

Tvrdoća podzemnih voda vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

Hećimović, Matija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:128705>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#) / [Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-22**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



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

Matija Hećimović

**TVRDOĆA PODZEMNIH VODA VODOCRPILIŠTA OSJEČKO BARANJSKE
ŽUPANIJE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju
Katedra za ekologiju i toksikologiju
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija vode i obrada otpadnih voda

Tema rada je prihvaćena na XI. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2020./2021. održanoj 14. rujna 2021.

Mentor: prof. dr. sc. *Mirna Habuda-Stanić*

Pomoć pri izradi: *Hrvoje Sučić*, mag. med. lab. diagn.

Tvrdoća podzemnih voda vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

Matija Hećimović, 0113143072

Sažetak:

Ukupna tvrdoća vode definira se kao sadržaj kalcijevih i magnezijevih iona, a izravna je posljedica kemijskog sastava tla. Tvrdoća vode značajno utječe na mogućnost upotrebe vode u domaćinstvima, industriji i u poljoprivredi. Cilj ovog rada je ispitati i usporediti tvrdoću podzemnih voda koje se zahvaćaju na crpilištima Osječko-baranjske županije. Primjenom matematičkih modela odredit će se koeficijent adsorpcije natrija (SAR), ostatak natrijevog karbonata (RSC) te Langelierov i Ryznarov indeks stabilnosti pomoću kojih se može izraziti prikladnost kvalitete vode za korištenje za vodoopskrbu, poljoprivrednu ili u industrijskim procesima. Kvaliteta uzoraka podzemne vode biti će određena i analizom sljedećih parametara: pH, vodljivost, utrošak kalijeva permanganata, koncentracija amonijaka, željeza i mangana.

Ključne riječi: podzemne vode, ukupna tvrdoća, Osječko-baranjska županija

Rad sadrži: 45 stranica
20 slika
6 tablica
1 priloga
18 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|--|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. <i>Dajana Gašo-Sokač</i> | predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> | član-mentor |
| 3. prof. dr. sc. <i>Daniela Čačić Kenjeric</i> | član |
| 4. doc. dr. sc. <i>Valentina Bušić</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 9. rujna 2022

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Ecology and Toxicology
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program ...

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Water technology and wastewater treatments

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. XI held on September 14, 2021.

Mentor: *Mirna Habuda–Stanić*, PhD, full professor

Technical assistance: *Hrvoje Sučić*, mag. med. lab. diagn.

Hardness of Groundwaters from Water Wells in Osijek-Baranja County

Matija Hećimović, 0113143072

Summary:

The total hardness of water is defined as the content of calcium and magnesium ions and is a direct consequence of the chemical composition of the soil. Water hardness significantly affects the possibility of using water in households, industry and agriculture. The aim of this work is to examine and compare the hardness of groundwater that is collected at pumping stations in Osijek-Baranja County. The application of mathematical models will determine the sodium adsorption coefficient (SAR), the residual sodium carbonate (RSC) and the Langelier and Ryznar stability index, which can be used to express the suitability of water quality for use in water supply, agriculture or industrial processes. The quality of groundwater samples will be determined by analyzing the following parameters: pH, conductivity, consumption of potassium permanganate, the concentration of ammonia, iron and manganese.

Key words: groundwater, total hardness, Osijek-Baranja County

Thesis contains: 45 pages
20 figures
6 tables
1 supplements
18 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Dajana Gašo - Sokač</i> , associate professor | chair person |
| 2. <i>Mirna Habuda – Stanić</i> , PhD, full professor | supervisor |
| 3. <i>Daniela Čačić Kenjeric</i> , PhD, full professor | member |
| 4. <i>Valentina Bušić</i> , assistant professor | stand-in |

Defense date: September 9, 2022

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem se dragom Bogu na snazi i darovanoj vjeri tijekom fakultetskog obrazovanja.

Veliko hvala mojim roditeljima na financijskoj pomoći te ohrabrenju i podršci. Hvala mojoj sestri i kolegici, Dubravki Hećimović, koja mi je olakšala polaganje kolegija, te u konačnici završetak fakultetskog obrazovanja.

Zahvaljujem se svojim kolegicama Hani Habschield, Tanji Jurić, Ružici Vilić te Moniki Franjić na pomoći i savjetima tijekom studiranja. Također, zahvaljujem se prijatelju, Franu Zamaklaru, na nesebičnom pomaganju tijekom diplomskog studija te pomoći u izradi diplomskog rada.

Veliko hvala mojoj mentorici prof. dr. sc. Mirni Habudi-Stanić na strpljenju te odvojenom vremenu i pomoći pri izradi diplomskog rada.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. STRUKTURA VODE	4
2.2. PODZEMNE VODE	5
2.3. TVRDOĆA VODE	5
2.3.1. UKUPNA TVRDOĆA	5
2.3.2. Karbonatna tvrdoća vode	8
2.4. KVALITETA VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU	8
2.5. KVALITETA VODE ZA NAVODNJAVANJE	10
2.5.1. Koeficijent apsorpcije natrija (SAR)	10
2.5.2. Ostatak natrijevog karbonata (RSC)	11
2.6. KVALITETA VODE ZA INDUSTRIJU	11
2.6.1. Langelierov indeks zasićenja (LSI).....	12
2.6.2. Ryznarov indeks stabilnosti	13
2.7. VODOOPSKRBA NA PODRUČJU OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE.....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. ZADATAK	18
3.2. MATERIJALI I METODE	18
3.2.1. Određivanje ukupne tvrdoće.....	20
3.2.2. Određivanje koncentracije vodikovih iona- pH vrijednosti.....	20
3.2.3. Određivanje vodljivosti.....	21
3.2.4. Određivanje utroška kalijeva permanganata (KMnO ₄)	22
3.2.5. Određivanje koncentracije amonijaka	22

3.2.6. Određivanje koncentracije mangana i željeza.....	23
4. REZULTATI I RASPRAVA	25
4.1. UKUPNA TVRDOĆA VODE VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE	26
4.2. PH VRIJEDNOST VODE VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE	27
4.3. VODLIVOSTI UZORAKA VODE VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE	28
4.4. VRIJEDNOSTI UTROŠKA KALIJEVA PERMANGANATA ($KMnO_4$) VODE VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE.....	29
4.5. KONCENTRACIJA AMONIJAKA U VODAMA VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE	30
4.6. KONCENTRACIJA UKUPNOG ŽELJEZA U VODAMA VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE .	32
4.7. KONCENTRACIJA MANGANA U VODAMA VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE.....	33
4.8. INDIKATORI KVALITETE VODE ZA NAVODNJAVANJE I INDUSTRIJU	35
5. ZAKLJUČCI	39
6. LITERATURA	43

Popis oznaka, kratica i simbola

PTF	Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
HAH	Hrvatska agencija za hranu
NOM	Natural Organic Matter, Prirodna organska tvar
SAR	Koeficijent apsorpcije natrija
RSC	Ostatak natrijevog karbonata
LSI	Langelierov indeks zasićenja
RSI	Ryznarov indeks stabilnosti
OBŽ	Osječko-baranjska županija
MDK	Maksimalno dopuštena koncentracija

1. UVOD

Voda ima neprocjenjivu važnost za život na Zemlji, no ubrzani rast ljudske populacije kojeg prate industrijalizacija i povećanje proizvodnje hrane te povećanje životnog standarda, rezultira ubrzanim smanjenjem globalnih zaliha slatkih voda, a nerijetko onečišćenjem okoliša. Procjena je da ukupna količina vode na Zemlji iznosi oko 1,4 milijardi km³. Navedena količina vode pokriva približno 71 % Zemljine površine. Od toga 97,5 % je slana voda, a svega 2,5 % je slatke vode. Vodu u prirodi dijelimo na atmosfersku, površinsku i podzemnu vodu. Prema UNESCO-vom istraživanju, po dostupnosti i bogatstvu vodenih izvora, Hrvatska zauzima peto mjesto u Europi, a čak 42. u svijetu. U Hrvatskoj, podzemne vode čine 12 % od ukupne količine vode i najčešće su izvor vode za vodoopskrbu naselja i gradova.

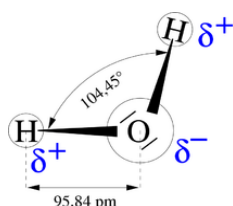
Pri korištenju vode poželjno je poznavati fizikalna, kemijska i mikrobiološka svojstva kako bi se zaštitilo zdravlje ljudi, ali kako bi i namjena vode bila što učinkovitija. Zbog toga se kvaliteta vodozahvata, koji se koriste za snabdijevanje stanovništva vodom za ljudsku potrošnju, redovito nadzire provođenjem monitoringa koji predstavljaju organizirano, sustavno i periodično praćenje kvalitete vode koje provode ovlaštene institucije u cilju pravovremenog poduzimanja odgovarajućim mjera u slučaju promjene svojstava vode ili eventualne kontaminacije crpilišta. Provođenje monitoringa kvalitete vode na vodocrpilištu zakonska je obveza svih tvrtki koji pružaju usluge javne vodoopskrbe. Opseg i učestalost monitoringa propisana je 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 125/2017). Rezultati monitoringa pružaju informaciju o fizikalno-kemijskim, kemijskim i mikrobiološkim karakteristikama sirove vode te ukazuju na nužnost primjene određenih tehnika prerade vode, ali i pogodnost korištenja vode za druge namjene kao što je navodnjavanje ili korištenje vode u industriji.

Cilj ovog rada je ispitati i usporediti tvrdoću podzemnih voda na crpilištima Osječko-baranjske županije te primjenom matematičkih modela odrediti koeficijent adsorpcije natrija (SAR), ostatak natrijevog karbonata (RSC) te Langelierov i Ryznarov indeks stabilnosti koji ukazuju na prikladnost kvalitete vode za korištenje za vodoopskrbu, poljoprivrednu ili u industrijskim procesima. Kvaliteta uzoraka podzemne vode bit će određena i analizom sljedećih parametara: pH, vodljivost, utrošak kalijeva permanganata, koncentracija amonijaka, željeza i mangana.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. STRUKTURA VODE

Molekula vode sadrži jedan atom kisika i dva atoma vodika, a molekule vode mogu se međusobno razlikovati po vrsti izotopa u svom sastavu. Izotopi ^1H i ^{16}O su najzastupljeniji od ostalih koji se mogu pojaviti kao što su ^2H , ^{17}O i ^{18}O te se procjenjuje da molekula $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ čini više od 99,98 % svih molekula vode na Zemlji. Vodikovi i atom kisika u molekuli vode su povezani kovalentnom vezom, dok raspored elektrona u molekuli vode vodi daje dipolni karakter. Dipolni karakter je i razlog međusobnog privlačenja molekula vode, ali i razlog što je voda medij u kojem se otapa najveći broj kemijskih spojeva u prirodi [1].



Slika 1. Shematski prikaz molekule vode [2]

Voda je u prirodi prisutna u tri agregatna stanja: tekuće, plinovito i kruto agregatno stanje. Sva tri agregatna stanja nalaze se u ravnoteži pri točki u faznom dijagramu koju nazivamo "trojna točka". Ravnoteža se postiže kombiniranjem vrijednosti temperature i tlaka, a trojna točka vode iznosi 273,16 K (0,01 °C) i pri tlaku od 611,73 Pa. Vrelište vode pri normalnom atmosferskom tlaku od 101 325 Pa iznosi 100°C.

Zbog djelovanja vodikovih veza među molekulama vode, vrelište i ledište vode značajno su viši u odnosu na vrelišta i ledišta nekih drugih, sličnih vodikovih spojeva koji ne posjeduju vodikove veze. Znanstvenici procjenjuju da bi bez vodikovih veza, pri atmosferskom tlaku, vrelište vode iznosilo -75 °C [1].

Uslijed djelovanja kovalentne veze, dipolnog karaktera i vodikovih veza, molekule vode međusobno se povezuju u tetraedarsku strukturu pri čemu se jedna molekula vode veže s četiri vodikove veze s drugim molekulama vode. Tetraedarska struktura vode je najčvršća u temperaturnom rasponu od 0°C do +4°C i u tom rasponu je voda najveće gustoće. Prema nižem ili višem temperaturnom području, gustoća vode se smanjuje [3].

Voda se u prirodi smrzava od površine ka unutrašnjosti, stoga led na površini služi kao toplinski izolator te led usporava daljnje smrzavanje nižih slojeva vodnog tijela i na taj način štiti organizme koji žive u vodi [4, 5].

2.2. PODZEMNE VODE

Sva voda koja se nalazi u stijenama i tlima nastala infiltracijom ili se nalazi u podzemlju i kroz njega teče, naziva se podzemnom vodom. Podzemne vode prema porijeklu mogu potjecati od oborinskih voda, površinskih vodnih tokova ili nastaju kondenzacijom vode iz vodene pare u tlu. Prema obliku u prirodi, razlikujemo vode temeljnice koje miruju u slojevima i pukotinske podzemne vode (krška voda) koje se, uslijed porozne strukture krškog tla, brže kreću kroz slojeve tla [5].

Podzemne vode karakterizira viši sadržaj mineralnih soli te uravnotežen kemijski, fizikalni i mikrobiološki sastav. Kemijska svojstva podzemnih voda prvenstveno ovise o vrsti tla s kojima voda dolazi u dodir. Također, sastav tla kroz koje protječe voda utječe na vrstu i količinu onečišćenja u vodi. Vode s područja dolomita i gipsa su tvrde, dok su vode s područja bazalta, granita i ostalog vulkanskog stijenja meke [5].

Zbog ujednačenih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških podataka, voda za ljudsku potrošnju se najčešće dobiva iz podzemne vode. Uz navedeno, podzemne vode sadrže veće količine otopljenih minerala u odnosu na površinske, što ih čini povoljnijima i poželjnijima u nutritivnom smislu [6].

2.3. TVRDOĆA VODE

2.3.1. UKUPNA TVRDOĆA

Sve magnezijeve i kalcijeve soli otopljene u vodi, kao i one vezane na ugljičnu kiselinu u obliku karbonata i bikarbonata, čine ukupnu tvrdoću vode. Također, ukupnu tvrdoću čine i soli vezane na sulfate, kloride i nitrate. Obzirom na udio navedenih soli, voda može imati različitu tvrdoću [7].

Tvrde vode sadrže povećane koncentracije otopljenih tvari koje je prije distribucije vode vodoopskrbnim sustavima potrebno ukloniti jer se mogu taložiti, naročito na posuđu, cijevima i grijačima bojlera, kahalima i sličnim površinama gdje dolazi do izmjene topline, odnosno, zagrijavanja vode. Meke vode sadrže manje količine magnezijevih i kalcijevih soli te otopljenih plinova. Ioni magnezija i kalcija u prirodne vode dospijevaju u obliku nitratnih, sulfatnih i kloridnih soli ili u obliku hidrogenkarbonata ili karbonata [8].

Podzemne vode na području Republike Hrvatske karakterizira povećana tvrdoća, dok se u podzemnim vodama istočnog dijela Hrvatske, uz povišenu tvrdoću pojavljuju i povišene koncentracije mangana, arsena, željeza i amonijaka, kao i povišene koncentracije organskih spojeva, ponajprije prirodnih organskih tvari (NOM) [9].

Povećana tvrdoća vode naročito je nepoželjna kod primjene vode u industriji. Ovisno o vrsti industrijskog procesa, za potrebe industrije najčešće je potrebna priprema vode kako bi se dobila: - dekarbonizirana voda

- omekšana voda
- demineralizirana voda.

Dekarbonizirana voda je voda bez karbonatne tvrdoće, odnosno voda proizvedena uklanjanjem soli karbonatne tvrdoće ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$). Dekarboniziranu vodu možemo dobiti termičkom obradom vode, dodatkom fosfatne kiseline ili doziranjem vapna. Često se u praksi dekarbonizirana voda proizvodi pomoću slabo kiselih ionskih izmjenjivača, a posljednjih godina sve je zastupljenija i primjena membranske tehnologije. Dekarbonizirana voda se koristi za grijanje i hlađenje u industrijskim procesima te kao sirovina u proizvodnji bezalkoholnih pića i piva [10].

Omekšana voda predstavlja vodu iz koje je uklonjena ukupna tvrdoća odnosno sve soli kalcija i magnezija, a proizvodi se neutralnom ionskom izmjenom. Omekšana voda se u industriji najčešće koristi kao napojna voda u procesima proizvodnje pare.

Demineralizirana voda je voda u kojoj nema otopljenih soli, a u praksi se najčešće proizvodi ionskom izmjenom i reverznom osmozom. Demineralizirana voda koristi se kao sirovina u proizvodnji jakih alkoholnih pića [9].

Tvrdoća vode izražava se s nekoliko mjernih jedinica. Pored opće poznate SI jedinice (mol/L), tvrdoća vode se može mjeriti i u stupnjevima. U svijetu se u praksi, pri izražavanju ukupne tvrdoće vode, često primjenjuju francuski, engleski i njemački stupnjevi [10]. U Hrvatskoj se najčešće koristi njemački stupanj ($^{\circ}\text{nj}$ ili d°H), definiran:

$$1^{\circ}\text{nj} = 10 \text{ mg CaO/L}$$

Francuski i engleski stupnjevi su definirani kao:

$$1^{\circ}\text{f} = 10 \text{ mg CaCO}_3/\text{L},$$

$$1^{\circ}\text{e} = 1 \text{ grain CaCO}_3/\text{galon odnosno } 10 \text{ mg CaCO}_3/0,7 \text{ L ili } 14,3 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}.$$

Tablica 2. Preračunavanje različitih jedinica za tvrdoću vode [11].

Jedinica iz koje se računa	Jedinica u koju se preračunava			
	1°nj	1°f	1°e	1 mg CaCO_3/L
1°nj	1	1,79	1,29	17,9
1°f	0,56	1	1,70	10
1°e	0,80	1,43	1	14,3
1 mg CaCO_3/L	0,056	0,1	0,07	1

Ukupna tvrdoća određuje se titracijom, a u ovisnosti o ukupnoj tvrdoći, vode dijelimo na: meke, lagano tvrde, umjereno tvrde, tvrde i vrlo tvrde vode. Klasifikacija voda u kategorije tvrdoće prikazane su u **Tablici 3**.

Tablica 3. Prikaz podjele vode obzirom na ukupnu tvrdoću [11]

Voda	Tvrdoća °nj
Meka voda	do 4 °nj
Lagano tvrda voda	4-8 °nj
Umjereno tvrda voda	8-18 °nj
Tvrda voda	18-30 °nj
Vrlo tvrda voda	više od 30 °nj

2.3.2. KARBONATNA TVRDOĆA VODE

Karbonatnu tvrdoću sačinjavaju svi magnezijevi i kalcijevi hidrogenkarbonati i karbonati. Zbog slabe topivosti, količine $MgCO_3$ i $CaCO_3$ su u vodi vrlo male. Stoga karbonatnu tvrdoću većinom čine hidrogenkarbonati [8].

Ukoliko zagrijavamo vodu pri temperaturi od 90-100 °C, u vodi prisutni topljivi kalcijevi i magnezijevi bikarbonati prelaze u slobodnu ugljičnu kiselinu i teško topljive karbonate. Upravo iz navedenog razloga, karbonatna tvrdoća ima naziv i prolazna tvrdoća, tj. tvrdoća čije je uklanjanje moguće zagrijavanjem [7].

2.4. KVALITETA VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU

Karakteristike vode u prirodi, odnosno mikrobiološka i fizikalno-kemijska svojstva, ovise o okolišnim, klimatskim i hidrogeološkim uvjetima, dok se pogodnost i kvaliteta vode za ljudsku potrošnju, odnosno zdravstvena ispravnost vode, određuju prema preporukama, smjernicama i pravilnicima mjerodavnih ustanova i institucija na međunarodnoj, međudržavnoj i državnoj razini. Prema istima, voda za konzumaciju se može kategorizirati:

(I) voda za ljudsku potrošnju

(II) prirodna mineralna voda

(III) prirodna izvorska voda

(IV) stolna voda

Navedene kategorije voda za konzumaciju i njihova zdravstvena ispravnost, ocjenjuje se prema vrijednostima mikrobioloških, fizikalnih i kemijskih pokazatelja, a parametri kojima se iskazuju, podijeljeni su prema utjecaju na ljudsko zdravlje u tri kategorije:

(A) mikrobiološki parametri značajni za zdravlje ljudi

(B) kemijski parametri značajni za zdravlje ljudi, odnosno kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju (pojedini metali i organski spojevi te pesticidi i nusproizvodi dezinfekcije)

(C) indikatorski parametri, odnosno parametri čija vrijednost pruža podatke o postupcima pročišćavanja te o organoleptičkoj (boja i miris) i estetskoj kakvoći vode. Indikatorski parametri mogu biti mikrobiološki, kemijski i radiološki. Odstupanje vrijednosti indikatorskih parametara ukazuje na potencijalno postojanje problema pri preradi i distribuciji vode te indicira nužnost daljnjeg ispitivanja kakvoće vode i utvrđivanja mogućeg rizika za zdravlje ljudi.

Rezultati navedenih analiza jedan su od najvažnijih čimbenika na kojima se temelji procjena pogodnosti pojedinog izvorišta vode, podzemnog ili površinskog, za korištenje istog u svrhu vodoopskrbe.

Konačnu odluku o korištenja određenog izvorišta u svrhu vodoopskrbe, donose Hrvatske vode u suradnji s lokalnim nadležnim institucijama te Ministarstvom zdravstva, koje je i nadležno tijelo koje obavlja upravno-pravne i stručne poslove, provodi postupak ovlašćivanja službenih laboratorija za obavljanje analiza i provođenja monitoringa te izdaje rješenja za registraciju vodovodne djelatnosti. Pri tome postupci moraju biti u skladu sa slijedećim propisima: Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15, 104/17 i 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 125/17) te Pravilnik o sanitarno tehničkim i higijenskim te drugim uvjetima koje moraju ispunjavati vodoopskrbni objekti (NN 44/14).

2.5. KVALITETA VODE ZA NAVODNJAVANJE

Dostupnost vode je temeljni uvjet uspješnosti svih grana poljoprivrede, a neizostavni uvjet uspješne ratarske proizvodnje. Posljednjih godina klimatske promjene i dugotrajna sušna razdoblja dodatno naglašavaju važnost i neizostavnost navodnjavanja u poljoprivredi.

Uspješnost navodnjavanja i razvoj poljoprivrednih kultura ovisi o kemijskom sastavu, odnosno udjelu otopljenih mineralnih soli u vodi. Naime, pojedini minerali doprinose rastu pojedinih biljnih kultura pri čemu ih biljke koriste kao hranjive tvari, dok za druge vrste biljaka, jednaki kemijski sastav vode može imati fitotoksična svojstva. Naime, u vodi otopljene soli povećavaju osmotski tlak vode u tlu što uzrokuje iscrpljivanje biljke i pojačanu respiraciju, a rezultira usporenim rastom i smanjenim prinosom. Kvaliteta vode za navodnjavanje može se odrediti pomoću nekoliko parametara pokazatelja kvalitete među kojima se, koeficijent adsorpcije natrija (SAR) i ostatak natrijevog karbonata, često koriste u praksi[12].

2.5.1. KOEFICIJENT APSORPCIJE NATRIJA (SAR)

Natrij ima specifično djelovanje na sastav tla. Može prouzročiti nepoželjne fizikalno-kemijske izmjene u strukturi tla koje uzrokuju raspršenje čestica i smanjene brzine infiltracije vode te zraka u tlo. U kombinaciji s kalcijem, natrij djeluje na salinitet, ali i alkalitet tla [13].

Koeficijent adsorpcije natrija (engl. *Sodium Adsorption Ratio* – SAR), jest parametar koji opisuje učinak natrija na sastav vode koja se koristi za navodnjavanje. Koeficijent prikazuje količinu natrija koji je u suvišku u usporedbi na magneziji i kalciji, a izaziva slabu strukturu tla.

SAR definiramo sljedećom **jednadžbom 1**:

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

gdje Na^+ predstavlja koncentraciju natrija u meq/L, Ca^{2+} koncentraciju kalcija u meq/L, dok Mg^{2+} predstavlja koncentraciju magnezija u meq/L.

Utjecaj povećanih koncentracija natrija u vodi koja se koristi za navodnjavanje moguće je smanjiti doziranjem kalcijeva sulfata koji pozitivno djeluje i na kemijski sastav tla. Povećana koncentracija natrija u tlu može se pojaviti tijekom zimskih mjeseci i na površinama koje su u neposrednoj blizini prometnica, a potječu iz soli koja se koristi za posipanje prometnica [12].

2.5.2. OSTATAK NATRIJEVOG KARBONATA (RSC)

Parametar koji također ukazuje na štetnu pojavu povećane koncentracije natrija u vodi za navodnjavanje je parametar „ostatak natrijevog karbonata“ (engl. *Residual Sodium Carbonate*, RSC). RSC iskazuje ovisnost koncentracije natrija u vodi za navodnjavanje u odnosu na koncentraciju kalcija i magnezija. Naime, RSC određuje hoće li višak kalcija i magnezija ostati u vodi za navodnjavanje nakon reakcije s karbonatima i hidrogenkarbonatima ili će se kalcij i magnezij u potpunosti istaložiti. RSC je definiran **jednadžbom 2**:

$$\text{RSC} = (\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-) - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \quad (2)$$

a izražava se u mekv/L.

Negativna vrijednosti RSC upućuje na činjenicu da su koncentracije kalcija i magnezija u vodi veće nego koncentracije karbonata, što može rezultirati zamjenom natrija. Pozitivna vrijednost RSC ukazuje na potpuno taloženje kalcija i magnezija, dok će višak karbonata i hidrogenkarbonata reagirati u vodi za navodnjavanje s prisutnim kalcijem [12].

2.6. KVALITETA VODE ZA INDUSTRIJU

Ukoliko je voda kemijskog sastava koji ne uzrokuje nastanak taloga niti djeluje agresivno, smatra se pogodnom za upotrebu u industriji. U slučaju zahvaćanja prirodnih voda, nužno je kontinuirano voditi monitoring kvalitete vode kako moguće oscilacije u kvaliteti tijekom sezonskih promjena značajnije ne bi utjecale na učinak procesa pripreme vode.

Skлонost vode k taloženju ili otapanju kalcijeva karbonata moguće je izraziti pomoću nekoliko indeksa zasićenja vode i to: Langelierov indeks zasićenja, Ryznarov indeks stabilnosti, Larson-

Skoldov Indeks, Puckoriusov indeks stvaranja kamenca, Riddickov indeks korozije, indeks agresivnosti te Oddo-Tomsonov indeks [14].

Indeksi procjenjuju potencijal nakupljanja kamenca iz kalcijeva karbonata, dok ne ukazuju na procjenu na mogućnost nastanka kamenca iz kalcijevog sulfata, kalcijevog fosfata ili magnezijevog silikata. Stoga se navedeni indeksi mogu primijeniti kod procjene prikladnosti neobrađene vode [15].

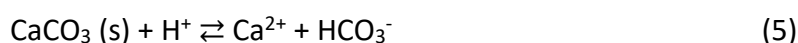
2.6.1. LANGELIEROV INDEKS ZASIĆENJA (LSI)

Langelierov indeks zasićenja (LSI) ne iskazuje izravno korozivnost vode, već daje predodžbu o zasićenju vode kalcijevim karbonatom. Vrijednost Langelierov indeksa ukazuje na mogućnost pojave nakupljanja zaštitnog sloja kalcijevog karbonata po metalnoj površini koja je u kontaktu s vodom. Naime, nastanak navedenog sloja sprječava kontakt između vode i metalne površine cijevi čime se smanjuje i mogućnost potencijalnog agresivnog djelovanja vode i potencijalni nastanak korozije [12, 16].

Langelierov indeks zasićenja temelji se na učinku pH na topivost kalcijeva karbonata, a iskazuje se **jednadžbama 3 - 6**:



Odnosno



LSI prikazuje razliku između izmjerene i hipotetičke pH vrijednosti vode koju ista voda ima pri zasićenju s CaCO_3 , pri identičnoj temperaturi (pH_s):

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (6)$$

LSI može imati ili negativnu ili pozitivnu vrijednosti. Pozitivna vrijednost označuje prezasićenu vodu sa sklonošću taloženja CaCO_3 , a negativna vrijednost označuje voda koja otapa CaCO_3 , odnosno ne dolazi do nastanka zaštitnog sloja. Voda je u ravnoteži s otopljenim CaCO_3 kada je vrijednost Langelierova indeksa zasićenja jednaka 0 [12, 16].

Tablica 4. Vrijednosti LSI i sklonost vode k taloženju kamenca [12]

$\text{pH} - \text{pH}_s > 0$	Voda koja taloži kamenac
$\text{pH} = \text{pH}_s$	„neutralna“ voda
$\text{pH} - \text{pH}_s < 0$	Korozivna voda

2.6.2. RYZNAROV INDEKS STABILNOSTI

Ryznarov indeks stabilnosti (RSI) također predstavlja indeks kojim se procjenjuje korozivnost vode. Računa se pomoću **jednadžbe 7**:

$$\text{RSI} = 2 \times \text{pH}_s - \text{pH} \quad (7)$$

gdje je pH_s pH vrijednost Langelierovog zasićenja.

LSI predstavlja mjeru količine kalcijeva karbonata prisutnog u zasićenju u vodi u usporedbi na stvarnu količinu. Ukoliko je RSI jednak ili manji od 6,5, dolazi do stvaranja kamenca. Ukoliko je vrijednost između 6,5 i 7,0, slabiji je nastanak kamenca te slabija korozivnost. Voda će pokazivati korozivna svojstva ukoliko je vrijednost veća od 7,0, dok se RSI vrijednost od 6,6 smatra optimalnom vrijednošću [17].

Tablica 5. Vrijednosti RSI te njihovo tumačenje [17]

4 do 5	Kontinuirano stvaranje kamenca
5 do 6	Slabije stvaranje kamenca
6 do 7	Slabija korozivnost i stvaranje kamenca
>7	Pojava korozije

2.7. VODOOPSKRBA NA PODRUČJU OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE

Mještani Osječko-baranjske županije vodom za ljudsku potrošnju opskrbljuju se:

1. putem priključenja na javni vodoopskrbni sustav
2. putem lokalnih vodovoda i drugih javnih vodoopskrbnih objekata
3. putem individualne vodoopskrbe (privatni kopani zdenci).

Javni vodoopskrbni sustavi na području Osječko-baranjske županije su:

1. vodoopskrbni sustav Osijek i okolnih naselja,
2. vodoopskrbni sustav Našice i okolnih naselja,
3. vodoopskrbni sustav Đakovo i okolnih naselja,
4. vodoopskrbni sustav Valpovo i okolnih naselja,
5. vodoopskrbni sustav Belišće i okolnih naselja,
6. vodoopskrbni sustav Donji Miholjac,
7. vodoopskrbni sustav Beli Manastir,
8. vodoopskrbni sustav Darda-Bilje,
9. vodoopskrbni sustav Đurđenovac,
10. vodoopskrbni sustav Dalj i
11. vodoopskrbni sustav Čepin.

Navedeni javni vodoopskrbni sustavi, vodu za potrebe vodoopskrbe zahvaćaju na 21 vodocrpilištu (**Tablica 6**). Ovisno o kvalitete podzemne vode, svaki pojedini vodoopskrbni sustav provodi kondicioniranje vode kako bi njene izlazne vrijednosti u vodoopskrbni sustav bile u skladu s 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 125/2017).

Voda s navedenih vodocrpilišta na području Osječko-baranjske županije, nakon odgovarajuće tehnološke prerade distribuirana se potrošačima putem sljedećih šest sustava javne vodoopskrbe:

- vodoopskrbno područje Osijek (obuhvaća područje Osijeka, Čepina i Dalja),
- vodoopskrbno područje Baranja (obuhvaća cijelu Baranju),
- vodoopskrbno područje Našice (obuhvaća područje Našica i Đurđenovca),
- vodoopskrbno područje Đakovo,
- vodoopskrbno područje Valpovo/Belišće i
- vodoopskrbno područje Donji Miholjac.

Na **Slici 3** prikazan je prostorni raspored navedenih šest vodoopskrbnih područja u području Osječko-baranjske županije [18].

Na području Osječko-baranjske županije u funkciji je i sedam lokalnih manjih sustava vodoopskrbe i to:

- vodoopskrbni sustav Semeljci,
- vodoopskrbni sustav Ivanovci-Kuševac,
- vodovod Viškovci,
- vodovod Đurđanci,
- vodovod Široko Polje,
- vodovod Đakovačka Breznica i
- vodovod Strizivojna (Vrpolje).



Slika 3. Prostorni raspored šest vodoopskrbnih područja Osječko-baranjske županije prema prijedlogu Plana o spajanju vodoopskrbnih područja [18]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Kvaliteta vode kojom se navodnjavaju poljoprivredne površine duže vrijeme može značajno utjecati na sastav tla te fiziološko stanje biljke. Prikladnost vode u prirodni za navodnjavanje, industriju ili korištenje vode kao sirovine za proizvodnju vode za ljudsku potrošnju, može se procijeniti pomoću pojedinih indeksa vezanih za kvalitetu vode.

Cilj ovog rada je ispitati i usporediti tvrdoću sirovih voda na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije koja se koriste za potrebe javne vodoopskrbe (**Tablica 6**) te primjenom matematičkih modela odrediti vrijednost četiri indikatora kvalitete vode i to: koeficijent adsorpcije natrija (SAR), ostatak natrijevog karbonata (RSC) te Langelierov i Ryznarov indeks.

Vrijednost navedenih parametara bit će korištene za prikaz podataka o stabilnosti vode, odnosno o kvaliteti vode s pojedinog vodocrpilišta i njenoj prikladnosti za korištenje u svrhu vodoopskrbe, navodnjavanja ili u industrijskim procesima. Kvaliteta uzoraka podzemne vode bit će izražena kroz vrijednosti parametara: pH, vodljivost, utrošak kalijeva permanganata, koncentraciju amonijaka, koncentraciju željeza i koncentraciju mangana.

3.2. MATERIJALI I METODE

Kvaliteta uzoraka vode, uzorkovane na vodocrpilištu Osječko-baranjske županije koja se koristi za potrebe javne vodoopskrbe, analizirana je u cilju određivanja vrijednosti parametara pH vrijednosti, vodljivosti, utroška kalijeva permanganata, koncentracije amonijaka, koncentracije željeza i koncentracije mangana. Uzorci vode uzorkovani su tijekom 2021. godine na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije navedenih u **Tablici 6**.

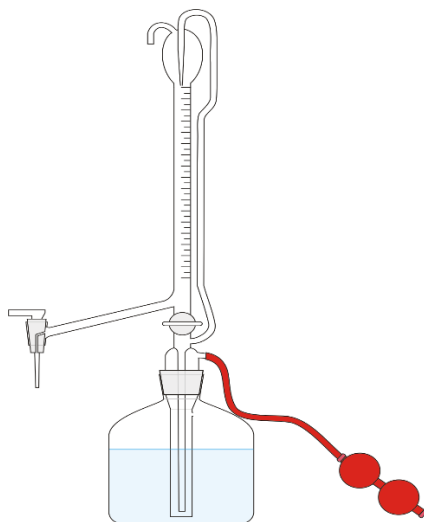
Tablica 6. Vodocrpilišta na području Osječko-baranjske županije s kojih se voda crpi za potrebe javne vodoopskrbe

Redni broj	Naziv crpilišta i lokacija
1.	Crpilište Cerić
2.	Crpilište Drava
3.	Crpilište Donji Miholjac
4.	Crpilište LV Gradac
5.	Crpilište Ivanovci- Kuševac
6.	Crpilište Jarčevac
7.	Crpilište Josipovac Punitovački
8.	Crpilište Konkloš
9.	Crpilište-Kučanci
10.	Crpilište Lekić
11.	Crpilište Nove Livade
12.	Crpilište Novi Bezdan
13.	Crpilište Trslana
14.	Crpilište Topolje
15.	Crpilište Pampas
16.	Crpilište Prosine
17.	Crpilište Rad
18.	Crpilište Semeljci
19.	Crpilište Šumarija-Gaj
20.	Crpilište Velimirovac
21.	Crpilište Vinogradi

3.2.1. ODREĐIVANJE UKUPNE TVRDOĆE

Koncentracija magnezija i kalcija u uzorcima vode utvrđena je kompleksometrijskom titracijom s dinatrijevom soli etilendiaminotetraoctene kiseline (EDTA) uz Eriochrom crno T kao indikator. Eriochrom crno T u prisutnosti Mg ili Ca iona daje crvenkasto obojenje. Tijekom titriranja, EDTA prvo reagira sa slobodnim ionima Mg i Ca u otopini. Nakon njihova vezivanja, oslobađaju se ioni koji se vežu na Eriochrom crno T te dolazi do promjene boje iz crvene u plavu [11].

Rezultat izražavamo kao mg CaCO₃/L.



Slika 4. Automatska bireta za titraciju uzoraka i određivanja ukupne tvrdoće

3.2.2. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE VODIKOVIH IONA- PH VRIJEDNOSTI

pH vrijednost vode pokazuje aktivitet vodikovih iona u otopini, a određivanje pH vrijednosti površinskih i podzemnih voda provedeno je prema HRN EN ISO 10523:2012. Koncentracija vodikovih iona određena je pH-metrom (**Slika 5**) koji primjenom kombinirane elektrode, sastavljene od mjernog i referentnog dijela te integriranog senzora za mjerenje temperature, očitava pH vrijednost. Prije početka mjerenja uređaj se kalibrira u tri točke (pH = 4,01; 7,00; 10,01) upotrebom standardnih puferskih otopina [11].



Slika 5. pH-metar

3.2.3. ODREĐIVANJE VODLJIVOSTI

Vodljivost je recipročna vrijednost otpora mjenog pod određenim uvjetima između nasuprotnih stranica jedinične kocke utvrđenih dimenzija u vodenoj otopini ispitivanih uzoraka. Korišten je konduktometar Mettler-Toledo SevenEasy S30 s temperaturnom kompenzacijom (Slika 6). Uređaj je kalibriran korištenjem standardne certificirane otopine od 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a dobiveni rezultati izraženi su mjernom jadicom $\mu\text{S}/\text{cm}$ [11].



Slika 6. Konduktometar Mettler-Toledo SevenEasy S30

3.2.4. ODREĐIVANJE UTROŠKA KALIJEVA PERMANGANATA ($KMnO_4$)

Prirodne organske tvari u podzemnim vodama troše određenu količinu $KMnO_4$ za njihovu oksidaciju, stoga utrošak kalijeva permanganata indicira udio organskih tvari u vodi. Metoda se temelji na zagrijavanju otopine $KMnO_4$ u kiselom mediju pri čemu dolazi do oksidacije organskih tvari što uzrokuje potrošnju određene količine permanganata, ovisno o prisutnoj količini organske tvari u uzorku i o njihovoj kemijskoj strukturi. Osim prirodnih organskih tvari, kalijev permanganat oksidira druge tvari prisutne u uzorku, stoga se utrošak $KMnO_4$ uvjetno uzima kao pokazatelj sadržaja organske tvari u vodi [11].



Slika 7. Automatska bureta za titiranje kalijeva permanganata

3.2.5. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE AMONIJAKA

Koncentracija amonijaka u vodi određena je metodom ionske kromatografije u kojoj se postupak određivanja temelji na unosu uzorka u uređaj eluensom (mobilna faza) koji putuje kolonom gdje se nalazi kationski izmjenjivač (stacionarna faza). Tijekom prolaska kolonom, kationi iz uzorka se raspodjeljuju između mobilne i stacionarne faze te izlazi iz kolone nakon dužeg ili kraćeg vremenskog perioda (retencijsko vrijeme), a to ovisi o samom analitu (kationu). Pomoću konduktometrijskog detektora, na izlasku iz kolone, detektiraju se razdvojeni kationi. Prije ulaska u detektor, kationi otopljeni u eluensu, prolaze kroz supresor u kojem dolazi do zamjene iona eluensa za hidroksilne ione. Na temelju retencijskog vremena

pika kationa na kromatogramu dokazujemo prisutnost određenog kationa u otopini, a na temelju površine pika na kromatogramu, usporedbom s kalibracijskom krivuljom pripremljenom pri istim uvjetima analize, izračuna se koncentracija kationa u uzorku.



Slika 8. Ionski kromatograf za određivanje koncentracije amonijaka

3.2.6. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE MANGANA I ŽELJEZA

Postupak određivanja ukupnog željeza i mangana započinje uvođenjem tekućeg uzorka u radiofrekvencijsku plazmu pomoću raspršivača (u komori za raspršivanje uklanjaju se velike čestice aerosola, dok manje čestice ulaze u plazmu). Energija plazme dovodi do otparavanja otapala te isparavanja nastalih čestica u plinovitu fazu, atomizaciju i ionizaciju elemenata. Preko konusa, pozitivno nabijeni ioni ući će u dio spektrometra koji je pod vakuumom. Smanjenje šuma na detektoru omogućuju elektrostatske leće koje fokusiraju ione, odvajaju ih od neutralnih čestica i fotona nastalih iz plazme. Pozitivno nabijeni ioni zatim ulaze u kvadrupolni analizator masa gdje se primjenom izmjeničnog i istosmjernog električnog polja odvajaju ioni na osnovi njihovog omjera masa/naboj. Nakon kalibracije s određenim standardima vrši se kvantitativno određivanje, a primjenom internog standarda kompenzira se utjecaj matriksa.



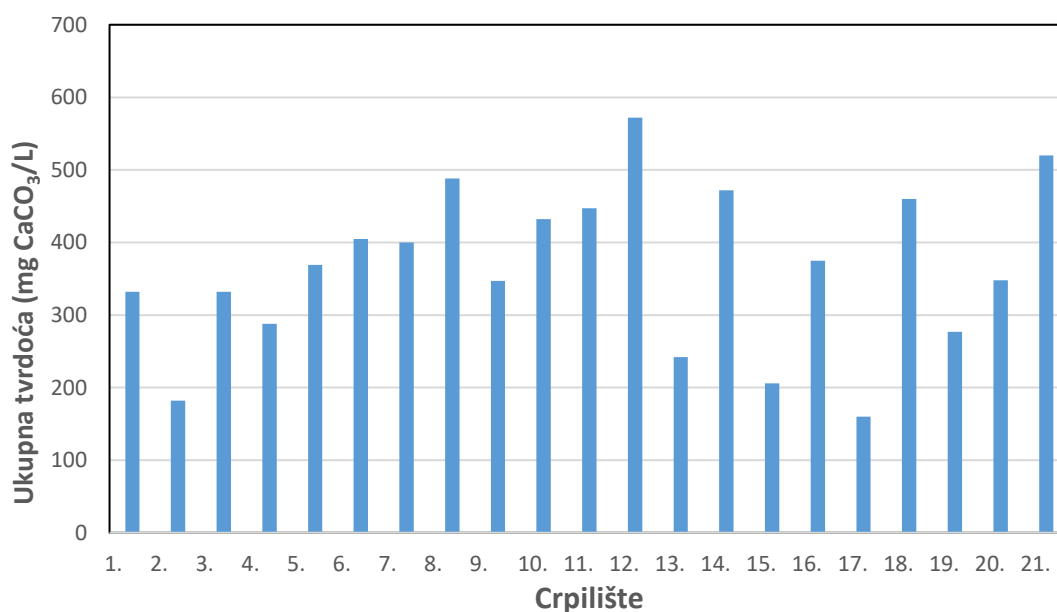
Slika 9. Uređaj za atomsku apsorpcijsku spektrometriju i određivanje koncentracije ukupnog željeza i mangana

4. REZULTATI I RASPRAVA

Uzorkovanje podzemnih voda provedeno je na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom razdoblja siječanj - prosinac 2021. godine u cilju utvrđivanja vrijednosti ukupne tvrdoće. Kvaliteta navedenih uzoraka vode također je praćena mjerenjem pH vrijednost, vodljivosti, utroška kalijeva permanganata, koncentracije amonijaka, koncentracije željeza i koncentracije mangana. Dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 10 - 16**. Primjenom matematičkih modela određene su vrijednost četiri indikatora kvalitete vode (koeficijent adsorpcije natrija (SAR), ostatak natrijevog karbonata (RSC) te Langelierov i Ryznarov indeks) kojima se izražava pogodnost korištenja vode u industrijske svrhe i u svrhu navodnjavanja. Dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 17- 20**.

4.1. UKUPNA TVRDOĆA VODE VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE

Ukupna tvrdoća uzoraka određena je uzorcima vode uzorkovanim na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine, a dobiveni rezultati prikazani su na **Slici 10**.



Slika 10. Ukupna tvrdoća uzoraka vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine

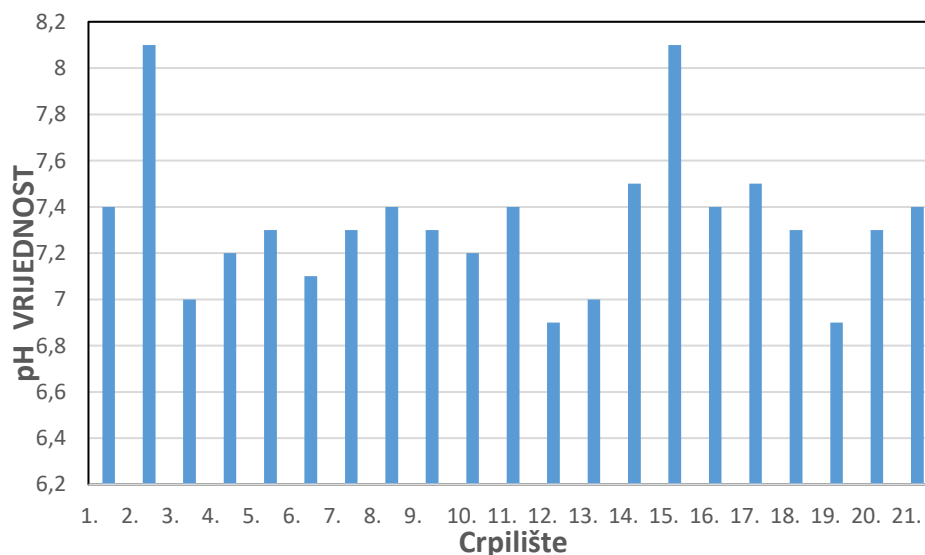
Ukupna tvrdoća uzoraka uzorkovanim na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine bila je u rasponu $160 \text{ mgCaCO}_3 / \text{L}$ ($2,8^\circ \text{nj}$), utvrđenim kod uzorka s vodocrpilišta br. 17 (vodocrpilište Rad), dok je najviša vrijednost ukupne tvrdoće pri analizi uzorka s vodocrpilišta 12 (vodocrpilište Novi Bezdán) od $572 \text{ mgCaCO}_3 / \text{L}$ ($10,3^\circ \text{nj}$).

Prema klasifikacija voda u kategorije tvrdoće navedene u **Tablici 3**, većina uzoraka vode s vodocrpilišta Osječko-baranjske županije ubraja se u kategoriju „umjereno tvrdih voda“, dok kao „lagano tvrde vode“ možemo kategorizirati samo uzorak s vodocrpilišta br. 2 (vodocrpilište Drava) i uzorak s vodocrpilišta br. 17 (vodocrpilište Rad).

Pravilnik 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) ne propisuje maksimalno dozvoljenu koncentraciju, odnosno vrijednost ukupne tvrdoće vode za ljudsku potrošnju.

4.2. pH VRIJEDNOST VODE VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE

pH- vrijednost uzoraka uzorkovanim na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine prikazane su na **Slici 11**.



Slika 11. pH vrijednosti uzoraka vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine

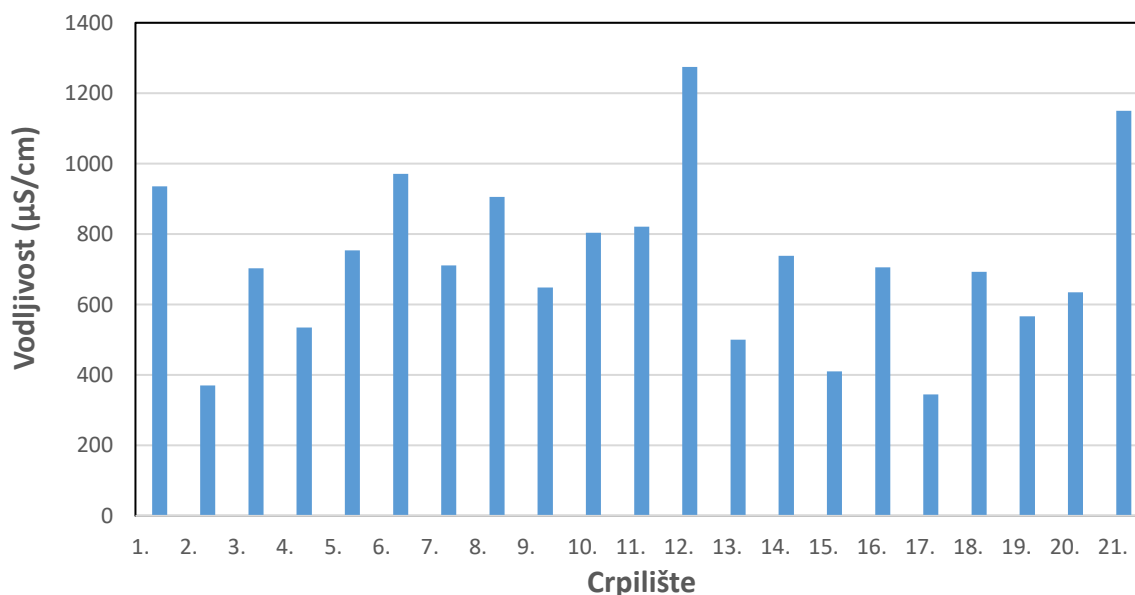
pH vrijednost uzoraka uzorkovanim na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine bila je u rasponu od 6,9 utvrđenim kod uzorka s vodocrpilišta br. 12 i 19 (vodocrpilište Novi Bezdán i vodocrpilište Šumarija-Gaj), dok su najviše pH vrijednost kod uzoraka 2 i 15 (vodocrpilište Drava i vodocrpilište Pampas).

Pravilnik 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) propisuje maksimalno dozvoljenu koncentraciju pH vrijednosti u rasponu od 6,5 do 9,5.

Svi analizirani uzorci s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije imali su pH vrijednost u skladu s odredbama navedenog Pravilnika.

4.3. VODLJIVOSTI UZORAKA VODE VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE

Vrijednosti vodljivosti uzoraka uzorkovanim na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine prikazane su na **Slici 12**.



Slika 12. Vrijednosti vodljivosti uzoraka vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine

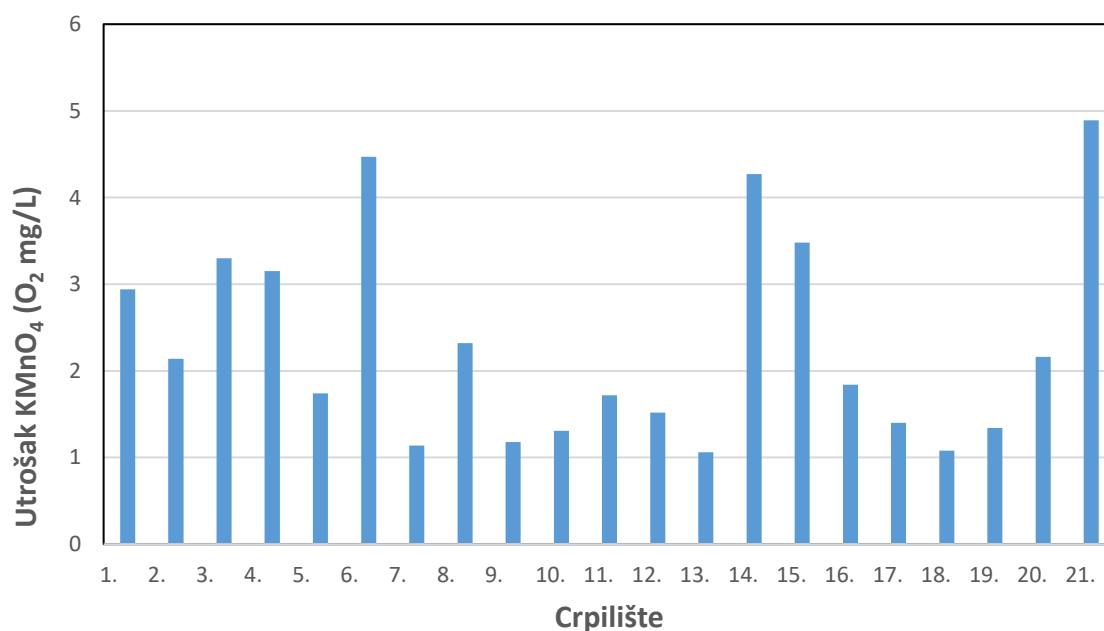
Vrijednosti vodljivosti uzoraka sirove vode uzorkovane na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine bile su u rasponu od 374 $\mu\text{S}/\text{cm}$ koliko je iznosila vodljivost uzorka vode s vodocrpilišta br. 17 (crpilište Rad) do 1275 $\mu\text{S}/\text{cm}$ izmjerenih kod uzorka vode s vodocrpilišta br. 12 (crpilište Novi Beždan).

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) maksimalno dozvoljena vrijednost vodljivosti vode za ljudsku potrošnju iznosi 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Svi analizirani uzorci sirove vode uzorkovani na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije imali su vrijednost vodljivosti u skladu s odredbama navedenog Pravilnika.

4.4. VRIJEDNOSTI UTROŠKA KALIJEVA PERMANGANATA (KMnO_4) VODE VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE

Vrijednosti parametra utrošak KMnO_4 uzoraka sirove vode uzrokovane na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine prikazane su na **Slici 13**.



Slika 13. Vrijednosti parametra utrošak KMnO_4 uzoraka sirove vode uzrokovana na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine

Vrijednosti parametra utrošak KMnO_4 uzoraka sirove vode uzrokovanih na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine bile su u rasponu od 1,06 mgO_2/L zabilježenih pri analizi sirove vode s vodocrpilišta Trslana, dok je najviša vrijednost od 4,89 mgO_2/L dobivena pri analizi podzemne vode s vodocrpilišta Vinogradi. Približno jednaka vrijednost utroška KMnO_4 zabilježena je i pri analizi sirove podzemne vode s vodocrpilišta Jarčevac.

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) maksimalno dozvoljena koncentracija utroška KMnO_4 iznosi 5 mgO_2/L .

Svi analizirani uzorci sirove vode uzorkovani na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije imali su vrijednost parametra utrošak KMnO_4 u skladu s odredbama navedenog Pravilnika. No, iako su ispod MDK vrijednosti, zabilježene vrijednosti utroška KMnO_4 zabilježene kod podzemnih voda vodocrpilišta Vinogradi, Jarčevac te vodocrpilišta Donji Miholjac i Pampas, ukazuju da je prije isporuke navedene vode potrošačima potrebno provesti postupak obrade vode jer je navedena količina prirodnih organskih tvari dovoljna za nastanak muljevitih biofilmova u vodovodnim cijevima te žućkasto obojenje vode.

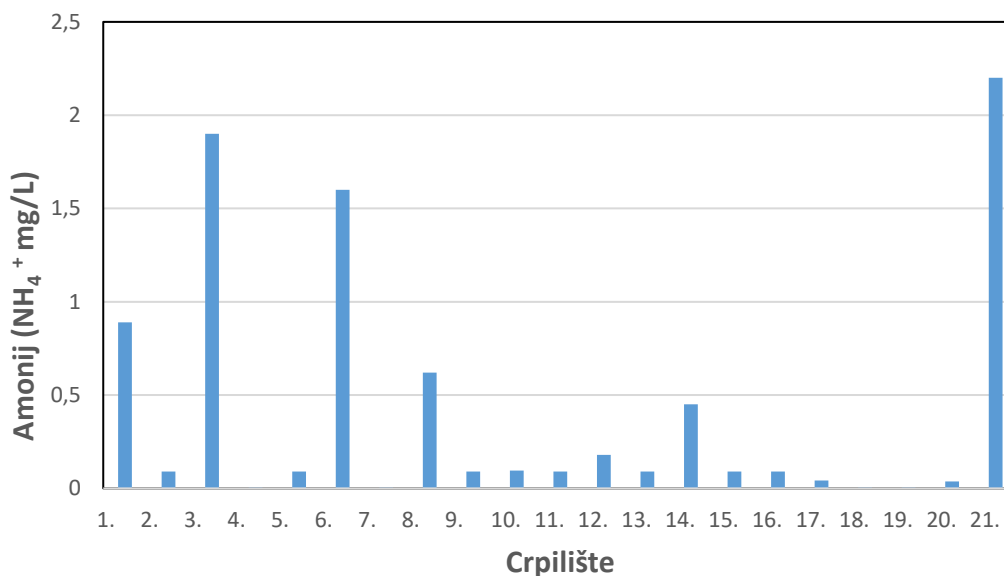
4.5. KONCENTRACIJA AMONIJAKA U VODAMA VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE

Vrijednosti koncentracije amonijaka u uzorcima sirove vode uzorkovane na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine prikazane su na **Slici 14**.

Sa **Slike 14** vidljivo je da prisutnost amonijaka nije zabilježena u uzorcima vode s vodocrpilišta br. 2, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 16 te 18 i 19, odnosno, da su vrijednosti bile ispod granice detekcije analitičke metode. U uzorcima sirove vode ostalih vodocrpilišta, koncentracije amonijaka

tijekom 2021. godine bile su u rasponu od 0,037 mg/L (vodocrpilište Velimirovac) do najviše zabilježenih 2,2 mg/L zabilježenih kod uzorka sirove podzemne vode s vodocrpilišta Vinogradi.

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) maksimalno dozvoljena koncentracija amonijaka iznosi 0,5 mg/L.



Slika 14. Vrijednosti koncentracije amonijaka u uzorcima sirove vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine

Osim na vodocrpilištu Vinogradi, koncentracije amonijaka više od Pravilnikom najviše dozvoljenih 0,5 mg/L, zabilježene su i u uzorcima vodocrpilišta br. 1, 3, 6 i 8 (vodocrpilište Cerić, vodocrpilište Drava, vodocrpilište Donji Miholjac te vodocrpilište Konkloš) što ukazuje da je navedenu sirovu vodu prije isporuke potrošačima nužno tehnološki obraditi u cilju smanjenja koncentracije amonijaka.

4.6. KONCENTRACIJA UKUPNOG ŽELJEZA U VODAMA VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE

Vrijednosti koncentracije željeza dobivene analizama uzoraka sirove vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine prikazane su na **Slici 15**.

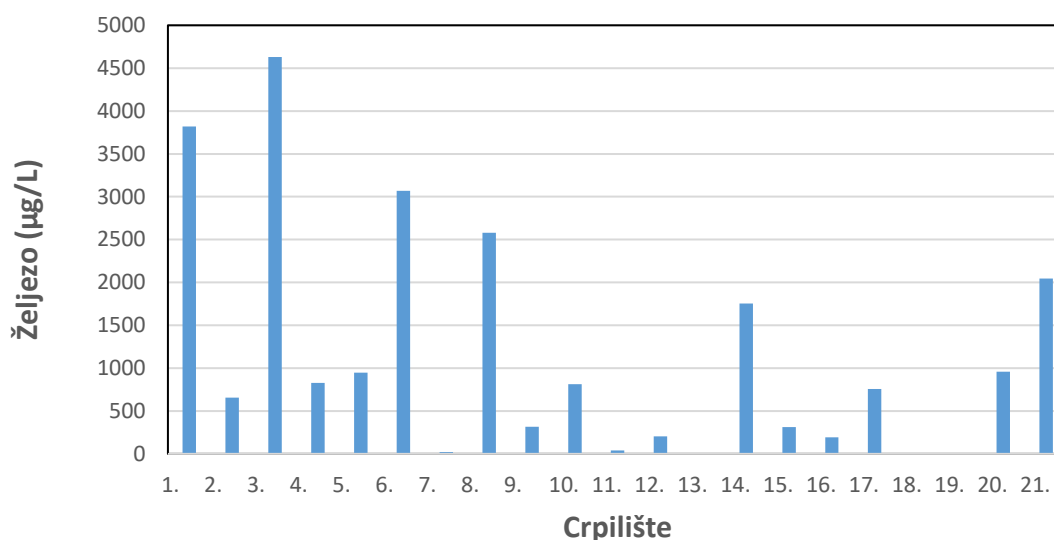
Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnog željeza iznosi 200 µg/L.

Sa **Slike 15** vidljivo je da je većina analiziranih uzoraka sirove vode sadržavala koncentraciju ukupnog željeza višu od Pravilnikom propisane MDK vrijednosti.

Vrijednost koncentracije ukupnog željeza iznad MDK zabilježena je kod uzoraka sirove vode vodocrpilišta br. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 17 te 20 i 21.

Među navedenim, od propisane MDK vrijednosti, najmanje odstupanje zabilježeno je kod uzorka br. 12 i iznosi 205,8 µg/L dok je najveće odstupanje kod uzoraka br. 3 (vodocrpilište Donji Miholjac) s 4629,8 µg/L te crpilišta 1 (Cerić) s 3819,9 µg/L. Iznimno visoke koncentracije ukupnog željeza zabilježene su i kod uzoraka podzemne vode s vodocrpilišta Jarčevac (br. 6) i vodocrpilišta Vinogradi (br. 21).

Sve navedene podzemne vode, koje sadrže koncentracije željeza iznad navedene MDK vrijednosti, prije isporuke potrošačima nužno je tehnološki obraditi kako tijekom isporuke vode u vodovodnim cijevima ne bi došlo do pojačanog nastanka biofilma te kako bi se izbjegla pojava žućkastog obojenja vode.

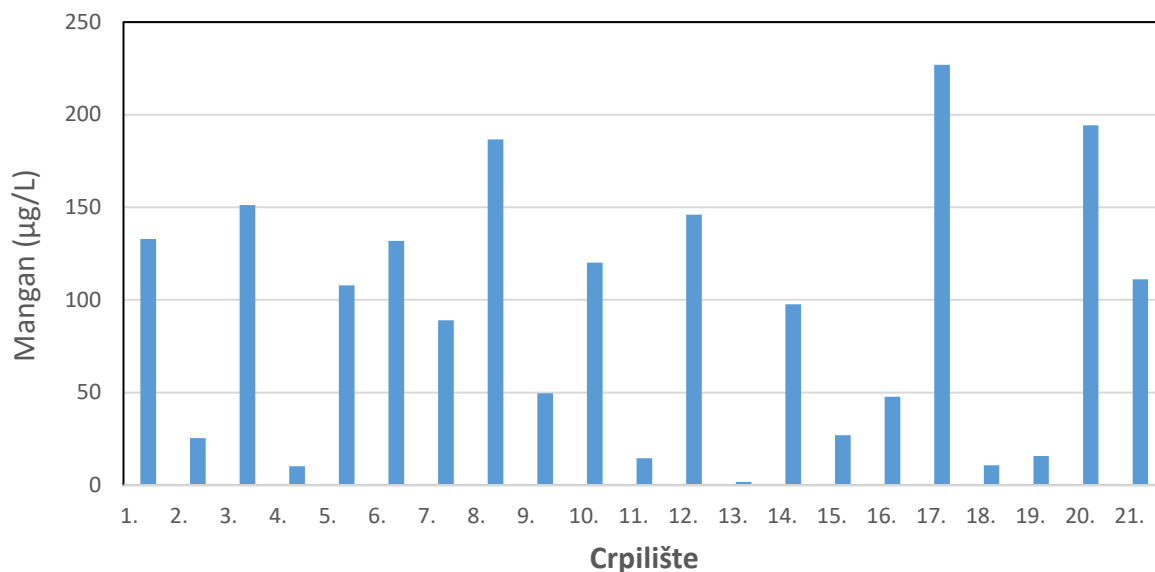


Slika 15. Vrijednosti koncentracije ukupnog željeza u uzorcima sirove vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine

4.7. KONCENTRACIJA MANGANA U VODAMA VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE

Povišene koncentracije mangana često se pojavljuju u vodama koje sadrže povišene koncentracije željeza. Na **Slici 16** prikazane su vrijednosti koncentracija mangana zabilježene u uzorcima sirove vode uzorkovane na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine.

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) maksimalno dozvoljena koncentracija mangana iznosi 50 µg/L.



Slika 16. Vrijednosti koncentracije mangana u uzorcima sirove vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine

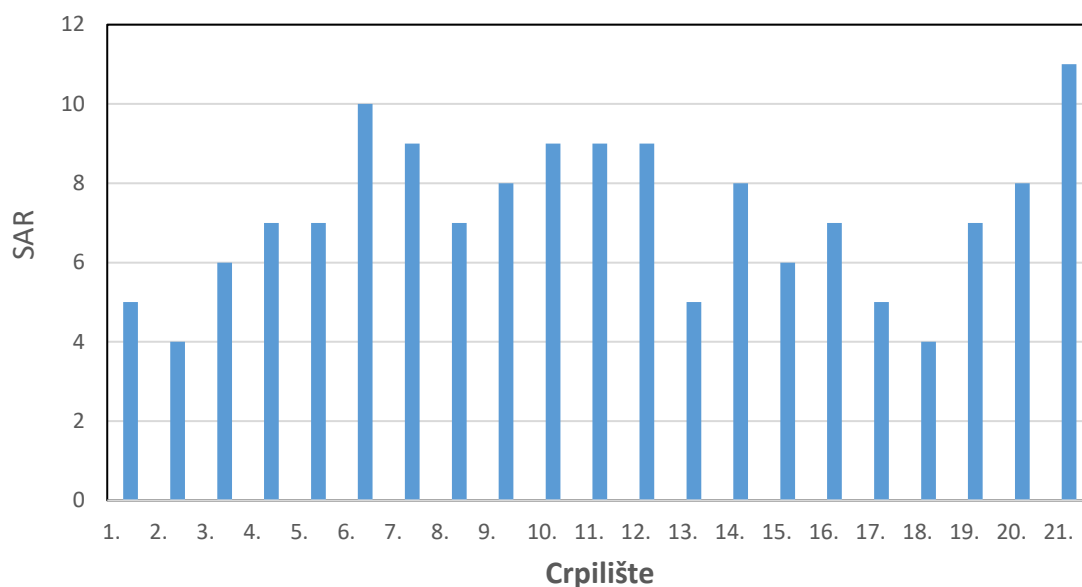
Sa **Slike 16** vidljivo je da je većina analiziranih uzoraka sirove vode sadržavala povišenu koncentraciju mangana. Koncentracije mangana niže od Pravilnikom propisane MDK vrijednosti imali su samo uzorci sirove vode s vodocrpilišta br. 2, 4, 9, 11, 13, 15, te 18 i 19.

Kod uzoraka koji su imali koncentraciju iznad MDK vrijednosti, raspon koncentracija mangana bio je od 89 µg/L, zabilježenih u uzorku vodocrpilišta br. 7 (vodocrpilište Josipovac Punitovački), dok je najviša koncentracija mangana zabilježena kod vodocrpilišta br. 17 (vodocrpilište Rad).

Sve navedene podzemne vode, koje sadrže koncentracije mangana iznad Pravilnikom definirane MDK vrijednosti, obvezno je prije isporuke potrošačima preraditi kako bi se smanjila izlazna vrijednost koncentracije mangana jer povećane koncentracije mangana pogoduju nastanku nepoželjnog biofilma u vodovodnim cijevima, uzrokuju pojavu crnih mrlja na sanitarijama, a kod dugotrajne konzumacije mogu uzrokovati oštećenja neurološkog sustava kod ljudi [5].

4.8. INDIKATORI KVALITETE VODE ZA NAVODNJAVANJE I INDUSTRIJU

Primjenom matematičkih modela i **jednadžbi 1 - 7** izračunate su vrijednosti koeficijenta adsorpcije natrija (SAR), ostatka natrijevog karbonata (RSC) te Langelierov i Ryznarov indeksa kojima se procjenjuje pogodnost korištenja vode za navodnjavanje i u industriji. Dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 17 – 20**.

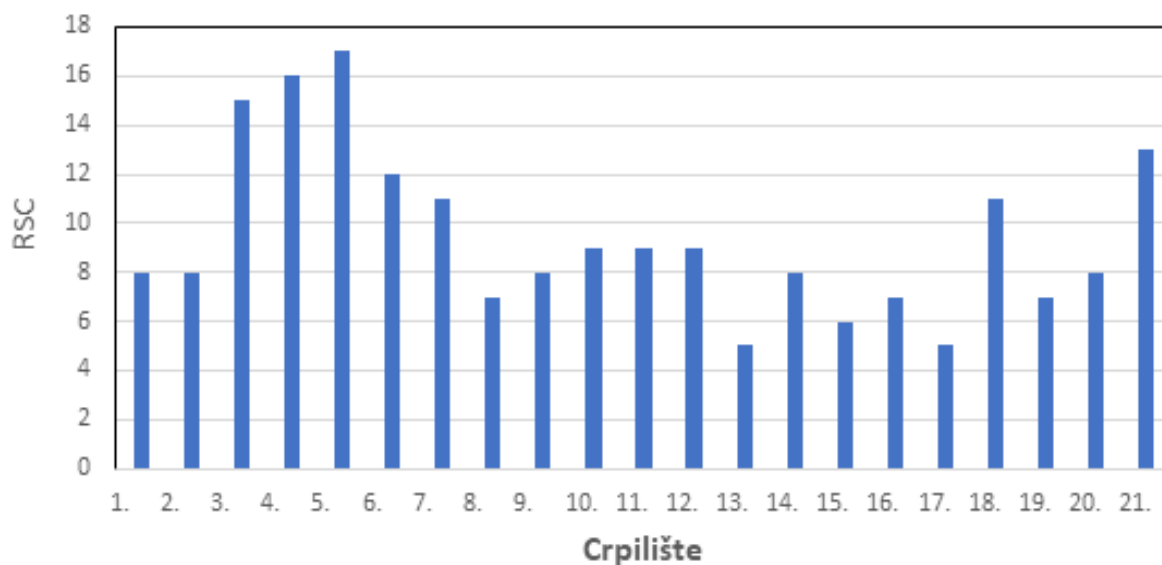


Slika 17. Vrijednosti koeficijenta adsorpcije natrija (SAR) uzoraka sirove vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine

Vode s visokim sadržajem natrija uglavnom nisu prikladne za navodnjavanje, a njihovo nakupljanje u tlu može pogoršati svojstva i kvalitetu tla. Ukoliko je vrijednost koeficijenta adsorpcije natrija (SAR) manja od 3, voda se smatra izuzetno pogodnom za navodnjavanje, dok vode s vrijednošću SAR-a iznad 9 mogu, uz dugotrajno navodnjavanje, imati negativan učinak na kvalitetu tla i razvoj biljke.

Iz prikaza vrijednosti SAR-a na **Slici 17**, može se uočiti da većina sirovih voda vodocrpilišta Osječko-baranjske županije ima SAR manji od 10, što indicira njihovu pogodnost za navodnjavanje. Najviše izračunata vrijednost SAR-a zabilježena je kod uzorka vode s vodocrpilišta br. 21 (vodocrpilište Vinogradi) te uzorka vode s vodocrpilišta br. 6 (vodocrpilište Jarčevac).

Indikatorski parametar ostatka natrijevog karbonata (RSC) također ukazuje na pogodnost kemijskog sastava i prisutnosti natrija u vodi za navodnjavanje. Na **Slici 18** prikazani su rezultati izračuna vrijednosti indikatora RSC.

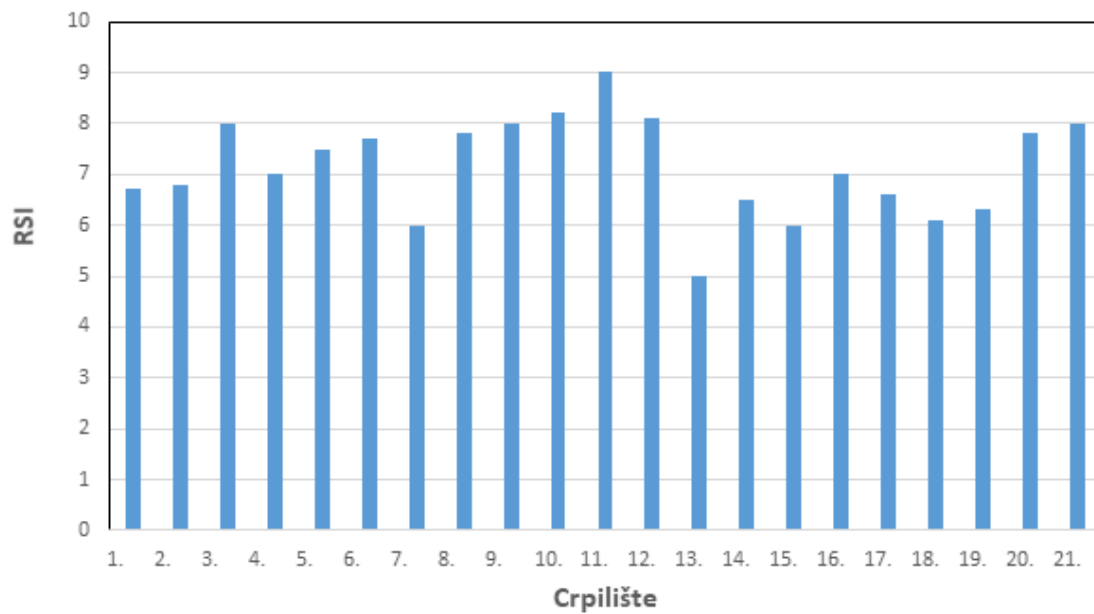


Slika 18. Vrijednosti ostatka natrijevog karbonata (RSC) uzoraka sirove vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine

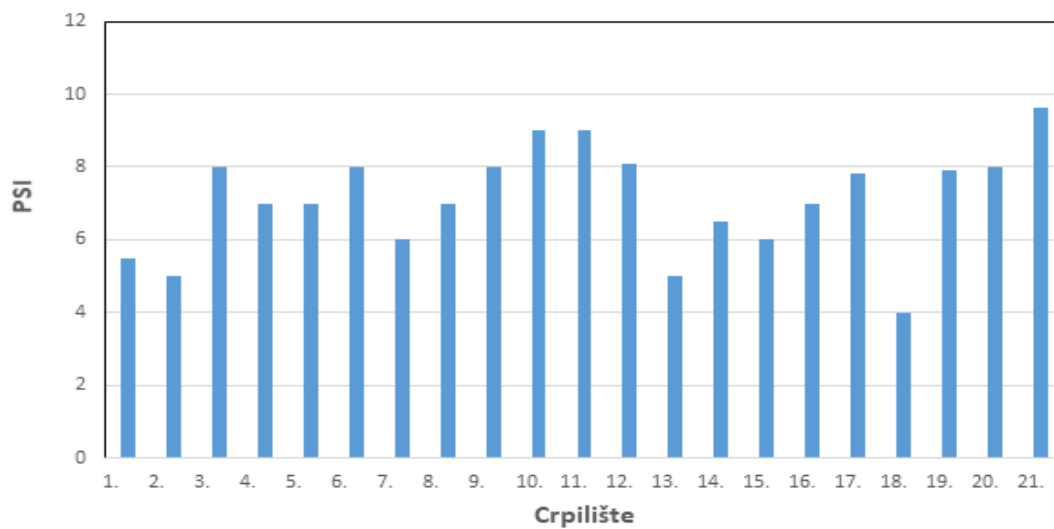
Na **Slici 18** može se uočiti da većina sirovih voda vodocrpilišta Osječko-baranjske županije ima RSC manji od 10 što indicira njihovu pogodnost za navodnjavanje. Svi uzorci imali su pozitivnu vrijednost RSC što ukazuje da je udio kalcija i magnezija u ispitanim uzorcima vode veći od udjela karbonata, što rezultira potpunim taloženjem kalcija i magnezija. Ukoliko su vrijednosti RSC više od 2,5, smatra se da vode nisu prikladne za navodnjavanje, no jedino ukoliko voda sadrži i visoke količine natrija, odnosno ima vrijednost SAR-a iznad 10.

Pogodnost kvalitete vode za industriju može se procijeniti vrijednošću Langelierova indeksa zasićenja (LSI) i Ryznarova indeksa stabilnosti (RSI) koji indiciraju sklonost vode k taloženju kamenca te korozivnost vode.

Vrijednosti Ryznarova indeksa (RSI) i Puckoriusova indeksa (PSI) voda vodocrpilišta Osječko-baranjske županije prikazane na **Slici 19 i 20**.



Slika 19. Vrijednosti Ryznarova indeksa (RSI) uzoraka sirove vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine



Slika 20. Vrijednosti Puckoriusova indeksa (PSI) uzoraka sirove vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine

Sa **Slika 19 i 20** vidljivo je da su vrijednosti Ryznarova indeksa (RSI) uzoraka sirove vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine bile u rasponu od 5 do 9 dok su vrijednosti Puckoriusova indeksa (PSI) bile u rasponu od 4 (crpilište br. 4) do 9,5 (crpilište br. 21). S obzirom da su sve izračunate vrijednosti RSI i PSI veća od nule, indeksi ukazuju da ispitivane vode teže taloženju kamenca slabo korozivnih do korozivnih svojstava, stoga sve ispitivane vode prije korištenja u industriji treba preraditi metodama mekšanja i neutralizacije vode.

5. ZAKLJUČCI

Tvrdoća vode jedan je od važnijih parametara koji određuje mogućnost namjene vode jer tijekom uporabe tvrde vode dolazi do taloženja soli kalcija i magnezija pri čemu nastaju teško topljivi talozi kalcijevih i magnezijevih karbonata. Navedena pojava naročito uzrokuje probleme na površinama gdje dolazi do izmjene topline jer se na njima navedeni talozi pojačano stvaraju. Vrlo tvrde vode nisu povoljne niti za distribuciju u vodoopskrbnom sustavu jer mogu iz istih razloga oštetiti kućanske uređaje.

Tvrdoća vode također je ograničavajući čimbenik korištenja i učinkovitosti navodnjavanja jer povećane koncentracije soli smanjuju permeabilnost vode, kod dugoročnog navodnjavanja mijenjaju kemijski sastav te smanjuju prinos.

Cilj ovog rada bio je ispitati i usporediti tvrdoću podzemnih voda koje se zahvaćaju na crpilištima Osječko-baranjske županije. Kvaliteta uzoraka podzemne vode određena je i analizama pH vrijednosti, vodljivosti, utroška kalijeva permanganata, koncentracija amonijaka, ukupnog željeza i mangana.

Korištenjem matematičkih modela određeni su indeksi kvalitete vode koji ukazuju na mogućnost namjene vode za industriju i navodnjavanje.

Na temelju rezultata istraživanja u ovom radu, mogu se napraviti sljedeći zaključci:

1. Prema klasifikaciji voda u kategorije tvrdoće, navedene u **Tablici 3**, većina uzoraka vode s vodocrpilišta Osječko-baranjske županije ubraja se u kategoriju „umjereno tvrdih voda“, dok kao „lagano tvrde vode“ možemo kategorizirati samo uzorak s vodocrpilišta br. 2 (vodocrpilište Drava) i uzorak s vodocrpilišta br. 17 (vodocrpilište Rad).
2. Pravilnik 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), ne propisuje maksimalno dozvoljenu koncentraciju, odnosno vrijednost ukupne tvrdoće vode za ljudsku potrošnju.
3. pH vrijednost uzoraka uzorkovanim na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine, bila je u rasponu od 6,9 utvrđenim kod uzorka s vodocrpilišta br. 12

- i 19 (vodocrpilište Novi Bezdán i vodocrpilište Šumarija-Gaj), dok su najviše pH vrijednost zabilježene kod uzoraka 2 i 15 (vodocrpilište Drava i vodocrpilište Pampas).
4. Vrijednosti vodljivosti uzoraka sirove vode uzorkovane na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine bile su u rasponu od 374 $\mu\text{S}/\text{cm}$ koliko je iznosila vodljivost uzorka vode s vodocrpilišta br. 17 (crpilište Rad) do 1275 $\mu\text{S}/\text{cm}$ izmjerenih kod uzorka vode s vodocrpilišta br. 12 (crpilište Novi Bezdán).
 5. Svi analizirani uzorci sirove vode uzorkovani na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije imali su vrijednost parametra utrošak KMnO_4 u skladu s odredbama navedenog Pravilnika. No, iako su ispod MDK vrijednosti, zabilježene vrijednosti utroška KMnO_4 kod podzemnih voda vodocrpilišta Vinogradi, Jarčevac te vodocrpilišta Donji Miholjac i Pampas, ukazuju da je prije isporuke navedene vode potrošačima potrebno provesti postupak obrade vode jer je navedena količina prirodnih organskih tvari dovoljna za nastanak muljevitih biofilmova u vodovodnim cijevima te žućkasto obojenje vode.
 6. Sa **Slike 14** vidljivo je da prisutnost amonijaka nije zabilježena u uzorcima vode s vodocrpilišta br. 2, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 16 te 18 i 19, odnosno, da su vrijednosti bile ispod granice detekcije analitičke metode. U uzorcima sirove vode ostalih vodocrpilišta, koncentracije amonijaka bile su tijekom 2021. godine u rasponu od 0,037 mg/L (vodocrpilište Velimirovac) do najviše zabilježenih 2,2 mg/L, zabilježenih kod uzorka sirove podzemne vode s vodocrpilišta Vinogradi.
 7. 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) maksimalno dozvoljena koncentracija amonijaka iznosi 0,5 mg/L.
 8. Među navedenim, od propisane MDK vrijednosti, najmanje odstupanje zabilježeno je kod uzorka br. 12 i iznosi 205,8 $\mu\text{g}/\text{L}$ dok je najveće odstupanje kod uzoraka br. 3 (vodocrpilište Donji Miholjac) s 4629,8 $\mu\text{g}/\text{L}$ te crpilišta 1 (Cerić) s 3819,9 $\mu\text{g}/\text{L}$. Iznimno visoke

koncentracije ukupnog željeza zabilježene su i kod uzoraka podzemne vode s vodocrpilišta Jarčevac (br. 6) i vodocrpilišta Vinogradi (br. 21).

9. Kod uzoraka koji su imali koncentraciju iznad MDK vrijednosti, raspon koncentracija mangana bio je od 89 µg/L zabilježenih u uzorku vodocrpilišta br. 7 (vodocrpilište Josipovac Punitovački) dok je najviša koncentracija mangana zabilježena kod vodocrpilišta br. 17 (vodocrpilište Rad).
10. Sa **Slika 19 i 20** vidljivo je da su vrijednosti Ryznarova indeksa (RSI) uzoraka sirove vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije tijekom 2021. godine bile u rasponu od 5 do 9 dok su vrijednosti Puckoriusova indeksa (PSI) bile u rasponu od 4 (crpilište br. 4) do 9,5 (crpilište br. 21). S obzirom da su sve izračunate vrijednosti RSI i PSI veća od nule, indeksi ukazuju da ispitivane vode teže taloženju kamenca slabo korozivnih do korozivnih svojstava, stoga sve ispitivane vode prije korištenja u industriji treba preraditi metodama mekšanja i neutralizacije vode.

6. LITERATURA

1. Hrvatska tehnička enciklopedija,
<https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/voda.pdf> (18.5.2022.)
2. Shematski prikaz molekule vode
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Voda#/media/Datoteka:Watermolecule.png>
(17.5.2022.)
3. Žic, E., Gobin, I., Batičić, L. Strukturalna analiza molekule vode i njena fizikalna svojstva. Zbornik Radova Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci, 23(1), 99-117. 2020.
4. Mildner, B, Voda, prezentacija
<https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/14obk-p3-voda.pdf> (25.5.2022.)
5. Kukučka, N., Kukučka, N. M.: Fizičko-hemijski sastav svetskih prirodnih voda. Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 2013.
6. Habuda-Stanić, M.: Vodom do zdravlja. *Proceedings of 13th International Scientific and Professional Conference WITH FOOD TO HEALTH*. Ur. Babić, J., Šubarić, D., Jašić, M., Prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Osijeku i Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, 2021.
7. Korać, V: Tehnologija vode, Sveučilište Zagreb, Zagreb, 1962.
8. Mijatović, I, Matošić, M: Tehnologija vode. Interna skripta, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2008.
9. Habuda-Stanić M, Kuleš M, Kalajdžić B, Romić Ž: Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination* 210:157-163, 2007.
10. Šimunić, I.: Uređenje voda, Zagreb: Hrvatska sveučilišna naklada, 2013.
11. Habuda-Stanić, M., Stjepanović, M. : Tehnologija vode i obrada otpadnih voda. Interna skripta. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2022.

12. Kralj E: Pokazatelji i indeksi kakvoće podzemnih i površinskih voda istočne Hrvatske. Doktorska disertacija. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2017.
13. Crites R W, Middlebrooks E J, Reed S C: Natural Wastewater Treatment Systems, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.
14. Roberge P R: Corrosion Inspection and Monitoring, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2007.
15. Lindeburg M R: Civil Engineering Reference Manual for the PE Exam, 13th edition, Professional Publications Inc., Belmont, CA, 2012.
16. Borch M A, Smith S A, Noble L N: Evaluation and restoration of water supply wells, AWWA, 1993.
17. Habbart L: Treatment of cooling water, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
18. Informacija o stanju vodoopskrbe na području Osječko-baranjske županije, Osijek, listopada 2016., materijal za sjednicu.
https://www.obz.hr/pdf/2016/26_sjednica/07_informacija_o_stanju_vodoopskrbe_na_podrucju_obz.pdf (15.6.2022.)