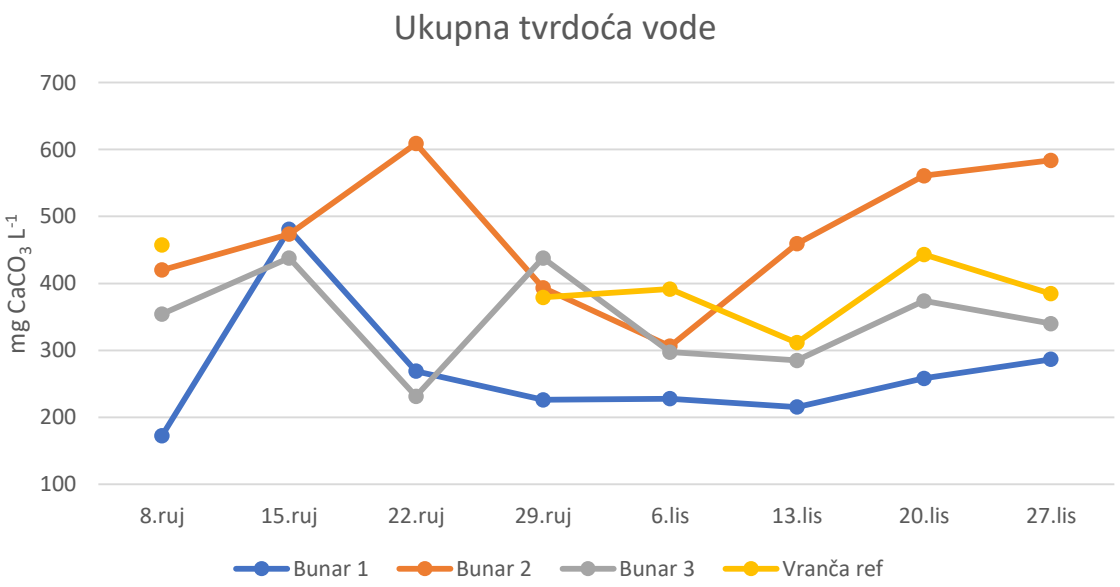
Friedmanovom analizom varijance nisu dokazane značajne razlike u koncentraciji fosfata na pojedinim postajama prema vremenu uzorkovanja(χ^2 (N = 8, df = 7) = 11,90, p < 0,10390) (Slika 28). 27. listopada je izmjerena u prosjeku najniža koncentracija fosfata (1,1907 ± 1,0746 mg L^{-1}, uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 13. listopada je izmjerena u prosjeku najviša koncentracija fosfata (1,3531 ± 1,2629 mg L^{-1}), no nisu statistički značajno niže/više od ostalih datuma. Dakle, srednje mjesečne koncentracije fosfata vode bile su stabilne tijekom razdoblja istraživanja. Test multiple usporedbe, pokazao je kako se datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno ne razlikuju s obzirom na koncentraciju fosfata.

Relativno niska vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,21), ukazuje da koncentracije fosfata tijekom razdoblja istraživanja nemaju baš potpuno usklađen trend pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slika 28).

Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (7, N = 63) = 53,00, p = 0,0000) pokazuju statistički značajne razlike u koncentraciji fosfata između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 28). Tako V_{ref} (0,0244 ± 0,0190 mg L^{-1}), B2 (0,1090 ± 0,0497 mg L^{-1}) i B3 (0,0936 ± 0,0352 mg L^{-1}) imaju statistički značajno manje vrijednosti koncentracija fosfata u odnosu na postaje V1 (2,3475 ± 0,1629 mg L^{-1}), V2 (2,3508 ± 0,1521 mg L^{-1}), V3 (2,3762 ± 0,1678 mg L^{-1}) i V4 (2,3485 ± 0,1391 mg L^{-1}).

5.1.11. Ukupna tvrdoća vode

Ukupna tvrdoća vode određivala se samo za referentnu postaju te vodu iz bunara okolnih kućanstava jer se zbog same boje uzoraka vode, ostalih postaja na potoku, nije vidjela promjena indikatorske boje. Tvrdoća vode se kreće u rasponu od 172,66 do 608,76 mg $CaCO_3$ L^{-1}) (Slika 29).



Slika 29. Vrijednosti ukupne tvrdoće bunarske vode i referentne postaje u rujnu i listopadu 2019.

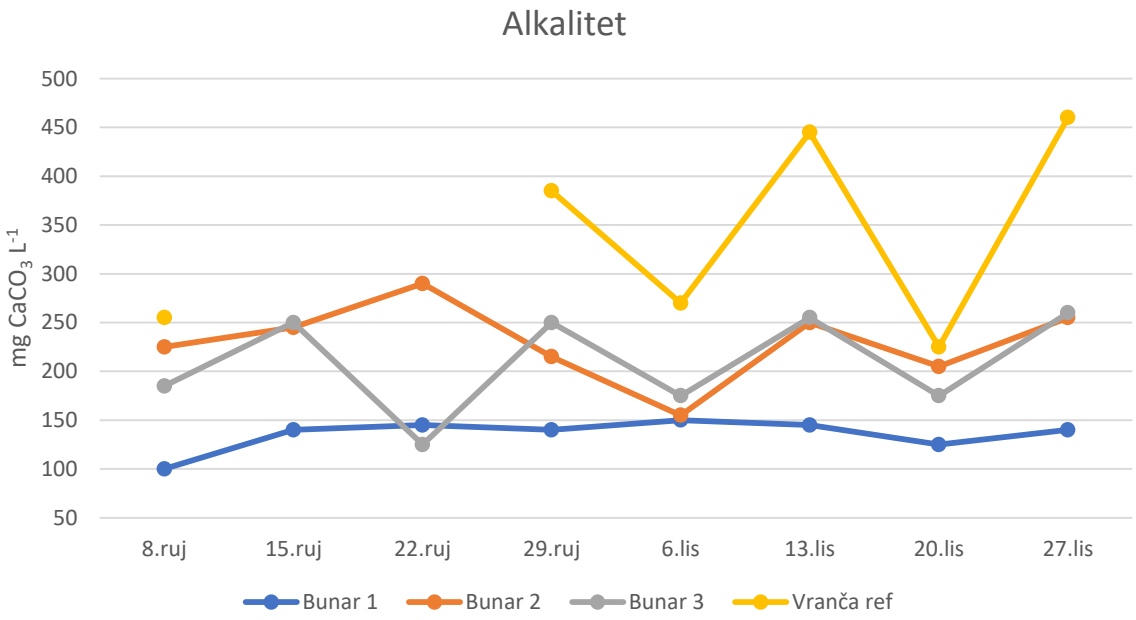
Friedmanovom analizom varijance nisu dokazane značajne vremenske razlike vrijednosti ukupne tvrdoće vode na pojedinim postajama (χ^2 (N = 3, df = 7) = 9,23, p = 0,2365) (Slika 29). 22. rujna je izmjerena u prosjeku najniža vrijednost ukupne tvrdoće vode (138,62 ± 221,25 mg $CaCO_3$ L^{-1}, uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 8. rujna je izmjerena u prosjeku najviša vrijednost ukupne tvrdoće vode (351,11 ± 126,39 mg $CaCO_3$ L^{-1}), no nisu

statistički značajno niže/više od ostalih datuma. Test multiple usporedbe, pokazao je kako se datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno ne razlikuju s obzirom na vrijednosti ukupne tvrdoće vode. Relativno niska vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,21), ukazuje da vrijednosti ukupne tvrdoće vode tijekom razdoblja istraživanja nemaju baš potpuno usklađen trend pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slika 29).

Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (3, N = 31) = 11,79, p = 0,0081) pokazuju statistički značajne razlike u vrijednostima ukupne tvrdoće vode između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 29). Tako bunar B1 (267,00 ± 93,25 mg $CaCO_3$ L^{-1}) ima statistički značajno manju vrijednost ukupne tvrdoće vode u odnosu na postaju B2 (475,71 ± 103,86 mg $CaCO_3$ L^{-1}).

5.1.12. Alkalitet (m-alkalitet)

Vrijednosti vode na promjene pH vrijednosti, tj. alkalitet, kretale su se od 100 – 460 mg $CaCO_3$ L^{-1}. Vrijednosti su bile nešto više na referentnoj postaji. Alkalitet se određivao za referentnu postaju te vodu iz bunara jer se zbog same boje uzoraka vode, ostalih postaja na potoku, nije vidjela promjena indikatorske boje (Slike 30).



Slika 30. Vrijednosti alkaliteta bunarske vode i referentne postaje u rujnu i listopadu 2019.

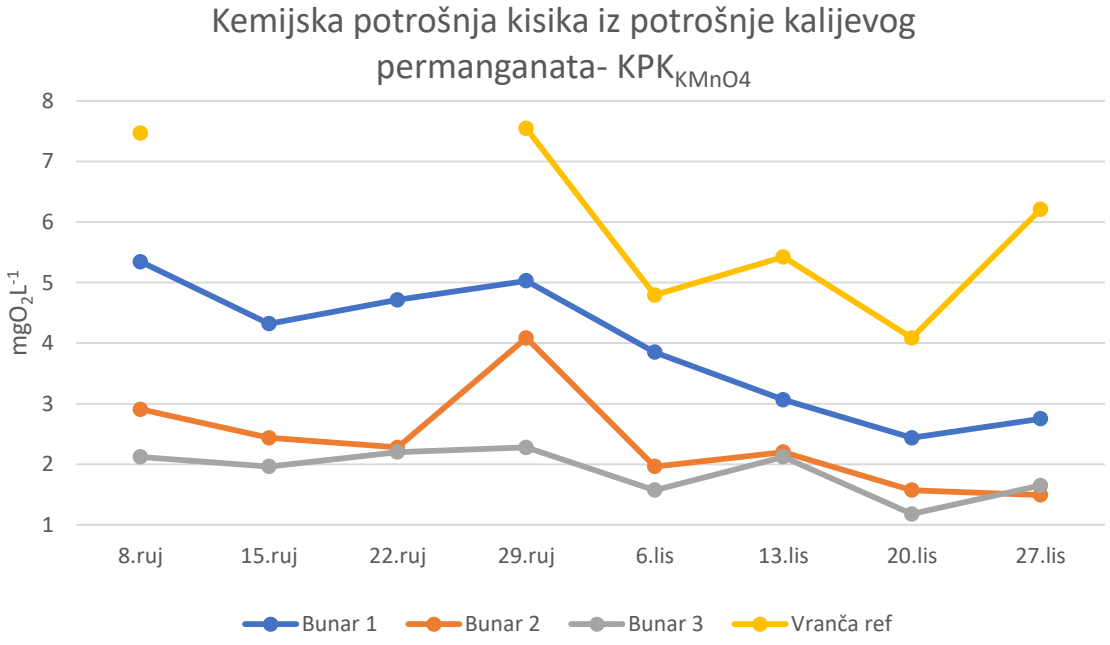
Friedmanovom analizom varijance nisu dokazane značajne vremenske razlike vrijednosti alkaliteta vode na pojedinim postajama (χ^2 (N = 3, df = 7) = 8,31, p = 0,3057) (Slika 30). 22. rujna je izmjerena u prosjeku najniža vrijednost alkaliteta vode (70,00 ± 107,94 mg $CaCO_3$ L^{-1}, uzevši u obzir sve istraživane postaje), a 8. rujna je izmjerena u prosjeku najviša vrijednost

alkaliteta vode (191,25 ± 67,25 mg $CaCO_3$ L^{-1}), no nisu statistički značajno niže/više od ostalih datuma. Test multiple usporedbe, pokazao je kako se datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno ne razlikuju s obzirom na vrijednosti alkaliteta vode. Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,40), ukazuje da vrijednosti alkaliteta vode tijekom razdoblja teže istovjetnom trendu pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slike 30).

Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (3, N = 31) = 10,67, p = 0,0136) pokazuju statistički značajne razlike u vrijednostima alkaliteta vode između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 30). Tako bunar B1 (135,63 ± 16,13 mg $CaCO_3$ L^{-1}) ima statistički značajno manju vrijednost alkaliteta vode u odnosu na postaje B2 (230,00 ± 40,27 mg $CaCO_3$ L^{-1}) i V_{ref} (255,00 ± 179,72 mg $CaCO_3$ L^{-1}).

5.1.13. Kemijska potrošnja kisika

Analizirana je i kemijska potrošnja kisika (KPK) u vodi kao pokazatelj količine otopljene organske tvari. Izmjerene vrijednosti KPK bile su u rasponu od 1,18 do 7,54 mg O_2 L^{-1}. U bunarskoj vodi bila je izmjerena najniža količina organske tvari, na referentnoj postaji nešto više, no najviše organske tvari je bilo u uzorcima ostalih postaja na potoku. Preliminarnom analizom, utvrđeno je kako uzorci vode potoka na točkama V1, V2, V3 i V4 za kemijsku potrošnju kisika troše više od cijele birete, dakle više od 50 mL $KMnO_4$, stoga su se analize provodile samo na uzorcima bunarske vode i referentne postaje V_{ref} (Slika 31).



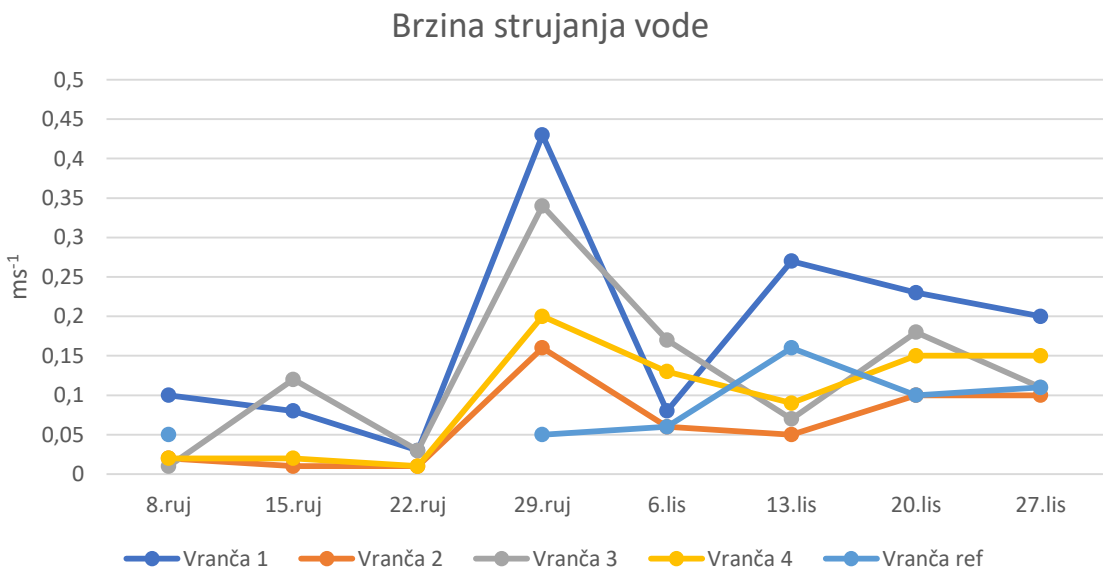
Slika 31. Vrijednosti kemijske potrošnje kisika – KPK_{KMnO4} bunarske vode i referentne postaje u rujnu i listopadu 2019.

Friedmanovom analizom varijance dokazane su značajne vremenske razlike u vrijednostima kemijske potrošnje kisika na pojedinim postajama (χ^2 (N = 8, df = 7) = 41,68, p < 0,0001) (Slika 31). 15. rujna je izmjerena u prosjeku najniža vrijednost kemijske potrošnje kisika (1,0902 ± 1,6457 mg O_2 L^{-1}, uzevši u obzir istraživane postaje), a 8. rujna je izmjerena u prosjeku najviša vrijednost kemijske potrošnje kisika (4,4590 ± 2,4281 mg O_2 L^{-1}). Međutim, test multiple usporedbe, nije uspio konvergirati rješenje koje bi ukazalo koji su se točno datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno razlikovali s obzirom na vrijednostima kemijske potrošnje kisika. Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,86), potvrđuje veliku usklađenost vrijednosti kemijske potrošnje kisika između pojedinih postaja, odnosno ukazuje da vrijednosti kemijske potrošnje kisika tijekom razdoblja istraživanja imaju istovjetni trend pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slika 31).

Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (3, N = 31) = 11,36, p = 0,0099) pokazuju statistički značajne razlike u vrijednostima kemijske potrošnje kisika između pojedinih postaja uzorkovanja (Slika 31). Tako bunar B3 (1,8858 ± 0,3826 mg O_2 L^{-1}) ima statistički značajno manju vrijednost kemijske potrošnje kisika u odnosu na postaju B1 (3,9385 ± 1,0923 mg O_2 L^{-1}).

5.1.14. Brzina strujanja vode

Brzina strujanja vode mjerena je na svim postajama duž istraživanog područja potoka Vranča. Najniža brzina strujanja vode iznosila je 0,01 ms^{-1}, a najviša 0,43 ms^{-1} (Slika 32).



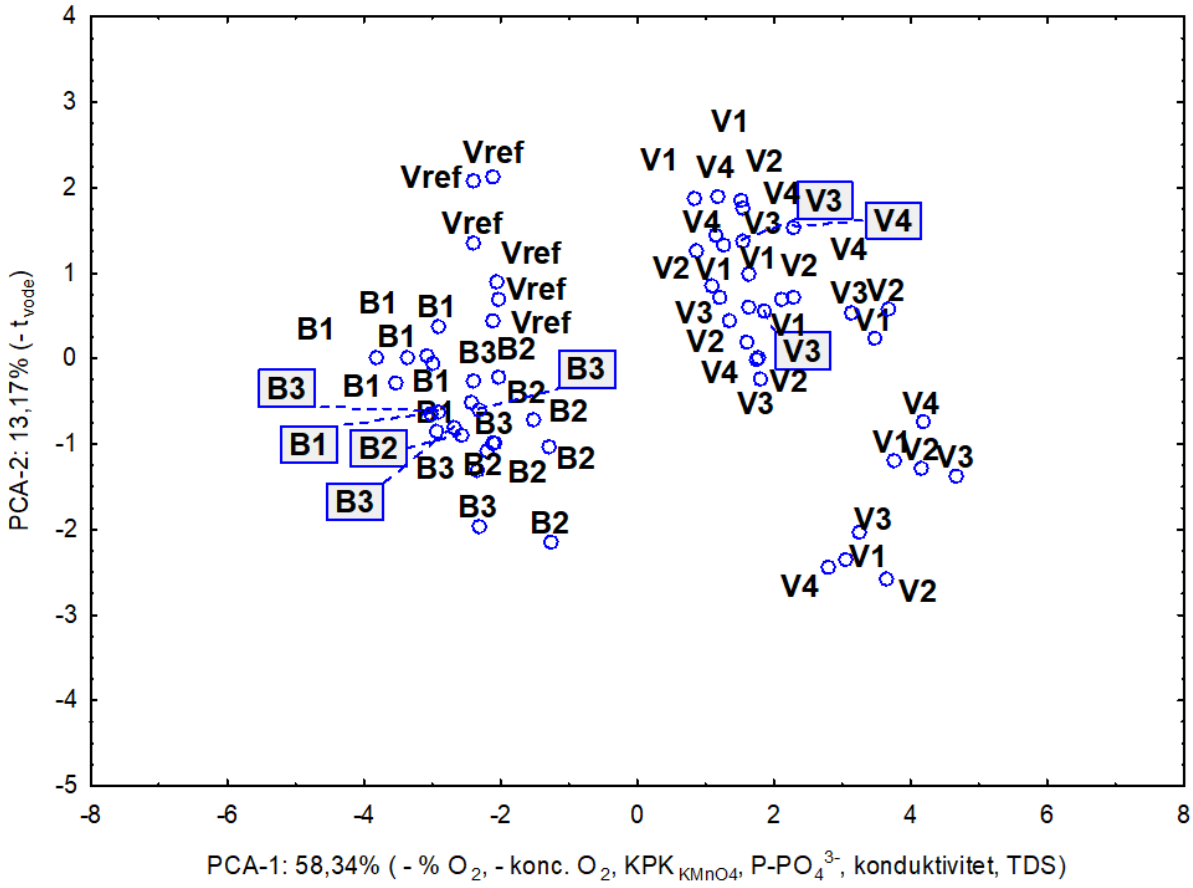
Slika 32. Brzina strujanja vode na istraživanim postajama potoka Vranča u rujnu i listopadu 2019.

Friedmanovom analizom varijance dokazane su statistički značajne vremenske razlike brzine strujanja vode potoka na pojedinim postajama (χ^2 (N = 4, df = 7) = 22,46, p = 0,0021) (Slika 32). Test multiple usporedbe, koji je uslijedio kao alternativna neparametrijska *post-hoc* metoda, pokazao je da se datumi uzorkovanja međusobno statistički značajno razlikuju obzirom na brzine strujanja vode. Potvrdio je tako da 29. rujan ima značajno veću brzina strujanja vode (0,24 ± 0,15 m s^{-1}) od 22. rujna (0,02 ± 0,01 m s^{-1}). Vrijednost Kendallovog koeficijenta korelacije (τ = 0,80) potvrđuje usklađenost brzine strujanja vode između pojedinih postaja, odnosno ukazuje da brzina strujanja vode tijekom razdoblja istraživanja ima istovjetni trend pada/rasta tijekom razdoblja istraživanja na pojedinim postajama (Slika 32).

Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (4, N = 38) = 5,45, p = 0,2444) pokazuju da nema statistički značajnih razlika brzina strujanja vode među pojedinim postajama potoka Vranča tijekom razdoblja istraživanja (Slika 32).

5.1.15. Rezultati PCA analize

Rezultati mjerenih fizikalno-kemijskih čimbenika prikazani su analizom glavnih komponenti - multivarijatnom statističkom tehnikom (PCA, engl. *Principal Components Analysis*) (Slika 33).

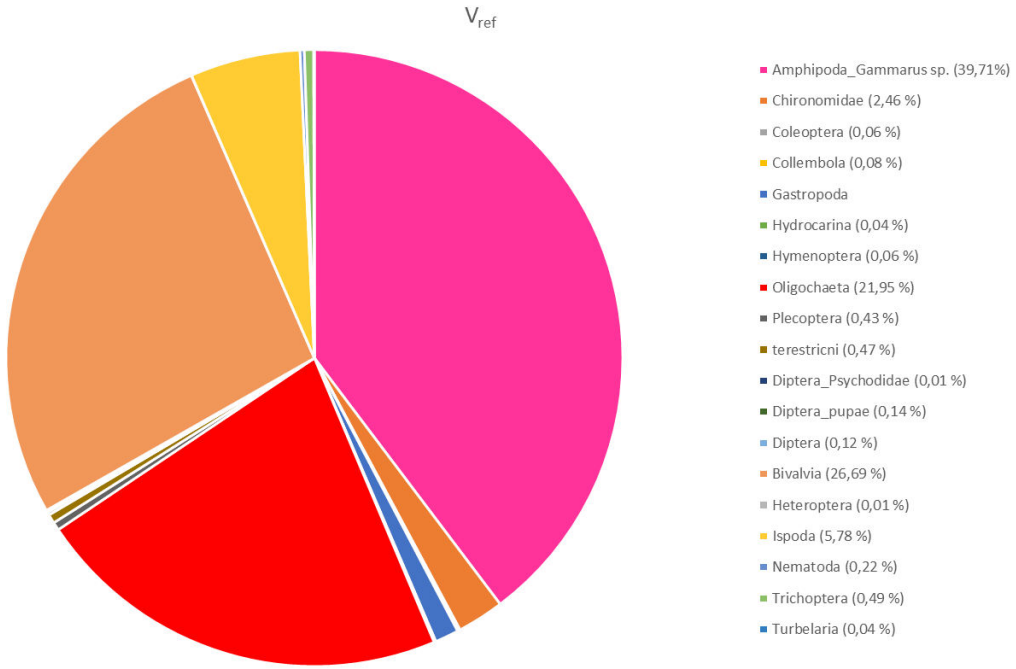


Slika 33. PCA-analiza fizikalno-kemijskih čimbenika na istraživačkim postajama. U zagradama su poredani najutjecajniji čimbenici (R > 0,90 na PCA-1 i R > 0,80 na PCA-2).

Prve dvije PCA-komponente (PCA-1 I PCA-2) objašnjavaju 71,51% ukupne varijabilnosti podataka (mjerenih fizikalno-kemijskih parametara) tijekom razdoblja istraživanja (Slika 33). PCA-1 najviše korelira sa zasićenjem kisikom (R = - 0,95), koncentracijom otopljenog kisika u vodi (R = - 0,94), KPK_{KMnO4} (R = 0,93), $P\text{-}PO_4^{3-}$ (R = 0,92), konduktivitetom (R = 0,91), TDS (R = 0,90), dok PCA-2 ima najveću korelaciju s temperaturom vode (R = -0,89). Prema PCA dvodimenzionalnom prikazu, referentna postaja (V_{ref}) i bunari (B1, B2, B3) grupirali su se duž PCA-1 u području višeg zasićenja kisikom, veće koncentracije kisika, ali nižih vrijednosti KPK, $P\text{-}PO_4^{3-}$, konduktiviteta i TDS u odnosu na postaje V1, V2, V3, V4, koje su smještene duž potoka u zoni utjecaja naseljenog poljoprivrednog mjesta. Duž PCA-2 se opaža izdvajanje postaje Vref u odnosu na druge postaje u područje niže temperature vode.

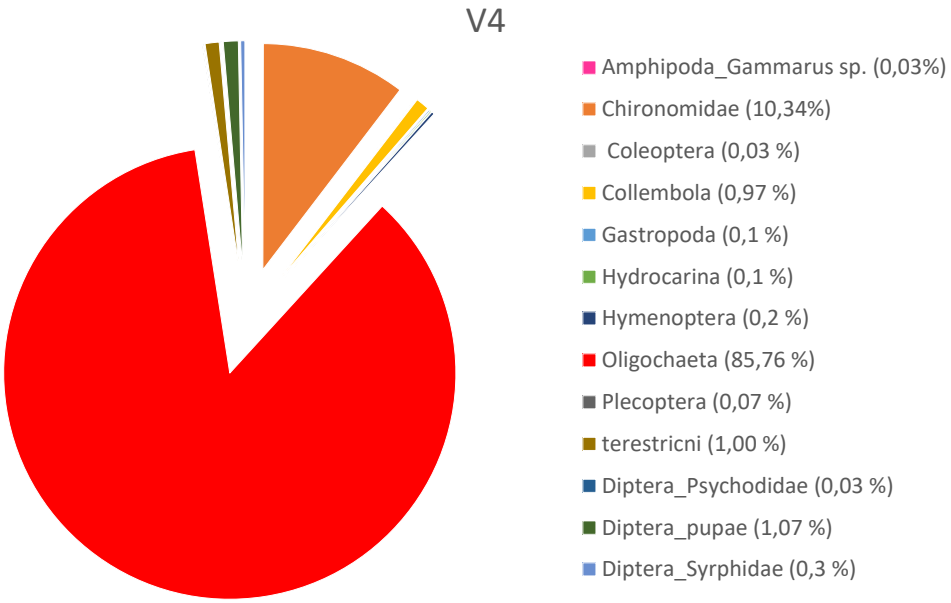
5.2. Rezultati uzorkovanja makrozoobentosa

Na referentnoj postaji uzorkovanjem je utvrđeno 19 svojti svojti makrozoobentosa. Najveći udio imaju amfipodni rakovi (Amphipoda *Gammarus* sp.) s udjelom od 39,71 %, zatim slijede svojte: Bivalvia (26,69 %), Oligochaeta (21,95 %), Isopoda (5,78 %). Ostale svojte imaju udjele manje od 1 % (Slika 34).



Slika 34. Postotni udio pojedinih svojti makrozoobentosa referentne postaje (Vref) u ukupnom broju jedinki za cijelo razdoblje istraživanja.

Na drugoj postaji (V4) uzorkovanjem je utvrđeno 13 svojti makrozoobentosa. Uočava se dominacija svojte Oligochaeta (85,76 %), zatim slijedi svojta Chironomidae (10,34%), Diptera_pupae (1,07 %) i terestrični (1,00 %). Ostale svojte imaju udjele manje od 1 % (Slika 35).



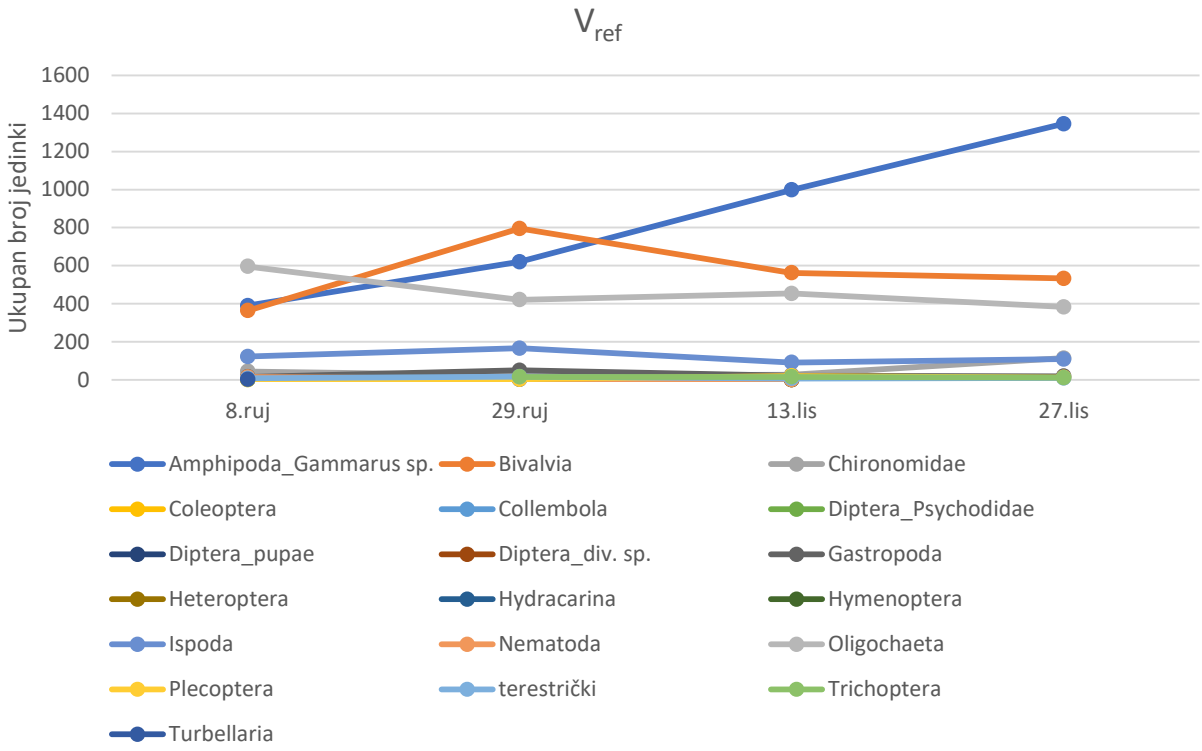
Slika 35. Postotni udio pojedinih svojti makrozoobentosa krajnje nizvodne postaje na potoku Vranča (V4) u ukupnom broju jedinki za cijelo razdoblje istraživanja.

U svim sakupljenim uzorcima (N = 8) pronađena je ukupno 21 svojta makrozoobentosa.

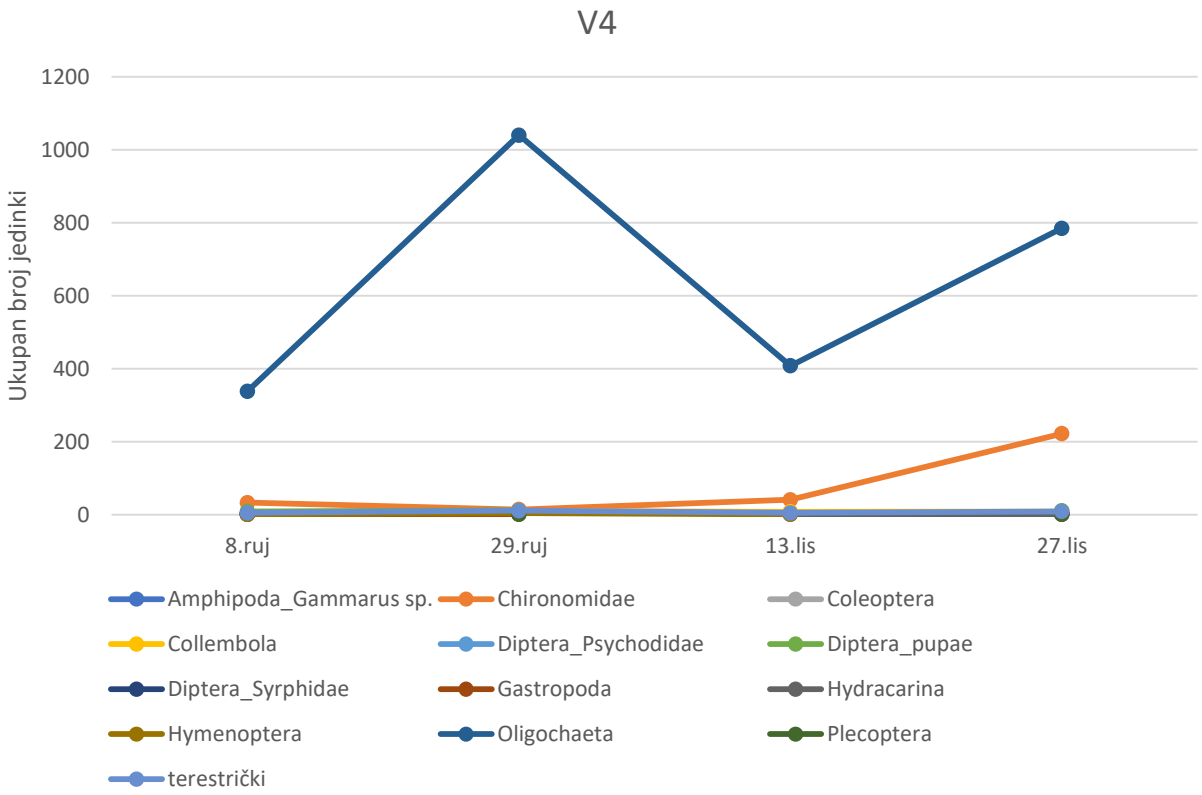
Rezultati Kruskal-Wallis testa (H (3, N = 86) = 3,0463, p = 0,3845) nisu pokazali statistički značajne razlike zastupljenosti pojedinih taksonomskih skupina makrozoobentosa po datumima uzorkovanja (Slika 34 i 35). Tako je 27. listopada u uzorcima utvrđen u prosjeku najveći ukupni broj jedinki makrozoobentosa (188 ± 354), a 8. rujna u prosjeku najmanja brojnost jedinki makrozoobentosa (79 ± 160), no nisu utvrđene statistički značajne vremenske razlike.

Na temelju rezultata Mann-Whitney U testa (U = 581, n_{Vref} = 52, n_{V4} = 34, $p < 0.05$) dokazano je da postoje statistički značajne razlike u brojnosti organizama makrozoobentosa između postaja V_{ref} i V4 tijekom razdoblja istraživanja. Na postaji V4 (83 ± 226) utvrđen je značajno manji broj jedinki makrozoobentosa u odnosu na postaju V_{ref} (162 ± 291).

Tijekom rujna (111 ± 233) utvrđen je u prosjeku manji ukupni broj jedinki makrozoobentosa u odnosu na listopad (152 ± 303), međutim Mann-Whitney U testom (U = 851,5, n_{rujan} = 47, $n_{listopad}$ = 39, p > 0,05) nisu utvrđene statistički značajne razlike između mjeseci (rujna i listopada) s obzirom na ukupan broj jedinki makrozoobentosa (Slika 36 i 37).



Slika 36. Brojnost jedinki pojedinih svojti makrozoobentosa na referentnoj postaji (V_{ref}) za vrijeme istraživanja



Slika 37. Brojnost jedinki pojedinih svojti makrozoobentosa krajnje nizvodne postaje na potoku Vranča (V4) za vrijeme istraživanja

5.3. Rezultati mikrobiološke analize

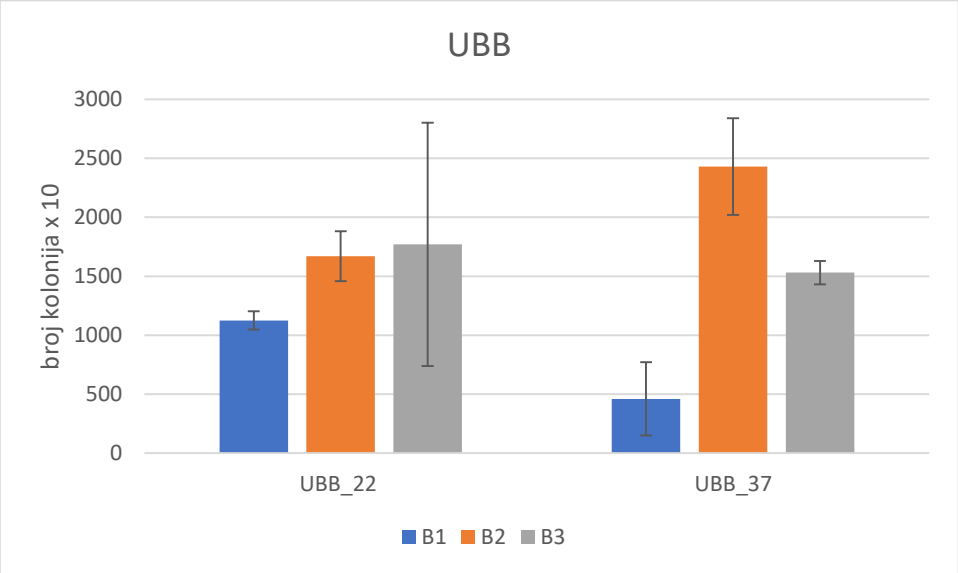
Tablica 1 prikazuje rezultate mikrobiološke analize vode iz bunara okolnih kućanstava, odnosno rezultate prebrojavanja kolonija bakterija (ukupnih koliforma, enterokoka, bakterija vrste *Escherichia coli* i roda *Pseudomonas*).

Tablica 1. Prikaz rezultata prebrojavanja kolonija bakterija nakon inkubacije

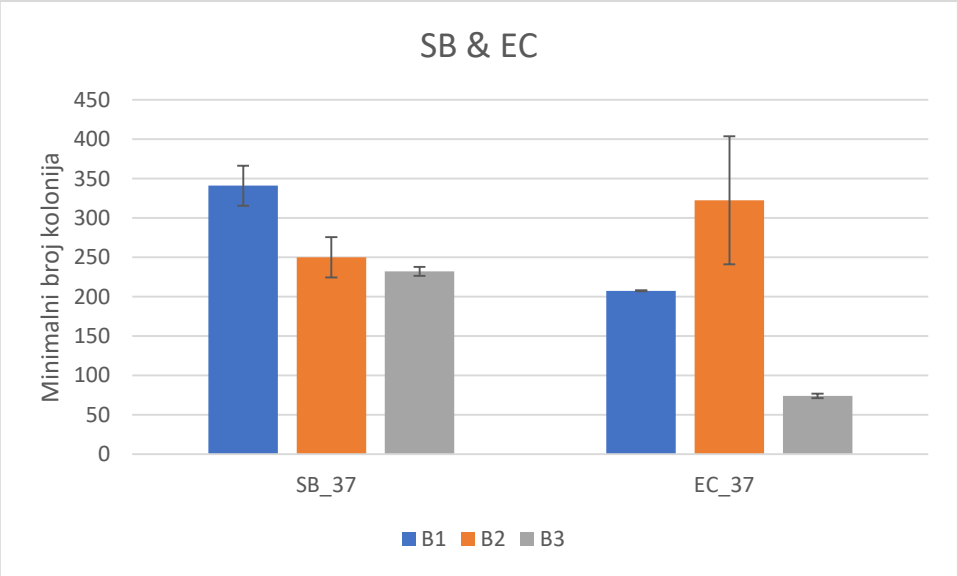
Uzorak	SB	EC	UBB (broj kolonija x 10)		P
	37 °C	37 °C	22 °C	37 °C	37 °C
B1-I	>323	>207	1070	240	jako fluorescira
B1-II	>359	>208	1180	680	jako fluorescira
B2-I	>268	>265	1520	2140	jako fluorescira
B2-II	>232	>380	1820	2720	jako fluorescira
B3-I	>228	>76	1040	1600	jako fluorescira
B3-II	>236	>72	2500	1460	jako fluorescira
	u 100 mL	u 100 mL	u 1 mL	u 1 mL	u 100 mL

Neparametrijskom statističkom metodom, Kruskal-Wallis testom, utvrđeno je kako nema statistički značajnih razlika između uzorkovanih bunara s obzirom na mikrobiološke parametre koji su analizirani (ukupni koliformi, enterokoki, bakterije vrste *Escherichia coli* i roda *Pseudomonas*) (Slika 38 i 39).

U uzorcima vode s postaje B3 (232 ± 5,7), utvrđen je u prosjeku najmanji, a u vodi s bunara B1 (341 ± 25,5) u prosjeku najveći broj kolonija fekalnih enterokoka, no te vrijednosti se nisu statistički značajno razlikovale (H (2, N = 6) = 3,71, p = 0,1561) (Slika 38 i 39). Također, Kruskal-Wallis test (H (2, N = 6) = 4,57, p = 0,1017) je pokazao kako nema statistički značajne razlike u broju kolonija bakterija vrste *Escherichia coli* između tri uzorkovana bunara, premda je na postaji B3 zabilježen u prosjeku najmanji broj kolonija bakterija te vrste (74 ± 2,8), a na bunaru B2 gotovo peterostruko više (323 ± 81,3) (Slika 38 i 39). Nadalje, na temelju rezultata Kruskal-Wallis testa (H (2, N = 6) = 1,14, p = 0,5647), nisu utvrđene statistički značajne razlike između uzorkovanih bunara s obzirom na ukupni broj kolonija koliforma pri 22 °C, kojih je na postaji B1 zabilježeno najmanje (1125 ± 77,8), a na B3 najviše (1770 ± 1032,4). Također, istim testom potvrđeno je da nema statistički značajne razlike između uzorkovanih bunara s obzirom na ukupnih broj kolonija koliforma pri 37 °C. Na postaji B1 utvrđen je u prosjeku najmanji (460 ± 311,1), a na bunaru B2 u prosjeku najveći broj kolonija koliforma pri 37 °C (2430 ± 410,122) (Slika 38 i 39).



Slika 38. Ukupni broj koliforma (srednja vrijednost ± SD) razvijen pri 22 °C i 37 °C u uzorcima vode s bunara B1, B2, B3



Slika 39. Broj kolonija fekalnih enterokoka (SB) i bakterija vrste *Escherichia coli* (EC) (srednja vrijednost ± SD) u uzorcima vode s bunara B1, B2, B3

6. RASPRAVA

6.1. Fizikalno- kemijska svojstva vode

Tijekom istraživanja, prosječna temperatura vode u rujnu bila je 18,6 ± 3,7 °C, a u listopadu je iznosila je 15,6 ± 2,8 °C. Temperatura vode na postajama potoka (V1, V2, V3, V4) u zoni naseljenog, poljoprivredno aktivnog mjesta, je viša od temperature bunarske vode i referentne postaje, što se može pripisati ispuštanjima viškova stajskog gnoja i gnojnice te otpadnih voda okolnih kućanstava u potok. Naime, uslijed procesa biorazgradnje temperatura otpadnih voda je viša od temperature vodovodne vode (11,6 – 20,5 °C), ubrzavaju se biološki procesi, troši se više kisika (Štrkalj, 2014). Količina otopljenog kisika obrnuto je proporcionalna temperaturi vode, godišnje oscilacije koncentracije kisika ovise o parcijalnom tlaku i temperaturi vode u pojedinom periodu godine, dok dnevne oscilacije ovise o dijelu dana pri čemu je ključan čimbenik temperatura vode jer topljivost kisika raste s opadanjem temperature vode (Kuveždić i sur., 2016). Moguće je da su tijekom listopada zbog toga zabilježene nešto veće koncentracije otopljenog kisika u vodi. Takav trend prati i zasićenost vode kisikom. Zasićenost vode kisikom ispod 80% ukazuje nam na povećanu potrošnju kisika, ukoliko se radi o sporim tekućicama, vrijednost kisika često pada ispod 50% (Matoničkin Kepčija, 2018).

pH je mjera kiselosti neke otopine, a određuje se prema koncentraciji vodikovih (H^+) iona u otopini. Vrijednosti pH svih istraživanih postaja bile su u prosjeku od 7,6 ± 0,3 do 8,2 ± 0,1. Prema tim vrijednostima, voda na svim postajama bila je blago lužnata. Većina jezera i tekućica ima pH između 6,5 do 8,5, a to su optimalni uvjeti za život većine biljnih i životinjskih vrsta. Prirodne vode sa nižim pH vezane su za područja s određenom podlogom (npr. sulfidi), dok su vode na podlogama od vapnenca prirodno bazične. pH utječe na većinu kemijskih procesa u vodi te određuje strukturu životnih zajednica (Matoničkin Kepčija, 2018).

Konduktivitet je indirektna mjera za ukupnu količinu otopljenih tvari u vodi. Određivanjem konduktiviteta u uzorku vode mjerimo sposobnost provođenja struje u našem uzorku. Prirodne vode imaju veću el. vodljivost ukoliko se nalaze na podlozi od topljivih stijena (npr. vapnenac), a sukladno tome nižu el. vodljivost imaju vode na granitnoj (slabo topivoj) podlozi. U sušnim područjima, evaporacija (isparavanje) vode može dovesti do visokih koncentracija otopljenih tvari u vodi tj. do visokog konduktiviteta. Voda za piće mora imati manje od 500 ppm (mg L^{-1}) ukupno otopljenih tvari ili elektrčnu vodljivost od 750 µS cm^{-1} (Matoničkin Kepčija, 2018). Na vrijednost konduktiviteta dodatno utječe i povišena temperatura vode, zbog koje ioni u vodi postaju pokretljiviji, čime se konduktivitet povisuje (Paul i Meyer, 2001). Gotovo sve postaje u ovom istraživanju prema prosječnim vrijednostima imale su manje od 750 µS cm^{-1}, dok su V2 i V3 imale nešto višu vrijednost. Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN, 2019) Vlade Republike Hrvatske, vrijednosti

konduktiviteta koje bi ukazale na prodor slane vode ili druge prodore (npr. onečišćivače) su vrijednosti iznad 2500 µS cm^{-1}. Stoga, vrijednosti konduktiviteta mjerene na postajama ovog istraživanja (minimalno izmjerena vrijednost je 234 µS cm^{-1} u vodi iz bunara B1, a maksimalno izmjerena vrijednost je 1241 µS cm^{-1} na postaji V3) ne ukazuju na prodor slane vode ili nekog drugog onečišćenja u podzemne vode. Međutim, premda su unutar dopuštenih granica, vrijednosti konduktiviteta ne mogu se uzeti kao jedini relevantni podaci za procjenu kvalitete vode za piće.

Ukupne otopljene tvari (TDS - eng. *Total Dissolved Solids*) su u vodi otopljene anorganske soli (glavninu čine kationi kalcija, magnezija, natrija i kalija, te anioni karbonata, hidrogenkarbonata, klorida, sulfata i nitrata). Ovaj parametar je blisko povezan s vrijednostima konduktiviteta, odnosno može se procijeniti iz vrijednosti konduktiviteta (i obrnuto). Otopljene tvari u vodi mogu utjecati njen okus. Voda koja sadrži manje od 500 mg L^{-1} otopljenih tvari zadovoljava kriterije za korištenje u kućanstvima, za navodnjavanje i u najvećem dijelu industrijskih procesa (Matoničkin Kepčija, 2018). Voda koja sadrži više od 1000 mg L^{-1} otopljenih tvari obično sadrži i otopljene minerale u koncentracijama koje joj daju osebujan okus (Mayer, 2004). Takva voda može se koristiti u kućanstvima, za navodnjavanje i industriji, no za procjenu kakvoće vode za piće, u obzir se moraju uzeti i ostali fizikalno-kemijski parametri.

Salinitet pokazuje količinu otopljenih soli u vodi. Obično se smatra da se vode koje imaju salinitet manji od 0,5 mg L^{-1} mogu koristiti za piće. Prosječne vrijednosti saliniteta ukazuju da voda sa svih istraživanih postaja nije pogodna za piće (Dadić, 2003).

Koncentracije otopljenih anorganskih soli (nitrita, nitrata i fosfata) često su povišene u potocima izloženim utjecaju kućanstava, industrije i poljoprivrednih djelatnosti (Paul i Meyer 2001; Walsh i sur. 2005; Kannel i sur. 2007; Harnsberger i O'Driscoll 2010; Newcomer Johnson i sur. 2016).

Koncentracije nitrita su veće na postajama duž potoka Vranča (V1, V2, V3 i V4) i ukazuju na djelomičnu razgradnju organskih tvari ili svježe zagađenje organskim tvarima, dok je na ostalim postajama (V_{ref}, B1, B2, B3) koncentracija nitrita u dozvoljenim granica za pitku vodu (APHA, 1985). Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN, 2019) Vlade Republike Hrvatske, maksimalno dozvoljena (granična) vrijednost koncentracije nitrita u podzemnim vodama je 0,5 mg $N\text{-}NO_2^-$ L^{-1}, a u površinskim vodama nastanjenim ribama dopušteno je ≤ 0,01 mg $N\text{-}NO_2^-$ L^{-1} (za vode sa salmonidnim ribama) i ≤ 0,03 mg $N\text{-}NO_2^-$ L^{-1} (za vode sa ciprinidnim ribama). Tijekom ovog istraživanja izmjerene vrijednosti koncentracija nitrita kretale su se od minimalnih 0,00 do maksimalnih 0,05 mg $N\text{-}NO_2^-$ L^{-1}u bunarima, a duž

potoka Vranča od minimalnih 0,089 mg $N\text{-}NO_2^-$ L^{-1} na postaji V2 do maksimalnih 1,40 mg $N\text{-}NO_2^-$ L^{-1} na postaji V4. Prema tome, bunarska voda pokazuje dobru kakvoću s obzirom na koncentracije nitrita, ali koncentracija nitrita u potočnoj vodi uglavnom prelazi dopuštene vrijednosti. To je vjerojatno i jedan od razloga zašto potok Vranča više nije pogodno stanište za ribe, koje su, prema navodima lokalnog stanovništva s kojima se stupilo u kontakt tijekom terenskog rada, prije 20-ak godina živjele u potoku. David i Gentry (2000) navode da su povišene razine dušika (uključujući i nitrite) u vodi često posljedica primjene velikih količina umjetnih gnojiva u blizini vodenih ekosustava (a koja se, prema navodima lokalnog stanovništva, primjenjuju u uzgoju mnogih poljoprivrednih kultura u okolici potoka Vranča) te utoka otpadnih voda, sagorijevanja fosilnih goriva i uzgoja biljaka koje imaju sposobnost fiksacije dušika (npr. djeteline, koja je bila prisutna na okolnim obradivim površinama u ovom istraživanju). Vrlo je vjerojatno da su velike količine nitrita u potok Vranča dospjele i putem stajskog gnoja iz obližnjih domaćinstava. Smanjena koncentracija nitrita u bunarskoj vodi (u odnosu na postaje duž potoka Vranča) vjerojatno je posljedica podpovršinskog toka vode (neizloženosti vode atmosferilijama) te procjeđivanja vode kroz supstrat i ukorijenjene biljke, koje mogu apsorbirati velike količine nutrijenata (Allan, 1995).

Koncentracije nitrata u bunarskoj vodi veće su od dozvoljene (za pitke vode 1- 10 mg NO_{3-} L^{-1}), iako, u podzemnim vodama su koncentracije nitrata veće, nego u površinskim (APHA, 1985). Prema *Uredbi o standardu kakvoće voda* (NN, 2019), onečišćene vode i vode kojima prijeti onečišćenje su one površinske kopnene vode, osobito koje se koriste ili su namijenjene korištenju za zahvaćanje vode za ljudsku potrošnju, sadrže ili bi mogle sadržavati koncentraciju nitrata višu od 50 mg L^{-1} izraženog kao NO^{3-}. Jako visoke koncentracije nitrata pokazuju da bi prethodno (vremenski ili prostorno) mogao postojati izvor organskog onečišćenja unutar istraživanog područja. Također, povišene koncentracije nitrata mogu se očekivati tamo gdje su povećane i količine klorida. Sadržaj nitrata također je pokazatelj stupnja opterećenja tla organskim i anorganskim otpadnim tvarima koje sadrže dušik (APHA, 1985).

Koncentracije fosfata u vodi istraživanih postaja je uglavnom iznad dozvoljene koncentracije (> 0,3 mg L^{-1}), osim referentne postaje te postaje B2 i B3. Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN, 2019) Vlade Republike Hrvatske, maksimalno dozvoljena (granična) vrijednost koncentracije orto-fosfata u podzemnim vodama je 0,2 mg $P\text{-}PO_4^{3-}$ L^{-1}. Voda se obogaćuje fosfatima razgradnjom organske tvari i ispiranjem zemljišta, naročito poljoprivrednih, gdje se primjenjuju umjetna gnojiva, u čijem sastavu su, osim dušikovih spojeva, neizostavni i orto-fosfati (APHA, 1985). Također, i otpadne vode iz kućanstava predstavljaju značajan izvor fosfata (polifosfata), zbog upotrebe deterdženata i sredstava za čišćenje, koja u svojim glavnim komponentama sadrže fosfor (APHA, 1985). Organski fosfor

dospijeva u vodene sustave ekskrecijom vodenih organizama te otpadnim vodama (APHA, 1985).

Vrijednosti ukupne tvrdoće vode na svim postajama su izrazito visoke, odnosno voda potoka Vranča i okolnih bunara može se okarakterizirati kao tvrda do jako tvrda (Dadić, 2003). Na tvrdoću vode je mogla utjecati i količina nitrata u vodi jer se nitrati s kalcijem lako spajaju u kalcijev nitrat – jednu od soli koje čine vodu tvrđom (APHA, 1985), ali i geološka podloga (ona u ovom istraživanju nije proučavana) (IPZ Uniprojekt TERRA, 2019).

Alkalitet, kao mjera puferske sposobnosti vode, na istraživanim postajama je visoka, što je vjerojatno posljedica i različitih oblika antropogenog utjecaja (navedenih prethodno) duž potoka te različite geološke podloge (Kannel i sur. 2007; Wright i sur. 2007). Što se tiče geoloških obilježja, prostor Koprivničko-križevačke županije položen je u rubnom dijelu panonskog prostora, koji čine posavski i podravski sektor. Posavskom sektoru pripada Lonjsko-ilovska zavala (Kalnik i kalničko Prigorje), a najistaknutije obilježje te zavale je horst Kalnika, koji je građen uglavnom od vapnenaca kredne starosti. Sedimentne stijene pojavljuju se kao lapori, gline, pijesci, te vapnenci i breče (IPZ Uniprojekt TERRA, 2019). Iz tog razloga, može se pretpostaviti da je alkalitet povišen zbog geološke podloge (relativno topivih stijena) istraživanog područja. Za alkalitet u vodi najbitniji su karbonatni (CO_3^{2-}), hidrogenkarbonatni (HCO_3^-) i hidroksidni (OH^-) ioni. Što je alkalitet vode veći, to je veći kapacitet vode za neutralizaciju kiselina, koje u tu vodu dospiju.

Potrošnja kisika iz kalijevog permanganata (KPK_{KMnO4}), odnosno određivanje permanganatnog broja, je postupak kojim je određena relativna količina otopljene nerazgradive organske tvari u vodi, odnosno organskog opterećenja vodenog ekosustava. Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN, 2019) Vlade Republike Hrvatske, maksimalno dozvoljena (granična) vrijednost KPK_{KMnO4} za vode koje se po kakvoći klasificiraju kao vrlo dobre je 0,2 mg O_2 L^{-1}, a za vode koje se klasificiraju kao dobre 5,5 mg O_2 L^{-1}. Tijekom ovog istraživanja izmjerene vrijednosti KPK_{KMnO4} (mjerene u bunarskoj vodi) kretale su se od minimalnih 1,17 u bunaru B3 (u listopadu) do maksimalnih 5,34 mg O_2 L^{-1} u bunaru B1 (u rujnu). Prema tome, vrijednosti KPK_{KMnO4} u bunarskoj vodi još uvijek su unutar granica prihvatljivosti (te se mogu opisati dobrom kakvoćom vode), a opažene oscilacije vrijednosti vjerojatno su posljedica viših temperatura tj. manjka padalina i niže razine vode u bunarima u rujnu (opažanje tijekom uzorkovanja; Allan, 1995). U usporedbi s najnovijim hrvatskim standardima za kakvoću voda, prema APHA (1985) standardima, prosječne vrijednosti kemijske potrošnje kisika vode na referentnoj postaji i bunarska voda spadaju u vrijednosti čiste podzemne vode (1 – 12 mg $KMnO_4$ L^{-1}), dok ostale postaje prema kemijskoj potrošnji kisika pripadaju grupi nečiste vode (20 – 150 mg $KMnO_4$ L^{-1}).

Prosječna brzina strujanja vode u potoku je tijekom cijelog istraživanja bila manja od 1 m s $^{-1,}$, odnosno iz opažanja na terenu, moglo bi se reći da je većinu vremena voda potoka Vranča stajaća.. Referentna postaja je tijekom razdoblja istraživanja dva puta presušila (gornji tok potoka Vranča), što možemo povezati sa vremenskim prilikama i sušnim razdobljem, ali i obalnom vegetacijom karakterističnom za takav tipa staništa, npr. trska (*Phragmites australis*) i rogoz *(Typha latifolia*), vrbe, topole te ostale emergentne vrste (Rakočević, 2020). U tom periodu, potok je nizvodno imao manju brzinu strujanja vode, što je također posljedica nedostatka padalina, ali i antropogenog utjecaja, odnosno zatrpavanja potoka ispuštanjem gnojnice okolnih farmi i otpadnih voda okolnih kućanstava.

6.2. Sastav makrozoobentosa

Na dvije istraživane postaje na potoku Vranča utvrđena je 21 različita svojta makroskopskih beskralješnjaka. No, s obzirom na činjenicu da neke skupine nisu determinirane do vrste (Hydracarina, Collembola, i dr.) ili je determinacija obavljena samo do razine porodice (npr. Diptera), stvarni broj svojti je vjerojatno znatno veći. Tijekom razdoblja istraživanja, analizirani uzorci nisu pokazali statistički značajne razlike u broju svojti između pojedinih datuma uzorkovanja. No, promjene su uočene među postajama uzorkovanja. Tako je na referentnoj postaji, uzvodno od naseljenog mjesta, tj. prije utjecaja poljoprivrednih djelatnosti, zabilježena veća raznolikost (odnosno veći broj svojti makrozoobentosa), kao i veća brojnost skupina netolerantnih na onečišćenje (npr. *Gammarus* sp.) u odnosu na postaju V4, krajnje nizvodnoj postaji potoka Vranča.

Na referentnoj postaji uzorkovanjem je utvrđeno da dominiraju amfipodni rakovi (Amphipoda, *Gammarus* sp.), zatim slijede svojte: Bivalvia, Oligochaeta, te Isopoda. Vrste roda *Gammarus* preferiraju kompleksna staništa koja im pružaju povećanu površinu za hranjenje i sakrivanje te su uglavnom indikatori čistih tekućica (Kannoje i sur., 2012). Predstavnici Plecoptera smatraju se vrlo dobrim indikatorima čiste vode (Habdija i sur., 2011; Kannoje i sur., 2012) i također su utvrđeni na referentnoj postaji (dok su u potpunosti izostali na postaji V4). Na V4 postaji uzorkovanjem se utvrdila dominacija svojti Oligochaeta i Chironomidae, koje mogu podnijeti veća onečišćenja vode pa su indikatori za vode visoko opterećene organskim tvarima (Viđinskiene, 2005).

6.3. Mikrobiološka analiza

Prema *Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće* (Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi, 2008), zdravstveno ispravnom vodom za piće smatra se voda koja ne sadrži mikroorganizme, parazite i njihove razvojne oblike u broju koji predstavlja opasnost za

zdravlje ljudi. Rezultatima mikrobiološke analize, odnosno prebrojavanjem kolonija bakterija (ukupnih koliforma, enterokoka, bakterija vrste *Escherichia coli* i roda *Pseudomonas*) utvrđeno je da u uzorcima analizirane vode iz bunara, broj kolonija bakterija prelazi minimalno dopuštene koncentracije propisane *Pravilnikom* (Prilog 1). Takvo stanje vjerojatno je posljedica nekontroliranog ispuštanja gnojnice okolnih farmi i otpadnih voda okolnih kućanstava, pri čemu organske tvari iz tih ispusta (s farmi, poljoprivrednih polja i iz kućanstava), osobito nakon razdoblja kiše ili procesa navodnjavanja, mogu završiti u potocima, koji se kasnije koriste kao izvori za opskrbu vodom. Relevantno za ovo istraživanje su prethodna istraživanja, kojima je dokazano da rasipanjem gnoja i/ili gnojnice na poljoprivrednoj površini postoji potencijalni rizik prijenosa patogena, koji se prenose vodom za ljude i za životinje (Bicudo & Goyal, 2003).

7. ZAKLJUČAK

- Rezultati provedenih analiza fizikalno-kemijskih parametara vode potvrdili su da se kakvoća vode između referentne postaje (V_{ref}) i ostalih postaja duž potoka Vranča (V1, V2, V3, V4 smještenih u području naseljenog, poljoprivredno aktivnog mjesta) znatno razlikuje.
- Utvrđena je dobra kakvoća vode na referentnoj postaji (V_{ref}) i visoko opterećenje vode organskim tvarima, nitritima i fosfatima na nizvodno smještenim postajama (V1, V2, V3, V4) u području naseljenog mjesta.
- Potvrđena je polazna pretpostavka da postoje značajne razlike u kakvoći vode između potoka i bunara okolnih kućanstava.
- Voda iz bunara pokazuje sličnosti (temperatura vode, zasićenost i koncentracija otopljenog kisika u vodi, alkalinitet, tvrdoća vode, konduktivitet, salinitet, koncentracijama TDS, nitrita i ortofosfata) s vodom referentne postaje potoka (V_{ref}).
- Bunarska voda pokazuje zagađenje, odnosno povišene koncentracije nitrata i ortofosfata.
- Sastav makrozoobentosa, odnosno prisutnost vrsti roda *Gammarus* i predstavnika Plecoptera, potvrđuje dobru kakvoću vode na referentnoj postaji (V_{ref}). Dominacija predstavnika svojti Oligochaeta i Chironomidae na postaji V4 potvrđuje smanjenu kakvoću vode u potoku u nizvodnom dijelu toka.
- Potvrđena su očekivanja da će brojnost makrozoobentosa biti veća na V_{ref} u odnosu na postaju V4 te da na postaji V4 prevladavaju svojte tolerantne na onečišćenje.
- Provedbom mikrobiološke analize bunarske vode potvrđena je pretpostavka da će u bunarskoj vodi biti zabilježena prisutnost koliformnih bakterija kao glavnih indikatora bakterijskog zagađenja vode. Utvrđena je prisutnost ukupnih koliforma, enterokoka te bakterija vrste *Escherichia coli* i roda *Pseudomonas*.
- Bunarska voda prema rezultatima mikrobiološke analize nije za piće.

8. LITERATURA

Acta Croatica (2016). Gornji Fodrovec, Sveti Petar Orehovec. Preuzeto sa: https://actacroatica.com/hr/location/gornji_fodrovec/ [Datum pristupa: 08.02.2020.]

Al Dufour J., Bartram R. B., Gannon V. (2012). Animal Waste, Water Quality and Human Health. World Health Organization, Preuzeto sa: https://apps.who.int/iris/handle/10665/75700 [Datum pristupa: 22.siječnja 2020.]

Alba-Tercedor J. (2006). Aquatic macroinvertebrates. U: Ziglio G., Siligardi M., Flaim G. (ur.) Biological monitoring of rivers: applications and perspectives. John Wiley & Sons, 7188.

Allan J. D. (1995). Stream Ecology. Chapman&Hall, New York.

APHA (1985). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington.

Bicudo J. R. & Goyal S. M. (2003). Pathogens and manure management systems: A review, Environmental Technology, 24:1, 115130. Preuzeto sa: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330309385542 [Datum pristupa: 16.02.2020.]

Conover W. J. (1980). Practical nonparametric statistics. Wiley, New York

Dadić Ž. (2003). Priručnik o temeljnoj kakvoći vode u Hrvatskoj. Hrvatski zavod za javno zdravstvo. Zagreb. Prirucnik. Preuzeto sa: https://www.bib.irb.hr/251111 [Datum pristupa: 12.02.2020.]

Dadić Ž., Senta A., Rechenburg A. (2011). Izvještaj s predavanja i okruglog stola o pridruživanju EU i nadzoru i zaštiti pitke vode u Hrvatskoj. Preuzeto sa: https://zelena-akcija.hr/hr/programi/pravo_okolisa/zdravlje_i_okolis/izvjestaj_s_predavanja_i_okruglog_stola_o_pridruzivanju_eu_i_nadzoru_i_zastiti_pitke_vode_u_hrvatskoj_9_i_10_5_2011 [Datum pristupa: 13.02.2020.]

David M. B. & Gentry, L. E. (2000). Anthropogenic inputs of nitrogen and phosphorus and riverine export for Illinois, USA. J. Environ. Qual. 29: 494–508.

De Pauw N., Gabriels N., Goethals P. L. M. (2006). River monitoring and assessment methods based on macroinvertebrates. U: Ziglio G., Siligardi M., Flaim G. (ur.) Biological monitoring of rivers: applications and perspectives. John Wiley & Sons, 113-134.

Denžić Lugomer M., Pavliček D., Kiš M., Jaki Tkalec V., Furmeg S., Sokolović J., Majnarić D., (2019). Water Quality on Farms in northwest Croatia. Scientific Associate, Croatian Veterinary Institute, Veterinary Department Križevci, Križevci, Croatia [online]. Preuzeto sa:

https://www.researchgate.net/publication/337084897_Water_quality_on_cattle_farms_in_the_northwest_Croatia/link/5dc41f0b299bf1a47b1ccb7d/download [Datum pristupa: 22.siječnja 2020.]

Geoportal (2020). Preuzeto sa: https://geoportal.dgu.hr/ [Datum pristupa: 08.02.2020.]

Giammarino M. & Quattro P. (2015). Nitrates in drinking water: relation with intensive livestock production. University of Milano-Bicocca, Milano, Italy. Preuzeto sa: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26900335 [Datum pristupa: 22.siječnja 2020.]

Harnsberger D. F. & O'Driscoll M. A. (2010). The influence of urban channel incision and water table decline on floodplain groundwater nitrogen dynamics; Greenville, NC. J. Environ. Hydrol. 18: 1-22.

Hershey A. E., Lamberti G. A. (1998). Stream macroinvertebrate communities. U: Naiman R. J., Bilby R. E. (ur.) River ecology and management: lessons from the Pacific coastal ecoregion. Springer-Verlag, New York, 169-182.

Hrenović J. (2016). Preuzeto sa: http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori/odgovor258.htm Datum pristupa: 13.02.2020.]

Iličić D. & Palijan G. (2019). 'Perzistencija koliformnih bakterija u mikrokozmosima izvorske vode', Hrvatske vode, 27(109), str. 193-200. Preuzeto sa: https://hrcak.srce.hr/226668 [Datum pristupa: 05.02.2020.]

IPZ Uniprojekt TERRA (2019). Povećanje količine crpljenja podzemne vode iz bunara ZB-1 i ZG-1 društva CEDEVITA d.o.o. u Apatovcu, na k.č. 4470 i k.č. 4407, k.o. Apatovec. Elaborat zaštite okoliša. Apatovec, Koprivničko-križevačka županija. Preuzeto sa: https://mzoe.gov.hr/UserDocsImages/UPRAVA-ZA-PROCJENU-UTJECAJA-NA-OKOLIS-ODRZIVO-GOSPODARENJE-OTPADOM/Opuo/15_04_2019_Elaborat_Apatovac.pdf [Datum pristupa: 08.02.2020.]

Kannel P. R., Lee S., Kanel S. R., Khan S. P., Lee Y. S. (2007). Spatial-temporal variation and comparative assessment of water qualities of urban river system: a case study of the river Bagmati (Nepal). Environ. Monit. Assess. 129: 433-459.

Kannoje S. R., Maheshwari R., Kumar A. (2012). River ecosystem & macro invertebrate: a review. Bull. Env. Pharmacol. Life Sci. 2: 73-82.

Kuveždić Z., Šarić Oroz M., Đugum J., Habuda-Stanić M. (2016). Sezonske promjene biokemijske potrošnje kisika tijekom prerade otpadne vode grada Vinkovaca. U: Habuda-Stanić, M. (ur.)2nd International and 6th Croatian Scientific and Professional Conference „Water for all" – Proceedingsonline]. Preuzeto sa: https://www.bib.irb.hr/846502 [Datum pristupa: 16. 02. 2020.]

Lenat D. R. (1984). Agriculture and stream water quality: A biological evaluation of erosion control practices. Environmen. Manage. 8: 333-344. Preuzeto sa: https://doi.org/10.1007/BF01868032 [Datum pristupa: 22.siječnja 2020.]

Mateo-Sagasta J., Marjani Zadeh S., Turral H., Burke J. (2017). Water pollution from agriculture: a global review. FAO and IWMI. Preuzeto sa: http://www.fao.org/3/a-i7754e.pdf [Datum pristupa: 22.siječnja 2020.]

Matoničkin Kepčija R. (2018). Istraživanje vode. Program GLOBE. Priručnik za mjerenja. Preuzeto sa: http://globe.pomsk.hr/prirucnik.htm [Datum pristupa: 13.02.2020.]

Mayer D. (2004). Voda od nastanka do upotrebe. Zagreb, Prosvjeta. Preuzeto sa: https://www.bib.irb.hr/174937 [Datum pristupa: 03.02.2020.]

Ministarstvo zdravlja (2014). Preuzeto sa: https://zdravlje.gov.hr/o-ministarstvu/djelokrug-1297/samostalni-sektor-za-javnozdravstvenu-zastitu-1347/voda-za-ljudsku-potrosnju/3017 [Datum pristupa: 13.02.2020.]

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi (2008). Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. NN 47/08. . Preuzeto sa: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2008_04_47_1593.html [Datum pristupa: 07.02.2020.]

Narodne novine (NN) 125/17 (2017). Preuzeto sa: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2017_12_125_2848.html [Datum pristupa: 07.02.2020.]

Narodne novine (NN) 96/19 (2019). Preuzeto sa: http://www.propisi.hr/print.php?id=3919 [Datum pristupa: 16.02.2020.]

Newcomer Johnson T. A., Kaushal S. S:, Mayer P. M., Smith R. M., Sivirichi G. M. (2016). Nutrient retention in restored streams and rivers: a global review and synthesis. Water 8: 116.

Paul M. J. & Meyer J. L. (2001). Streams in the urban landscape. Annu. Rev. Ecol. Syst. 32: 333365.

Podravec D. (2014). Komparativna faunističko-mikrobiološka istraživanja bunarske vode Virja od 1986. do 1989. godine. Podravina, 13(26), str. 39-75. Preuzeto s: https://hrcak.srce.hr/131411 [Datum pristupa: 03.02.2020.]

PORA (2018). Preuzeto s: https://pora.com.hr/opcina-sveti-petar-orehovec [Datum pristupa: 08.02.2020.]

Rakočević J. (2020). Hidrobiologija. Praktikum za vježbe. Preuzeto sa: https://www.ucg.ac.me/skladiste/blog_4331/objava_8576/fajlovi/Praktikum%20iz%20Hidrobiologije.pdf [Datum pristupa: 12.02.2020.]

Ripple W. J., Wolf C., Newsome T. M., Galetti M., Alamgir M., Crist E., Mahmoud M. I., Laurence W. F., 15,364 scientist signatories from 184 countries (2017). World scientists' warning to humanity: a second notice. BioScience 67: 1026–1028. Preuzeto sa: https://academic.oup.com/bioscience [Datum pristupa: 22.srpnja 2019.]

Schaich E. & Hamerle A. (1984). Verteilungsfreie statistische Prüfverfahren. Springer, Berlin

Sertić Perić M. & Radanović I. (2017). Urbani potoci – pristupačna staništa za provedbu ekoloških istraživanja u nastavi Prirode i Biologije. Educatio Biologiae 3: 106-125.

StatSoft Inc. (2014). Statistica (Data Analysis Software System)

Stilinović B. & Hrenović J. (2009). Praktikum iz bakteriologije. STIH, Zagreb

Viđinskiene M. (2005). Biodiversity, distribution and ecology of macrozoobenthos in small Lithuanin rivers. Ekologija. 2, 15-21. Preuzeto sa: http://elibrary.lt/resursai/LMA/Ekologija/0502_05_Eko_015_021.pdf [Datum pristupa: 12.02.2020.]

Vukić Lušić D., Đandara A., Piškur V., Linšak Ž., Bilajac L., Lušić D. (2017). Zdravstvena ispravnost vode za piće u Gorskom kotaru u petogodišnjem razdoblju od 2011. do 2015., Medicina Fluminensis, 53: 216-224. Preuzeto sa: https://doi.org/10.21860/medflum2017_179762 [Datum pristupa: 03.02.2020.]

Walsh C. J., Roy A. H., Feminella J. W., Cottingham P. D., Groffman P. M., Morgan II R. P. (2005). The stream urban syndrome: current knowledge and the search for a cure. J. N. Am. Benthol. Soc. 24: 706-723.

Wenger S. J., Roy A. H., Jackson C. R., Bernhardt E. S., Carter T. L., Filoso S., Gibson C. A., Hession W. C., Kaushal S. S., Marti E., Meyer J. L., Palmer M. A., Paul M. J., Purcell A. H., Ramirez A., Rosemond A. D., Schofield K. A., Sudduth E. B., Walsh C. J. (2009). Twenty-six key research questions in urban stream ecology: an assessment of the state of the science. J. N. Am. Benthol. Soc. 28: 1080-1098. Preuzeto sa: https://www.researchgate.net/publication/236893029_Twenty-Six_Key_Research_Questions_in_Urban_Stream_Ecology_An_Assessment_of_the_State_of_the_Science [Datum pristupa: 08.02.2020.]

Zelenika M. (1997). Groundwater quality and observation wells. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 9(1), str. 71-76. Preuzeto sa: https://hrcak.srce.hr/13498 [Datum pristupa: 05.02.2020.]

9. PRILOZI

Prilog 1. Mikrobiološki pokazatelji i njihove maksimalno dozvoljene vrijednosti (MDK) u zdravstveno ispravnoj vodi za piće (Izvor: Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi, 2008)

Pokazatelj	Jedinice voda za piće	MDK	Jedinice voda u ambalaži
Escherichia coli	broj/100 ml	0	broj/250 ml
Enterokoki	broj/100 ml	0	broj/250 ml
Ukupni koliformi	broj/100 ml	0	broj/250 ml
Clostridium perfringens (uključujući spore)*	broj/100 ml	0	broj/100 ml
Broj kolonija 22°C	broj/1 ml	100	broj/1 ml
Broj kolonija 37°C	broj/1 ml	20	broj/1 ml
Salmonella spp.	broj/1000 ml	0	broj/1000 ml
Shigella spp.	broj/1000 ml	0	broj/1000 ml
Vibrio cholerae	broj/1000 ml	0	broj/1000 ml
Paraziti	broj/1000 ml	0	broj/1000 ml
Enterovirusi	broj/5000 ml	0	broj/5000 ml
Pseudomonas aeruginosa	broj/100 ml	0	broj/250 ml

10. ŽIVOTOPIS

OSOBNE INFORMACIJE:

Ime i prezime: **Ana-Marija Širjan**

Datum rođenja: 03.01.1993.

RADNO ISKUSTVO:

22.02.2019. - 30.09. 2019. Erato Zagreb d.o.o. – prodaja dječje odjeće, rad s kupcima, rad na blagajni

01.10.2019. – sada DIJAČIĆ PROJEKT d.o.o. – administrativni poslovi

ŠKOLOVANJE:

2017. – 2020. Diplomski studij znanosti o okolišu, Prirodoslovno- matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2015. – 2017. Mag. ing. urbanog šumarstva, zaštita prirode i okoliša, Šumarski fakultet Sveučilište u Zagrebu

Stručni predmeti:

- Hortikulturna dendrologija, Fitofarmacija u urbanim područjima, Primijenjena zooekologija, Zoonoze u šumskim ekosustavima, Rasadnička proizvodnja ukrasnog bilja, Zaštićene prirodne vrijednosti, Statističke metode i modeliranje u šumarstvu, i dr.
- tema diplomskog rada: „Analiza gospodarenja otpadom i prenamjena komunalnih odlagališta otpada u Koprivničko- križevačkoj županiji“

2011. – 2015. Bacc. ing. urbanog šumarstva, zaštite prirode i okoliša, Šumarski fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Stručni predmeti:

- Botanika, Opća i krajobrazna ekologija, Primijenjena entomologija i fitopatologija,

Dendrologija, Zaštita prirode i okoliša, Arborikultura, i dr.

2007. – 2011. Opća gimnazija Ivana Zakmardija Dijankovečkoga, Križevci

1999. – 2007. Osnovna škola Sveti Petar Orehovec, područna škola Fodrovec

STRANI JEZICI:

Engleski - koristim se njime u govoru i pismu. B2 razina

ZNANJE I VJEŠTINE:

Računalne vještine Poznavanje rada na računalu u MS Office-u (Word, Excel, Power

Point, Outlook), te poznavanje osnova programa AutoCAD i GIS

Komunikacijske vještine Komutikativna, srdačna, sklona timskom radu, marljiva, savjesno i odgovorno obavljam posao.

Vozačka dozvola: B kategorija