

Utvrđivanje prisutnosti mikroonečišćivala u slivu rijeke Bednje

Kovačić, Lovro

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:972771>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET VARAŽDIN

LOVRO KOVAČIĆ

UTVRĐIVANJE PRISUTNOSTI MIKROONEČIŠĆIVALA U SLIVU RIJEKE
BEDNJE

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2024.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za _____ u _____ sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, _____

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:
Prof.dr.sc. Sanja Kovac

Članovi povjerenstva

- 1) Doc.dr.sc. Ivana Presecka
- 2) Doc.dr.sc. Jelena Lobjorec
- 3) Doc.dr.sc. Lucija Radetić
- 4) Izv.prof.dr.sc. Ivana Grčić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET VARAŽDIN

LOVRO KOVAČIĆ

UTVRĐIVANJE PRISUTNOSTI MIKROONEČIŠĆIVALA U SLIVU RIJEKE
BEDNJE

DETERMINING THE PRESENCE OF MICROPOLLUTANTS IN THE BEDNJA
RIVER BASIN

DIPLOMSKI RAD

KANDIDAT:

Lovro Kovačić

MENTORICA:

doc. dr. sc. Ivana Presečki

KOMENTORICA:

doc. dr. sc. Jelena Loborec

NEPOSREDNA VODITELJICA:

doc. dr. sc. Lucija Radetić

VARAŽDIN, 2024.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

UTVRĐIVANJE PRISUTNOSTI MIKROONEČIŠĆIVALA U SLIVU RIJEKE BEDNJE

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc. dr. sc. Ivane Presečki**, komentorstvom **doc. dr. sc. Jelene Loborec** te neposrednim voditeljstvom **doc. dr. sc. Lucije Radetić**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 28.06.2024.

Lovro Kovačić

(Ime i prezime)



(Vlastoručni potpis)

**IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI DIPLOMSKOG RADA S VEĆ
OBJAVLJENIM RADOVIMA**

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

UTVRĐIVANJE PRISUTNOSTI MIKROONEČIŠĆIVALA U SLIVU RIJEKE BEDNJE

pregledan anti-plagijat programskim paketom Turnitin te da postotak sličnosti cjelovitog diplomskog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti diplomskog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 26.6.2024.

doc. dr. sc. Ivana Presečki
(Mentor)

Ivana Presečki

(Vlastoručni potpis)

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Ivani Presečki, komentorici doc. dr. sc. Jeleni Loborec te neposrednoj voditeljici diplomskog rada doc. dr. sc. Luciji Radetić na svim savjetima, informacijama i pomoći vezanim za ovaj rad.

Također, zahvaljujem se svojim roditeljima koji su cijelo vrijeme bili podrška kroz moje školovanje.

Lovro Kovačić

Sažetak

Naslov: Utvrđivanje prisutnosti mikroonečišćivala u slivu rijeke Bednje

Rast populacije ljudi i razvoj industrija dovodi do eksponencijalne potrebe za potražnjom i potrošnjom lijekova, pesticida, kemikalija u proizvodnim procesima, što rezultira učestalijim pojavama raznih onečišćujućih tvari u okolišu. Kako rastu potrošačke navike ljudi tako dolazi i do pojave divljih odlagališta zbog nesavjesno odbačenog opada, prekomjerne upotrebe pesticida i drugih tvari što doprinosi širenju mikroonečišćivala (u nastavku: MO) u okolišu.

Konvencionalne metode pročišćavanja otpadnih voda često nisu dovoljno učinkovite u uklanjanju MO tvari zbog strukture samih spojeva i njihovih niskih koncentracija. MO se definiraju kao biološka ili kemijska onečišćenja prisutna u podzemnim i površinskim vodama u koncentracijama izraženim u mikrogramima po litri ($\mu\text{g/L}$) i nanogramima po litri (ng/L).

U ovom istraživanju, provedena je identifikacija MO tvari prisutnih u slivu rijeke Bednje. Uzorci su prikupljeni na sedam različitih lokacija u veljači i travnju 2024. godine radi usporedbe pojavljivanja određenih spojeva. Također, uzeti su u obzir i podaci prikupljeni u istom periodu 2023. godine. Analiza sastava vodenog okoliša provedena je primjenom tekućinske kromatografije spregnute s tandemskom masenom spektrometrijom kvadrupola i analizatora vremena leta.

Ključne riječi: rijeka Bednja, mikroonečišćivala, masena spektrometrija, tekućinska kromatografija

Abstract

Title: Determining the presence of micropollutants in the Bednja River Basin

Human population growth and industrial development have led to an exponential need for demand and consumption of pharmaceuticals, pesticides, chemicals in production processes which results in more frequent occurrence of various pollutants in the environment. Excessive consumption has caused an increase in illegal dumping sites as well as the heavy use of pesticides and other substances, which contribute to the spread of micropollution (next: MP) in the environment.

Conventional wastewater treatment methods are often not effective enough in removing MPs due to the dimensions of the compounds and their low concentrations. MPs are defined as biological or chemical contaminants present in groundwater and surface water in concentrations expressed in micrograms per liter ($\mu\text{g/L}$) and nanograms per liter (ng/L).

In this research, the identification of MPs present in the Bednja river basin was carried out. Samples were collected at seven different locations in February and April 2024 in order to compare the occurrence of certain compounds. Data collected in the same period in 2023 were also taken into account. The analysis of the composition of the aquatic environment was carried out using the hybrid LC/MS Q-TOF (liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry) methodology. This technique uses a device that combines mass spectrometry and liquid chromatography.

Keywords: the Bednja River, micropollutants, mass spectrometry, liquid chromatography

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. ONEČIŠĆENJE I MIKROONEČIŠĆIVALA.....	2
2.1. Vrste mikroonečišćivala.....	2
2.1.1. Farmaceutici.....	3
2.1.2. Industrijski spojevi i plastifikatori.....	4
2.1.3. Hormoni (Endokrini disruptori).....	5
2.1.4. Usporivači gorenja.....	5
2.1.5. Perfluorirani spojevi.....	6
2.1.6. Pesticidi.....	6
3. ZAKONODAVNI OKVIR.....	8
4. SLIV RIJEKE BEDNJE.....	9
4.1. Poljoprivreda na slivu rijeke Bednje.....	10
4.2. Industrija u Varaždinskoj županiji.....	11
4.3. Lokacije odbačenog otpada i gospodarenje otpadom na području sliva rijeke Bednje.....	12
4.4. Lokacije ispusta otpadnih voda na području sliva rijeke Bednje.....	14
5. EXPERIMENTALNI DIO.....	16
5.1. Uzorkovanje.....	16
5.1.1. Plan uzorkovanja.....	17
5.1.2. Vrste uzoraka prilikom uzorkovanja.....	17
5.1.3. Oprema i spremnici.....	17
5.1.4. Transport i čuvanje uzoraka.....	18
5.2. Uzorkovanje na slivu rijeke Bednje.....	18
5.3. Lokacije uzorkovanja.....	19
5.4. Priprema uzoraka za analizu visoke razlučivosti.....	22
5.5. Analiza visoke razlučivosti.....	23

6. REZULTATI	26
7. RASPRAVA	37
7.1. Tumačenje dobivenih rezultata analiza	37
7.2. Stanje analiza MO u svijetu	43
7.3. Mogućnost uklanjanja MO tvari	45
7.3.1. Membransko odvajane MO tvari	46
7.3.2. Proces adsorpcije	49
7.3.3. Proces oksidacije	49
8. ZAKLJUČAK	50
9. LITERATURA	51

1. UVOD

Mikroonečišćujuće tvari (u nastavku: MO) relativno su nov pojam, a odnosi se na štetne tvari koje su u okolišu prisutne u vrlo niskim koncentracijama pa su godinama prolazile ispod radara te se nisu kontrolirale. Proteklih nekoliko godina sve se više daje na njihovu važnosti i okosnica su mnogih znanstveno istraživačkih radova. Razvojem tehnologija javlja se i potreba za korištenjem novih tvari koje tako mogu završiti u vodenom okolišu. Također, konvencionalne tehnike u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda (u nastavku: UPOV) nisu potpuno učinkovite u uklanjanju MO tvari zbog sitnih čestica koje uspijevaju proći te tako završavaju u recipijentima. Onečišćenja prisutna u vodenim sustavima predstavljaju ozbiljan problem te je shodno tome očuvanje vodenog okoliš od iznimne važnosti kako bi se negativni učinci na okoliš i zdravlje ljudi i životinja sveli na minimum [1].

Jedan od najvećih globalnih problema je nepravilno ispuštanje otpadnih voda u vodene ekosustave. Kada se „neobrađena otpadna voda ispušta u okoliš, to dovodi do smanjenja koncentracije otopljenog kisika zbog biorazgradnje organskih tvari u otpadnoj vodi“. Tvari prisutne u vodi podložne su mnogim promjenama i transformacijama što otežava njihovu karakterizaciju i samu detekciju. Također, neki spojevi podložni su bioakumulaciji i biomagnifikaciji čime se tvari unose u hranidbeni lanac. Kako bi se to spriječilo ili barem smanjilo potrebno je pravilno upravljanje i odgovorno ponašanje industrija te korištenje najnovijih tehnika pročišćavanja otpadne vode, poput upotrebu membranske filtracije i reverzne osmoze [2].

U ovom radu, provedena je identifikacija MO prisutnih u slivu rijeke Bednje, koristeći prikupljanje uzoraka na sedam različitih lokacija u različitim vremenskim intervalima. Kako bi se detaljno analizirao sastav vodenog okoliša, primijenjena je hibridna LC/MS Q-TOF (eng: liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry) tehnika. Navedena uređaj koristi tehniku koja predstavlja spoj masene spektrometrije i tekuće kromatografije, opremljen tehnologijom kvadrupola i analizatorom vremena leta mase. Ovim sofisticiranim pristupom omogućena je visoka rezolucija i preciznost u identifikaciji MO prisutnih u vodnom okolišu. Dobivenim rezultatima pospješuje se razumijevanje prisutnosti i kretanje MO u rijeci Bednji, pružajući temelj za zaštitu i očuvanje vodenih ekosustava i zdravlja ljudi koji ovise o ovom prirodnom resursu.

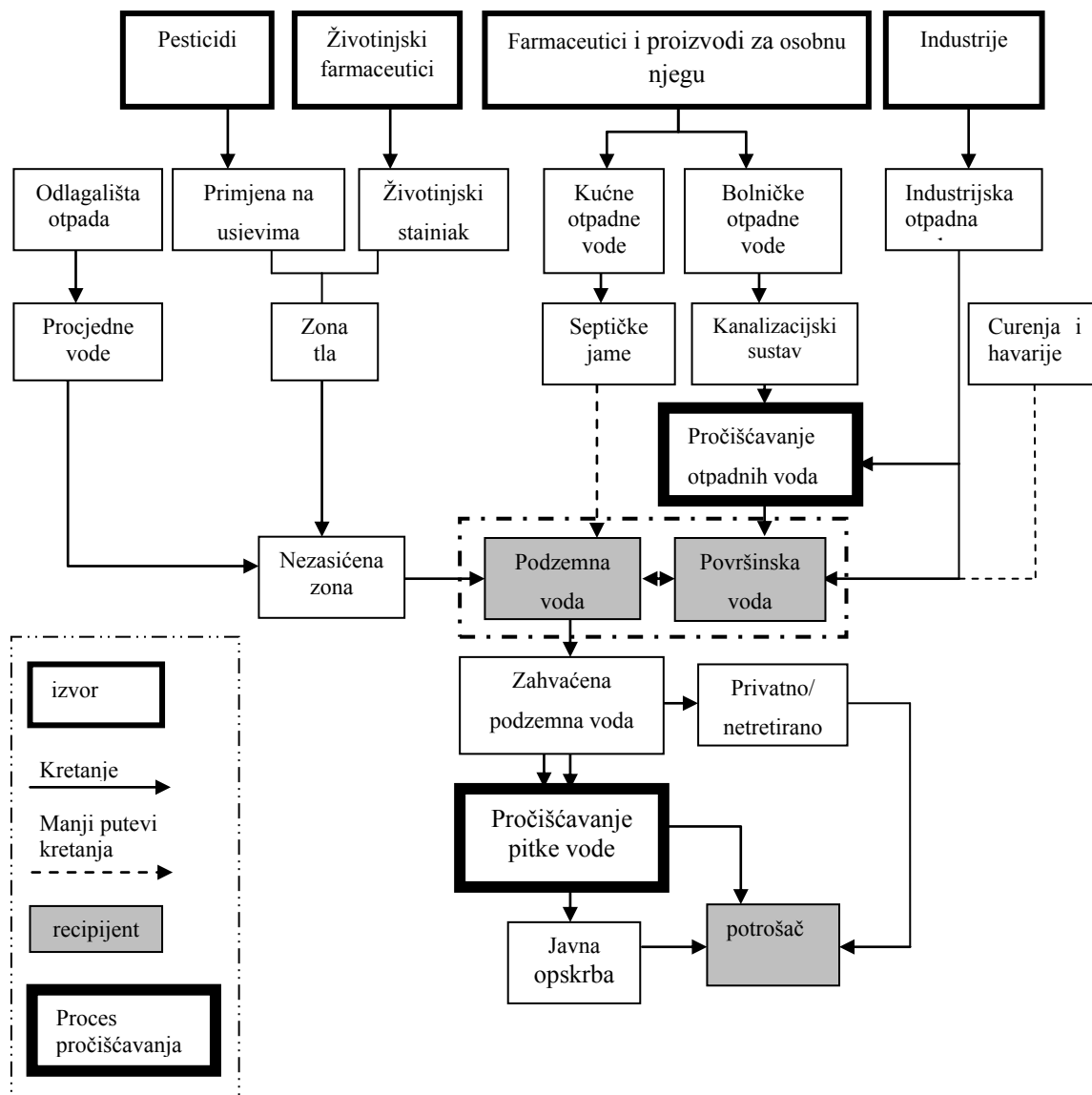
2. ONEČIŠĆENJE I MIKROONEČIŠĆIVALA

MO predstavljaju čestice koje se u vodenim tijelima nalaze u koncentracijama manjim od jednog mikrograma po litri, a svojom prisutnosti predstavljaju izgledan rizik po ljudsko zdravlje [1]. MO tvari su naširoko prisutne u okolišu uslijed djelovanja čovjeka ispuštanjem nepročišćenih odnosno neadekvatno pročišćenih otpadnih voda u okoliš. Prisutnost MO u vodama također dolazi i zbog ispiranja s poljoprivrednih zemljišta, ispuštanjem otpadnih voda iz različitih industrijskih procesa uključujući i industriju mliječnih proizvoda i peradi, odlagališta otpada, akvakultura i sl. [3]. Nadalje, MO između ostalog uključuju spojeve iz proizvoda za osobnu njegu, deterdženata i drugo [4].

2.1. Vrste mikroonečišćivala

MO kao izraz predstavljaju širok pojam te obuhvaćaju farmaceutike, industrijske spojeve, pesticide, hormone, usporivače gorenja te perfluorirane spojeve. Područje istraženosti MO je maleno te „postoji veliki nedostatak znanstvenih podataka relevantnih za utjecaje i sudbinu MP s različitim koncentracijama onečišćivala“ [4].

Shema prikazana na slici 1 daje uvid u izvore MO poput pesticida, farmaceutika, industrijskih spojeva te njihovo kretanje u okolišu. Tako pesticidi i životinjski farmaceutici direktno odlaze ispiranjem sa zemljišta u površinske i podzemne vode. Ostale MO tvari prema zakonskim okvirima prolaze preko sustava kanalizacija ili pojedinačne odvodnje sadržaja septičkih jama na uređaje za pročišćavanje otpadnih voda gdje se podvrgavaju određenim tehnikama pročišćavanja otpadne vode. Problem nastaje činjenicom što je današnjim dostupnim tehnologijama nemoguće u potpunosti ukloniti sva onečišćivala a posebice farmaceutike koji ostaju u koritima površinskih voda nakon ispuštanja efluenta UPOV-a [4].



Slika 1. Shema MO i njihovo kretanje u okolišu [4]

2.1.1. Farmaceutici

Farmaceutici su onečišćujuće tvari koje su u širokoj upotrebi za potrebe liječenja ljudi i životinja. Farmaceutike karakterizira velika raznolikost te se oni dijele na antibiotike, analgetike, protuupalne lijekove, psihijatrijske lijekove, β -blokatore, regulatore lipida te rendgenske kontraste [5]. Upotreba farmaceutika povećava se u hladnijem razdoblju godine kada vladaju razne zaraze i bolesti liječene lijekovima (antibioticima) te se oni tada u većim koncentracijama nakupljaju odnosno ispuštaju u riječna vodena tijela, a posebice u razvijenim dijelovima svijeta gdje je potrošnja proporcionalna s razvijenosti zemlje [3]. Europska komisija unutar Direktive o vodama

postavlja dopuštenu granicu za detekciju farmaceutika u površinskim vodama i tlu do 10 ppm i 10 mg/kg [4].

Konzumacijom lijekova ljudsko tijelo ne apsorbira spojeve farmaceutika u potpunosti pa se dio njih izlučuje i kroz tjelesne izlučevine. Nadalje, veliki problem nastaje neodgovornim ponašanjem, odnosno bacanjem lijekova u okoliš i/ili sustav kanalizacijske mreže kućanstva. Zbog navedenog dolazi do nakupljanja farmaceutika u vodenom okolišu te do pojave rezistentnosti mikroorganizama na određene lijekove i njihove spojeve. Glavni izvori farmaceutika u okolišu su komunalne otpadne vode, otpadne vode s farmaceutskih i kemijskih industrija, procjedne otpadne vode s odlagališta otpada, bolničke otpadne vode te farme sa životinjama. Što se tiče sudbine ovih spojeva u vodenom okolišu „oni se mogu adsorbirati na suspendirane čvrste tvari, koloide i otopljenu organsku tvar ili/i biti podvrgnuti biotičkim, kemijskim i fizikalno-kemijskim transformacijama“ [6].

Postrojenja za obradu otpadnih voda također mogu biti izvori pojave farmaceutika u okolišu. U nekim slučajevima izmjerena je veća koncentracija farmaceutika na izlaznom toku postrojenja za obradu otpadnih voda nego na ulaznom toku, što se može povezati s pretvorbom metabolita u početni spoj [7].

Koncentracije nekih farmaceutika ili njihovih metabolita vrlo je zahtjevno odrediti te su potrebna daljnja istraživanja i razvoj tehnologija. Njihova koncentracija u okolišu ovisi o otpornosti pojedinih tvari na fotokemijsku i mikrobiološku razgradnju ili već spomenutu adsorpciji na čvrste tvari. Farmaceutici koji imaju sposobnost adsorpcije akumuliraju se na tlu ili sedimentu površinskih voda tekućica i stajačica, dok se topive tvari transportiraju u vode [8].

2.1.2. Industrijski spojevi i plastifikatori

Industrijski spojevi obuhvaćaju tvari koje se primarno koriste u industrijskim procesima, posebno u kemijskoj industriji, a među njima su i plastifikatori. Plastifikatori su česti sastojci u proizvodnji, a njihova je uloga poboljšanje plastičnosti proizvoda. Koriste se kod proizvodnje plastičnih proizvoda i njihovih ambalaža, epoksidnih smola, obloga za cijevi, termičkog tiskarskog papira, medicinskih implantata te tehnoloških uređaja poput CD-ova i mobilnih telefona. Bisfenol-A (BPA), bisfenol-S (BPS),

bisfenol-F (BPF) i di-(2-etilheksil) ftalat (DEHP) su česti plastifikatori koji se nalaze u okolišu i često su povezani s endokrinim poremećajima i problemima u razvoju živog svijeta [9].

2.1.3. Hormoni (Endokrini disruptori)

Hormoni su od iznimne važnosti za funkcioniranje organizma živih bića. Oni kontroliraju različite funkcije u tijelu (rast, razvoj i sl.) te su ključni za održavanje ravnoteže organizma. Endokrini disruptori (u nastavku: ED) „egzogene su kemikalije koje mijenjaju funkciju endokrinog sustava, čime dovode do štetnih učinaka na zdravlje“ [10].

ED-i imaju negativni učinak na hormonske sustave, primjerice reproduktivne hormone (estrogen, testosteron) kod ljudi što dovodi do hormonske neravnoteže koja može rezultirati gubitkom plodnosti i pojavom mnogih drugih bolesti. ED-i uključuju širok spektar tvari i spojeva poput „industrijskih kemikalija (bisfenol-A), policikličkih aromatskih ugljikovodika, halogenih spojeve (dioksina, furana, bifenila), ftalata, fenolnih spojeve, pesticida (herbicida, insekticida, fungicida), farmaceutika, sintetičkih hormona mikotoksini, fitoestrogeni“ i slično. Mnogi ED-i koji se pronalaze u okolišu su postojani (npr. pesticidi) te se dugo zadržavaju i samim time imaju tendenciju nakupljanja i širenja u ekosustavu. Upravo iz toga razloga ih je moguće pronaći na mjestima koji su znatno udaljena od svog prvotnog izvora [10, 11].

2.1.4. Usporivači gorenja

Usporivači gorenja su kemikalije koje se dodaju u različite proizvode poput namještaja, kako bi se smanjila mogućnost zapaljenja odnosno kako bi se povećala otpornost na vatru. U okoliš dolaze prvenstveno putem prašine koja nastaje uslijed micanja i oštećenja proizvoda. Prisutne tvari mogu ulaziti u čovjekovo tijelo što može rezultirati negativnim posljedicama poput utjecaja na hormonske i reproduktivne sustave. Tvari se mogu taložiti na tlu gdje postoji mogućnost ispiranja i prijenosa spojeva u vodena tijela [12].

Najčešći usporivači gorenja su halogene tvari na bazi klora ili bromovi usporivači. Postoje i dušikovi usporivači na bazi malamina, spojevi s fosforom, a upotrebljavaju se i razni anorganski spojevi u kombinaciji s bromom ili samostalno kao što je to slučaj s aluminijevim i magnezijevim hidroksidima [13].

2.1.5. Perfluorirani spojevi

Perfluorirani spojevi (PFC) su sintetske kemikalije koje su rezistentne što znači da ostaju u okolišu, posjeduju sposobnost bioakumulacije te im se pripisuje mogućnost kancerogenog djelovanja na ljude i životinje. Upravo zbog toga i široke rasprostranjenosti u okolišu, pripisuje im se uloga značajnih MO. PFC kemikalije imaju mnoge izvore, a koriste se u „proizvodnji neljepljivih premaza, vodootpornih tkanina i pjene za gašenje požara, koje mogu ući u vodene sustave kroz proizvodnju i upotrebu“ [12]. Najčešći PFC koji se pojavljuju u okolišu su perfluorirane karboksilne kiseline (PFCA) i perfluorosulfonske kiseline (PFSA) od kojih su najpoznatiji perfluorooktanska kiselina (PFOA) i perfluoro oktan sulfonat (PFOS) [9].

2.1.6. Pesticidi

Pesticidi su sredstva (tekućine, granule) koja se koriste u poljoprivredi te koja imaju ulogu zaštite biljke od raznih štetočina, sprečavanje pojave bolesti, rasta korova i dr. Ukoliko se isti pesticidi koriste dugo vremena na istoj površini neki štetnici mogu postati rezistentni na njih pa je stoga potrebno raditi na novim pesticidima. Pesticide je potrebno koristiti sukladno uputama na ambalaži (količina, vrijeme, način korištenja) i toga se pridržavati kako bi se potencijalni negativni učinci sveli na minimum. Grupe pesticida koji se nalazi u vodenim površinama diljem svijeta pa tako i u Europi su organoklorni pesticidi (npr. DDT, aldrin, lindan, kloridan), organofosfatni pesticidi (npr. malation, diazinon, parathion) piretriloidni pesticidi (piretrini), karbamati (karbaril), biološki pesticid (*Bacillus thuringiensis*). Navedene grupe nalaze se na tablici 1 zajedno s definiranim karakteristikama i negativnim učincima. Tako su npr. organoklorni pesticidi postojani u okolišu i toksični su za životinje i ljude. Posjeduju sposobnost

bioakumulacije i biomagnifikacije odnosno nakupljaju se u masnom tkivu i povećava se njihova koncentracije prolaskom kroz hranidbeni lanac [14, 15].

Tablica 1. Vrste pesticida u vodama [15]

Grupa	Kemijski sastav	Karakteristike	Utjecaji
Organoklor (DDT, aldrin, lindan, klordan)	Nepolarni i lipofilni atomi uključujući ugljikov klor te atom vodika.	Topiv u lipidima, otrovan za životinje, dugotrajan.	Imaju tendenciju nakupljanja u masnom tkivu životinja te učinak biomagnifikacije putem hranidbenog lanca.
Organofosfat (malation, diazinon, paration)	Alifatski, ciklični i heteociklični imaju središnji atom fosfora u molekuli.	Topiv u organskom otapalu kao i u vodi, manje postojani od kloriranih ugljikovodika.	Imaju tendenciju infiltracije u vodonosnike i dosežu do podzemnih voda. Utječu na središnji živčani sustav.
Piretroidi (piretrini)	Alkaloid dobiven iz latica biljnih vrsta, npr. chysanthemun cinerariefolitum.	Manje postojan od drugih pesticida, stoga najsigurniji za upotrebu kao kućni insekticid.	Utječe na živčani sustav.
Karbamati (karbaril)	Kemijska struktura temeljena na alkaloidu biljne vrste, Physostigma venenosum.	Relativno niska postojanost.	Ubija samo insekte ograničenog spektra, ali visoko toksične za vrste kralješnjaka.
Biološki (becillus, thuringiensis i njegove podvrste)	Mikroorganizni, virusi te njihovi metabolički produkti	Protiv šumskih štetočina i usjeva.	Utječu na ostale gusjenice.

3. ZAKONODAVNI OKVIR

Globalno postoji nedostatak zakonskih regulativa za nove onečišćujuće tvari koje dolaze te koje nisu obuhvaćene sustavnim monitoringom. Putem različitih direktiva i odluka Europske unije, kao što je Direktiva o Standardima kvalitete okoliša, propisane su tvari koje su obvezne pratiti u površinskim vodama članica EU. Popisi se konstantno revidiraju kako se pojavljuju nove tvari. Treći popis praćenja je stupio na snagu 4. kolovoza 2020. godine i uključuje 19 tvari koje su prikazane u Tablici 2.

Najefikasnije metode koje su predložene u svrhu analiziranja i utvrđivanja MO tvari su:

- 1) **Ekstrakcije:** LLE – ekstrakcija tekuće-tekuće; SPE – ekstrakcija čvrstom fazom
- 2) **Analitičke metode:** LC-MS-MS – tekućinska kromatografija spregnuta sa spektrofotometrijom masa [16].

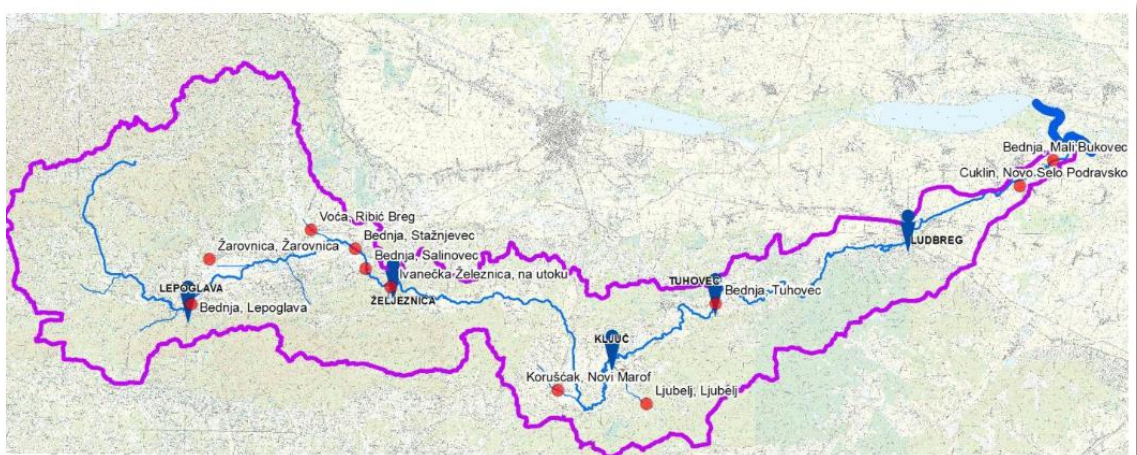
Tablica 2. Popis za sustavno praćenje onečišćujućih tvari [16]

	Tvar	Indikativna metoda analize	Maksimalna prihvatljiva granica detekcije metode (ng/l)
1.	Metaflumizon	LLE – LC-MS-MS ili SPE – LC-MS-MS	65
2.	Amoksicilin	SPE-LC-MS-MS	78
3.	Ciprofloksacin	SPE-LC-MS-MS	89
4.	Sulfametoksazol	SPE-LC-MS-MS	100
5.	Trimetoprim	SPE-LC-MS-MS	100
6.	Venlafaksin i O-desmetilvenlafaksin	SPE-LC-MS-MS	6
7.	Klotrimazol	SPE-LC-MS-MS	20
8.	Flukonazol	SPE-LC-MS-MS	250
9.	Imazalil	SPE-LC-MS-MS	800
10.	Ipkonazol	SPE-LC-MS-MS	44
11.	Metkonazol	SPE-LC-MS-MS	29
12.	Mikonazol	SPE-LC-MS-MS	200
13.	Penkonazol	SPE-LC-MS-MS	1700
14.	Prokloraz	SPE-LC-MS-MS	161
15.	Tebukonazol	SPE-LC-MS-MS	240
16.	Tetrakonazol	SPE-LC-MS-MS	1900
17.	Dimoksistrobin	SPE-LC-MS-MS	32
18.	Famoksadon	SPE-LC-MS-MS	8,5

4. SLIV RIJEKE BEDNJE

Izvor i ušće rijeke Bednje nalazi se gotovo u potpunosti na području Varaždinske županije. Bednja je rijeka koja izvire ispod Brezove gore te ju odlikuje lepezasti izgled u gornjem području sliva te se sastoji od nizinskog i brdskog djela. Brdski dio obuhvaća izvor rijeke do naselja Presečno gdje nadalje počinje nizinski dio. Rijeka se nakon prolaska Grada Ivanca sužava te se naposljetku ulijeva u rijeku Dravu kod Velikog Bukovca. Dužina rijeke Bednje iznosi 106 km, dok je površina sliva veličine 616 km² [17].

Na području sliva postoji pet hidroloških stanica (slika 2). Hidrološke stanice nalaze se kod grada Lepoglave, Ivanečke Željeznice, Novog Marofa (Ključ), Tuhovca te Ludbrega. Karta prikazana na slici 2 daje uvid u razmještaj meteoroloških stanica na području sliva rijeke Bednje. Hidrološkim stanicama prate se hidrološki parametri kao što su protok vode, temperatura vode, razina vode, praćenje kakvoće i slično. Automatske mjerne stanice razlikuju se prema načinu uzrokovanja, ovisno obavlja li se kontinuirano uzorkovanje, uzimaju li se pojedinačni i/ili kompozitni uzorci te ovisno da li se uz spomenuto prati i protok. Njihov izbor ovisi o svrsi ispitivanja. Na temelju tih podataka dobivaju se vrijedne informacije koje se mogu koristiti za upravljanje vodenim resursima (predviđanje poplava, izgradnja hidroelektrana, praćenje ekološkog stanja rijeka i sl.) [18, 19].

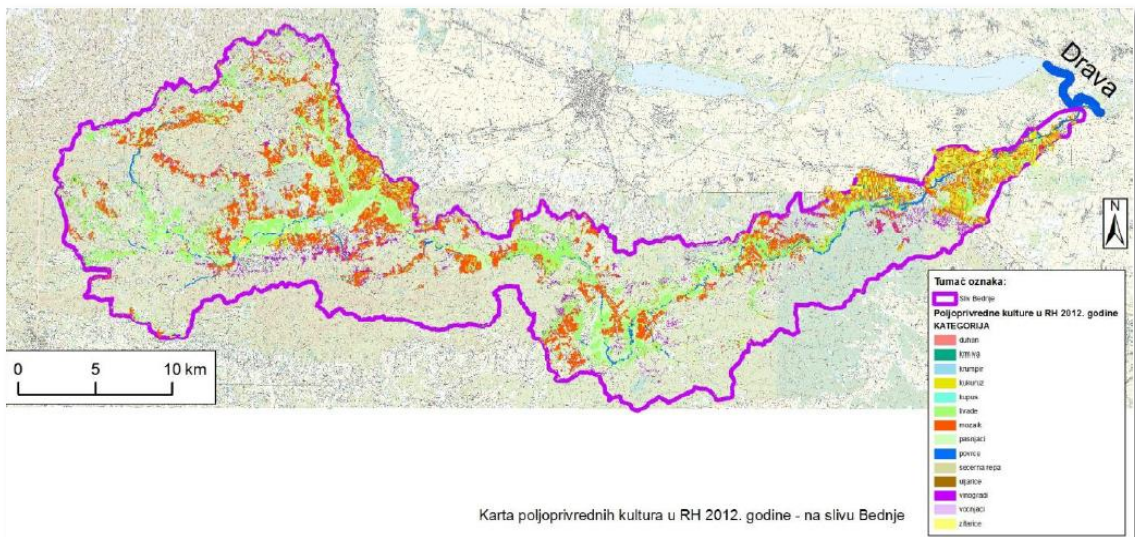


Slika 2. Hidrometeorološke stanice na slivu rijeke Bednje [19]

4.1. Poljoprivreda na slivu rijeke Bednje

Poljoprivredna djelatnost dosta je zastupljena na području sliva rijeke Bednje. Sama vrsta zasađenih kultura teško se kartira budući da je to podložno promjenama zbog održavanja plodoređa, tj. uslijed četverogodišnje promjene kultura na pojedinim parcelama koja se preporučuje u praksi zbog poboljšanja kvalitete tla, sprečavanje širenja bolesti, štetočina i slično. No, općenito govoreći na području sliva uzgajaju se uobičajene kulture kao i u ostatku Hrvatske: kukuruz, žitarice od kojih najviše pšenica i ječam te kulture poput krumpira, uljane repice, kupusa i sl.. Postoje i trajni nasadi kao što su voćnjaci (jabuka, orah, lješnjak) ili vinogradi [19].

Kao što je vidljivo iz karte (slika 3), na području sliva rijeke Bednje uz cijeli tok postoji uzgoj poljoprivrednih kultura te je tako npr. livada zastupljena uz cijeli tok rijeke, dok je uzgoj žitarica zastupljen na donjem toku rijeke Bednje [19].



Slika 3. Rasprostranjenost poljoprivrednih kultura na području sliva rijeke [19]

Zbog prisutne poljoprivrede, posebice u blizini rijeka ili jezera, postoji i vjerojatnost nakupljanja pesticida i hranjivih tvari (fosfor i dušik) u vodenim tijelima uslijed ispiranja s poljoprivrednih površina. Nakupljanje onečišćujućih tvari dolazi uslijed prekomjerne gnojidbe i uporabe pesticida (herbicidi, insekticidi, fungicidi). Posljedično tome moguća je pojava raznih onečišćenja površinskih voda što može rezultirati pojavom eutrofikacije, pomora mikro i makro organizama te u konačnici njihovog nakupljanje u podzemnim vodama [20].

4.2. Industrija u Varaždinskoj županiji

Industrijalizacija je danasve prijeko potrebna za razvoj civilizacije i osiguravanja čovjekovih potreba današnjice. Zahvaljujući industrijama postoji pozitivan trend u rastu odnosno proizvodnji novih tehnologija, proizvoda te sukladno time napredaka u medicini, znanosti i slično. Razvitkom industrija javljaju se i problemi onečišćenja okoliša odnosno sastavnica okoliša vode, zraka i tla. Hrvatska gospodarska komora navodi kako najveći udio industrija na području Varaždinske županije čini prerađivačka industrija sa čak 54% zastupljenosti. Na samom području sliva rijeke Bednje nalaze se nekoliko metalno prerađivačkih industrija, knauf industrija, drvnih industrija i slično [21].

Kako navodi Županijska razvojna strategija „najznačajnija izvozna djelatnost Varaždinske županije je prerađivačka industrija, osobito koža i srodni proizvodi (36,1%) te proizvodnja odjeće (18%)“ [22]. Prema dokumentu (analiza stanja strategije razvoja urbanog područja) na području Varaždinske županije nalazi se preko 500 mikro i makro prerađivačkih industrija (metal, drvo, tekstil i dr.) te preko 400 građevinarskih poduzeća [23].

Registar onečišćenja okoliša (u nastavku: ROO) je informacijski sustav Republike Hrvatske, gdje su obveznici dužni dostavljati podatke „o izvorima, vrsti, količini, načinu i mjestu ispuštanja i/ili prijenosa onečišćujućih tvari u zrak, vodu i/ili more i tlo te proizvedenome, sakupljenome i obrađenome otpadu“ [24].

Na području sliva rijeke Bednje nalazi se nekoliko većih industrijska postrojenja koja se nalaze na portalu ROO a to su; Knauf insulation d.o.o., TMT-TIO pogon Lepoglava, ACG Lukaps. Na ROO-u ne postoji registriran sliv rijeke Bednje kao ni sliv rijeke Drave, te iz tog razloga spomenuta postrojenja navode ispuste na području sliva rijeke Dunava, a prikaz tvari koje se ispuštaju u sliv nalazi se na tablici 3 [25].

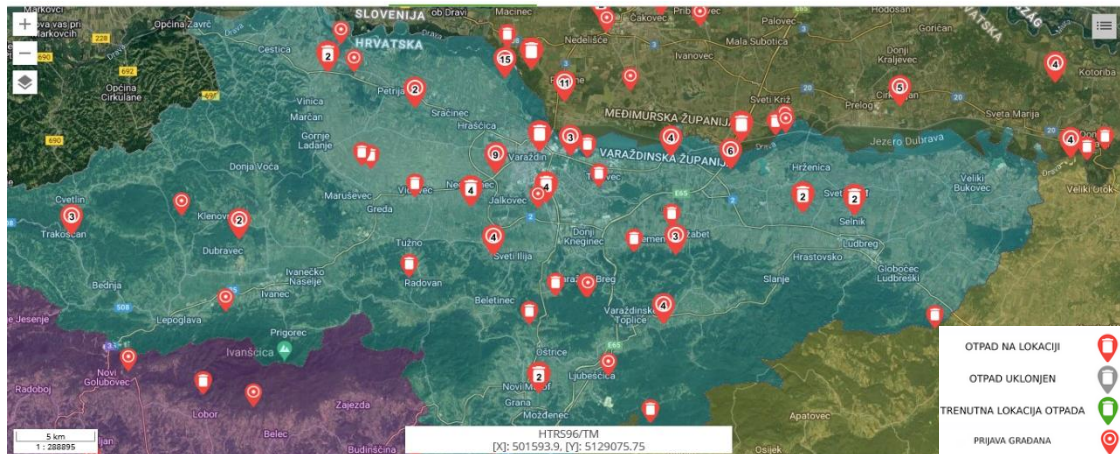
Tablica 3 Tvari ispuštene u sliv prema podacima ROO-a

Tvari	Knaufinsulation (kg/god)	ACG Lukaps (kg/god)	TMT Lepoglava (kg/god)
Deterđenti (anionske)	2,251	199,307	18,213
Deterđenti (neionski)	3,803	58,228	5,539
Ukupna suspendirana tvar	210,323	404,255	
Ukupni dušik	52,777	1 320,879	
Ukupni fosfor	7,377	76,15	5,16
Amonij ion			3,262
Nitrati			5,117
Cink I spojevi		9,401	
Kloridi		37 276,06	
Sulfate		3 948,54	
KPKcr	460,227	2 820,38	347,37
BPK5	100,893	329,045	117,355
Teškohlapljive lipofilne tvari (ulja i masti)		470,064	117,355

4.3. Lokacije odbačenog otpada i gospodarenje otpadom na području sliva rijeke Bednje

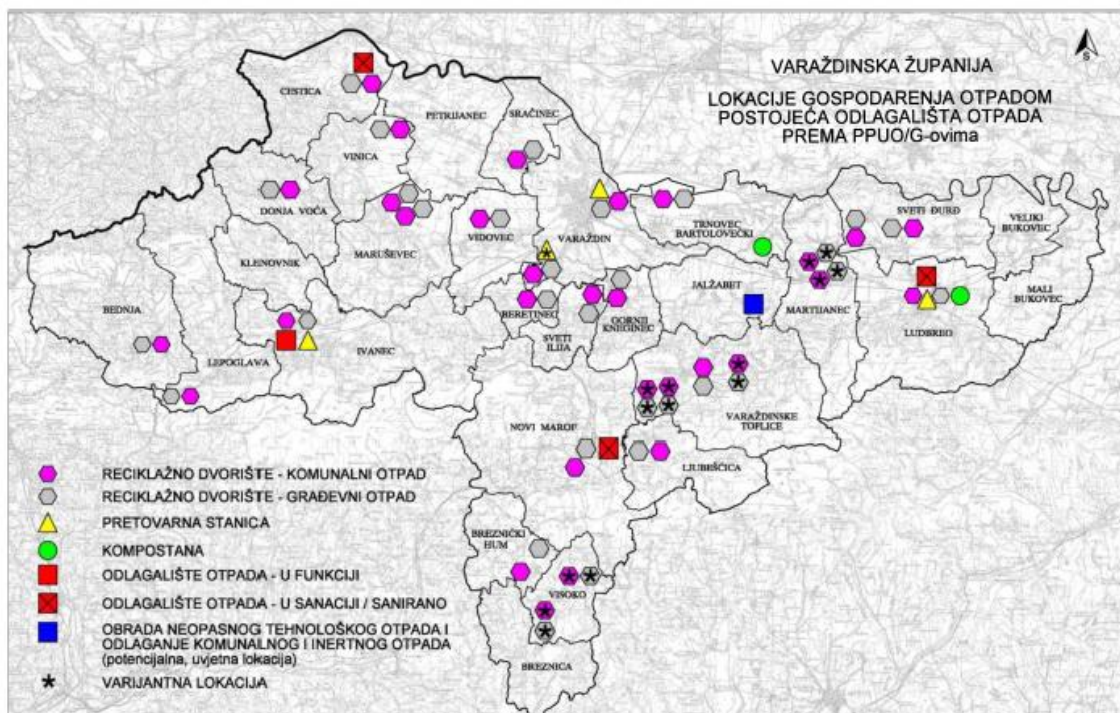
Otpad koji je nepropisno odbačen u prirodu može predstavljati problem za ljudsko zdravlje te okoliš zbog potencijalnog onečišćenja tla i vode na lokacijama odbačenog otpada. Kako bi se negativni učinci sveli na minimum ministarstvo održivog razvoja izradilo je evidenciju lokacija odbačenog otpada (u nastavku: ELOO) te ona čini dio informacijskog sustava, sukladno zakonu o održivom gospodarenju otpadom [26].

Karta lokacija odbačenog otpada (slika 4.) preuzeta je sa ELOO sustava. Na kartografskom prikazu postoje četiri vrste označavanja koje su prikazane u legendi karte te označuje prisutnost otpada na lokaciji, da li je otpad uklonjen te lokacije koje su prijavili građani. Tako npr. na potezu Presečno-Krušljevec na starom rukavcu rijeke Bednje uz cestu nalazi se odbačeni miješani komunalni otpad i građevinski otpad koji se konstantno baca te se zahvaćena površina procjenjuje na 120 m². Nadalje, nedaleko naselja Tuhovec uz cestu prema rijeci Bednji (staro korito rijeke Bednje puno otpada) nalazi se građevinski otpad koji je onečišćen opasnim otpadom (azbest, boje). Kod naselja Ključ (šetnjica uz Bednju kod Ključa), nalaze se odbačeni kanistri, kamena vuna, kante i slično [27].



Slika 4. Karta evidencija odbačenog otpada [27]

Na području sliva rijeke Bednje Prema važećem prostornom planu Varaždinske županije (Službeni vjesnik 2021. godine) nalazi se odlagalište neopasnog otpada „Jerovec“ u gradu Ivancu. Nadalje, uz komunalno poduzeće Ivkom d.d. nalazi se reciklažno dvorište, a grad Ivanec ima i svoju pretovarnu stanicu. Pretovarna stanica se također nalazi i na području grada Ludbrega. Uz Ivanec, na području sliva rijeke Bednje postoje još nekoliko pretovarnih stanica koje su vidljive na kartografskom prikazu ispod (slika 5) [28, 29].



Slika 5. Prikaz lokacija gospodarenja otpadom [29]

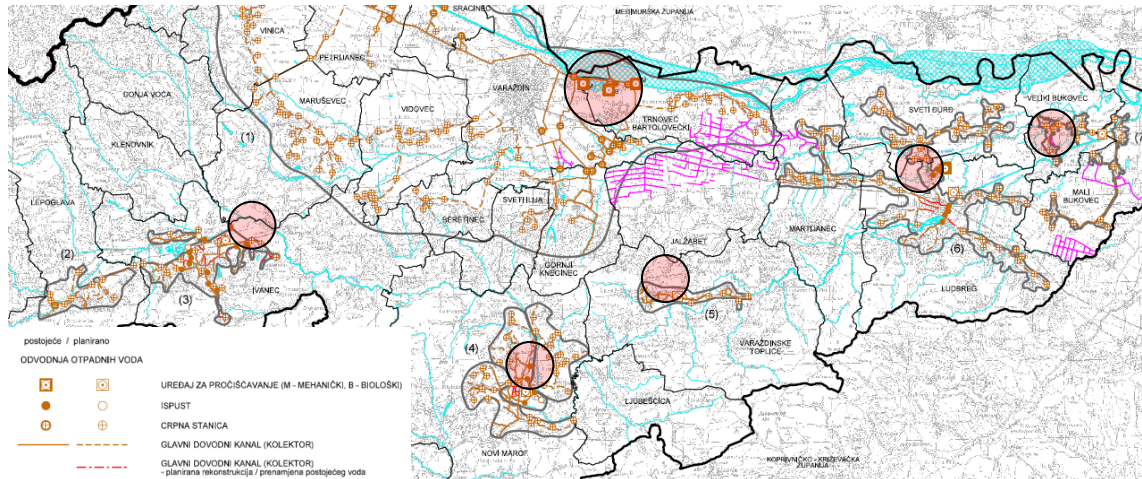
4.4. Lokacije ispusta otpadnih voda na području sliva rijeke Bednje

U posljednjih nekoliko godina na području Varaždinske županije u planu je provedba nekoliko aglomeracija koje su u “raznim fazama realizacije: aglomeracija Varaždin (Grad Varaždin i dijelovi općina Sračinec, Petrijanec, Cestica, Vinica, Jalžabet, Bartolovec, Sveti Ilija, Vidovec, Gornji Kneginec i Trnovec Bartolovečki) i Aglomeracije Ludbreg, Novi Marof, Veliki Bukovec, Ivanec i Lepoglava”. Za sada je u potpunosti završena samo aglomeracija Varaždinskih Toplica koja je dobila i svoj uređaj za pročišćavanje otpadnih voda od 5000 ES s drugim stupnjem pročišćavanja. Aglomeracije su u raznim fazama realizacije pa je tako za Aglomeracije Varaždin, Ivanec i Novi Marof napravljeno više stotina kilometara uglavnom razdjelnih kanalizacijskih sustava iako još okolna manja mjesta nisu spojena na kanalizacijski sustav odvodnje otpadnih komunalnih voda te tamo postoji sustav u obliku septičkih jama i/ili sustava septičkih kolektora. Ivanec u svom višegodišnjem planu ima cilj izgradnje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda baš kao i Novi Marof koji planira na svoju mrežu odvodnje otpadnih voda priključiti uređaj za pročišćavanje otpadnih voda s trećim stupnjem pročišćavanja za oko 12000 ES [30].

Izvješće o stanju okoliša Varaždinske županije za razdoblje od 2018. do 2022. Navodi kako postoje „primjeri direktnog ispuštanja otpadne vode u najbliži odvodni jarak ili direktno u najbliži vodotok kao i postojanje i upotreba procjednih septičkih jama čime se otpadna voda direktno infiltrira u podzemlje i u vodonosne slojeve“ [30].

Prema važećem prostornom planu Varaždinske županije (Službeni vjesnik 2021. godine) uređaji za pročišćavanje otpadnih voda predviđeni su i za Lepoglavu (III. Stupanj pročišćavanja) i Veliki Bukovec (II. Stupanj pročišćavanja). Za sve navedene predviđen je uređaj s trećim stupnjem pročišćavanja osim za pročistač na području Velikog Bukovca gdje je predviđen uređaj s drugim stupnjem pročišćavanja. Za naselja koja neće biti spojena na odvodnju potrebno je da postoje odgovarajuće vodonepropusne septičke jame zatvorenog tipa koje će se individualno prazniti i odvoziti na pročišćavanje te je potrebno provoditi ispitivanja i analize prije negoli se takva otpadna voda ispusti u recipijent [28].

Karta (slika 6) je uzeta iz grafičkog dijela prostornog plana Varaždinske županije prikazuje lokacije postojećih i predviđenih uređaja za pročišćavanja otpadne vode. Osim navedenog prikazuje i lokacije ispusta odvodnje otpadne vode [31].



Slika 6. Lokacije uređaja za pročišćavanje otpadnih voda [31]

5. EXPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog rada odnosi se na metode uzorkovanja, način pripreme uzoraka, opis korištene tehnike i uređaja, analitičke metodologije te obrade rezultata.

5.1. Uzorkovanje

Uzorkovanja voda provode se s ciljem utvrđivanja postojećeg stanja okoliša ili monitoringa istog u svrhu poboljšanja ili održavanja voda u zadovoljavajućem stanju. Prema Pravilniku o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanje voda (NN 66/2019.); uzorkovanje, obrada i analiza uzoraka obavlja se za površinske vode te njihov sediment i biotu, podzemne vode te otpadne vode. Prilikom uzorkovanja potrebno je osigurati odgovarajuću opremu u vidu prijenosnog hladnjaka, ručnog uzorkivača, spremnika/boce. Dva ključna pravila kojih se treba pridržavati kod uzorkovanja, a da bismo rezultate mogli smatrati pouzdanima, su da treba paziti da se uzme reprezentativni uzorak koji najbolje odgovara realnom stanju na terenu te da se koristi odgovarajuća oprema i spremnici [32].

Karta sliva rijeke Bednje s označenim lokacijama uzorkovanja prikazana je na slici 7. Lokacije su strateški raspoređene uzduž sliva rijeke Bednje te se kreću redom: Trakošćan, Lepoglava, Ivanečka Željeznica, Ključ, Tuhovec, Ludbreg te Mali Bukovec kao zadnja lokacija uzimanja uzoraka [19].



Slika 7. Prikaz lokacija uzorkovanja [19]

5.1.1. Plan uzorkovanja

Pripreme radnje presudne su za uspješno provođenje uzorkovanja voda. Potrebno je prethodno osmisliti plan uzorkovanja i postaviti smjernice za osmišljanje uzorkovanja. Potrebno je odrediti točne lokacije uzorkovanja, svojstva toka, odabrati odgovarajuću opremu i materijale na temelju željenih parametara i slično [33].

5.1.2. Vrste uzoraka prilikom uzorkovanja

Koja će vrsta uzorkovanja površinskih voda biti korištena na kojoj lokaciji najviše ovisi o tvarima koje se ispituju u vodi, korištenim analitičkim tehnikama i svrsi krajnjih rezultata. Prema tome postoje različite vrste uzimanja uzoraka;

- **Slučajni:** uzorak koji je uzet slučajno u odnosu na mjesto i vrijeme. Pojedinačni se uzorci prikupljaju ručno. Uzorci se uzimaju slučajno ako vrijednosti pokazatelja parametra koji se prate nisu stalne odnosno ako protok nije jednak;
- **Kompozitni:** uzima se dva ili više uzoraka koji su potom pomiješani u određenim omjerima za dobivanje prosječne vrijednosti parametara;
- **Periodični:** uzorci koji se uzimaju u stalnim i pravilnim vremenskim razmacima na određenom mjestu. Periodično se uzrokuje prilikom stalnog protoka vode;
- **Neprekidni:** uzorci se uzimaju kontinuirano;
- **Uzorkovanje u nizu:** niz uzoraka na istom mjestu s različitim dubinama;
- **Automatsko uzorkovanje:** uzimaju se nizovi uzoraka, automatski [18].

5.1.3. Oprema i spremnici

Prilikom uzorkovanja vrlo je važno znati što je željeni ishod ispitivanja, odnosno koji će se pokazatelji analizirati te na temelju toga odabrati pravilnu opremu i korištene materijale. Najvažnije je da osiguramo da spremnik u koji se voda uzima i čuva do ispitivanja ne smije mijenjati sastav uzete vode. Potrebno je osigurati da tvar koja se analizira nije prisutna u opremi i spremnicima koji se koriste kako bi se spriječila pojava lažno pozitivnih rezultata analize (npr. plastične boce ako se ispituju plastični polimeri). Također, potrebno je osigurati da ne dođe do adsorpcije i isparavanja pojedinih tvari iz

vode (lažno negativni rezultati) ukoliko se ispituju parametri koji su skloni navedenome. Važno je znati što se točno ispituje te prema tome odrediti veličinu spremnika, oblik, masu, prozirnost kako bi se osiguralo da uzorci budu reprezentativni sve do provedene analize. Staklene se boce koriste za organske spojeve i biološke vrste. Boce s polietilenom visoke gustoće koriste se za potrebe određivanja pH vrijednosti, elektrovodljivosti, ukupnog alkaliteta, silicija, natrija, klorida i sl.. Tamni spremnici (bez fotokemijskih svojstava) se koriste za tvari osjetljive na svjetlo. Najčešći način uzorkovanja površinske vode je izravnim spuštanjem samog spremnika na određenom mjestu u samu vodu. Važno je spremnik najprije isprati vodom (ako nije sterilan) koja se uzima, tek nakon toga zgrabiti pravi uzorak. Mogu se koristiti i uzorkivači za vodu s utegom, pogotovo ukoliko je važno uzeti uzorak s točno određene dubine. Tada se potapa graduirani cilindar koji je otvoren na oba kraja, na željenoj se dubini zatvaraju i izvlače van ili zatvorene boce s trzajnim mehanizmom koje se spuštaju na željenu dubinu, trzajem otvaraju, zatvaraju te izvlače. Osim boca koristi se razna užad ili teleskopski držači, crpke, prijenosni hladnjak i drugo [18].

5.1.4. Transport i čuvanje uzoraka

Uzorci se stavljaju u odabrane boce koje su prethodno ispravno obilježene (dok su još suhe) i isprane uzorkom. Uzorci se drže u transportnom hladnjaku do dolaska u laboratorij. Uzorci moraju biti zapečaćeni i zaštićeni tako da se ne gubi sadržaj. Ukoliko je potrebno, koriste se sredstva za konzerviranje kao što su kiseline, lužnate otopine, kloroform, biocidi te određeni reagensi. Uzorci se dopremaju u labos gdje se čuvaju u potrebnim uvjetima (svjetlost, temperatura) kako bi se omogućila reprezentativnost i točnost za analizu potrebnih parametara [34].

5.2. Uzorkovanje na slivu rijeke Bednje

Za potrebe analize uzrokovala se površinska voda izravno iz vodotoka na dubini od 10 – 15 cm. Uzorkovanje se vršilo na sredini korita rijeke odnosno sa sredine mosta upotrebom staklene boce koja se užetom prirodnog materijala spuštala i potapala na željenu dubinu (slika 8). Nekoliko uzoraka je uzeto s obale koristeći teleskop ili

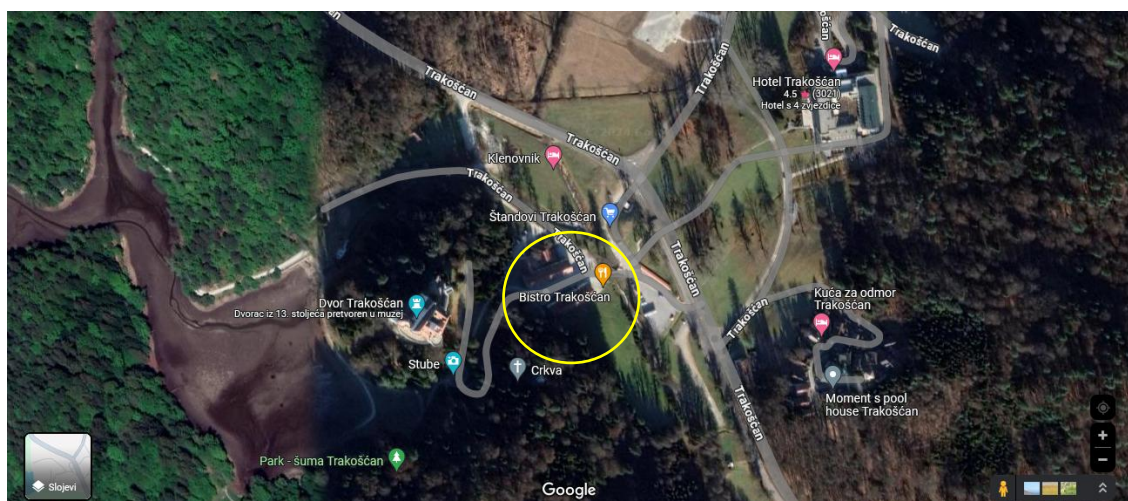
peristaltičku pumpu sa crijevom duljine 5m tamo gdje je to bilo moguće. Uzorci su se nadalje spremali u tamne PVC boce koje su prethodno očišćene u ultrazvučnoj kupelji kako bi se spriječila nepoželjna kontaminacija uzoraka.



Slika 8. Prikaz uzorkovanja na lokaciji Trakošćan i Lepoglava

5.3. Lokacije uzorkovanja

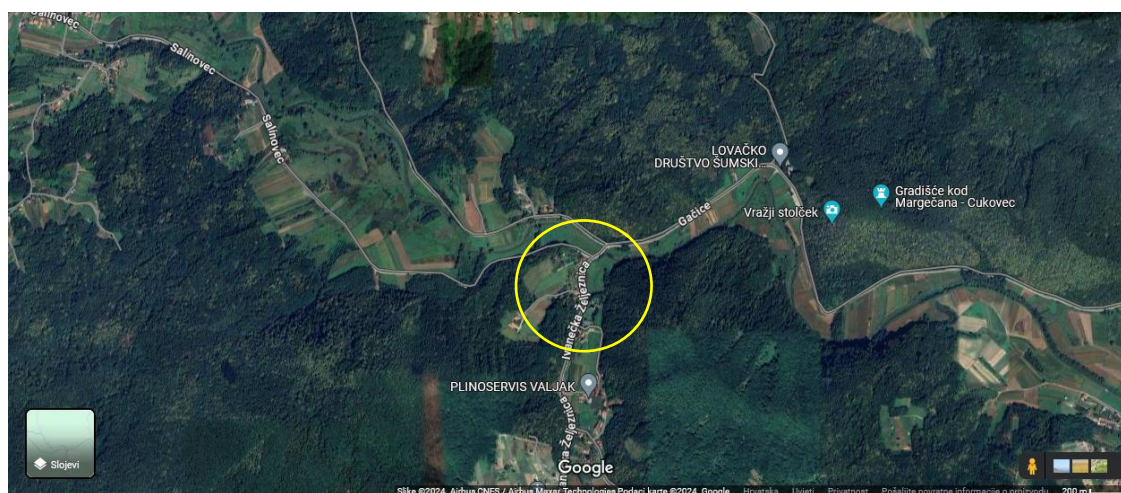
Fotografije (slika 9 do slika 15) daju uvid u kartografski prikaz točnih lokacija uzimanja uzoraka, naglašavajući važnost geografskog konteksta u istraživanju uzimajući u obzir geografske, hidrološke te antropogene faktore i veličinu sliva rijeke Bednje. Identifikacija ovih lokacija pruža kontekst za razumijevanje sastavnica okoliša te mogućih smjernice za poboljšanje vodenog okoliša daljnjom obradom odnosno analizom i dobivenim rezultatima.



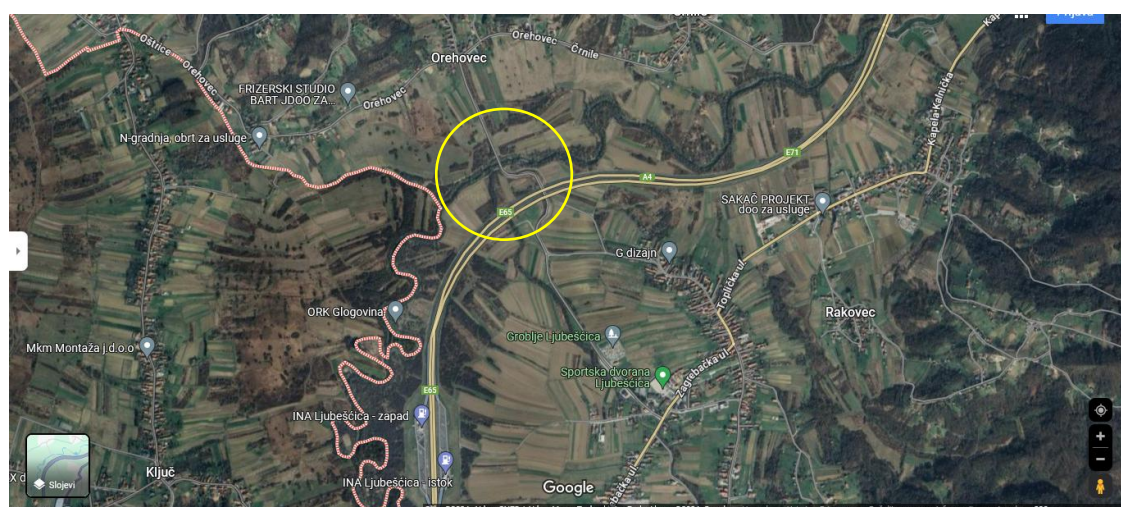
Slika 9. Prikaz početne lokacije uzorkovanja (Dvorac Trakošćan)



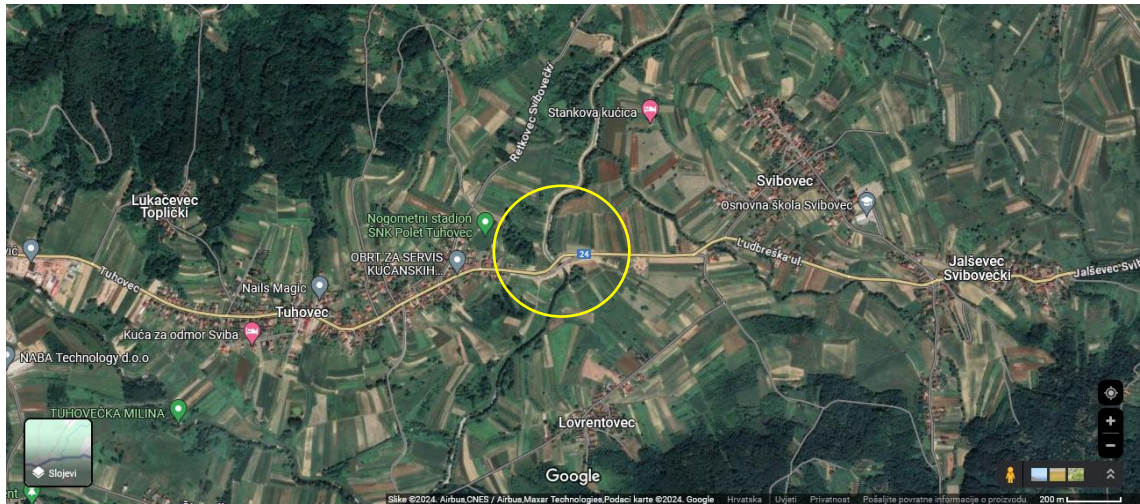
Slika 10. Prikaz lokacije uzorkovanja (Lepoglava)



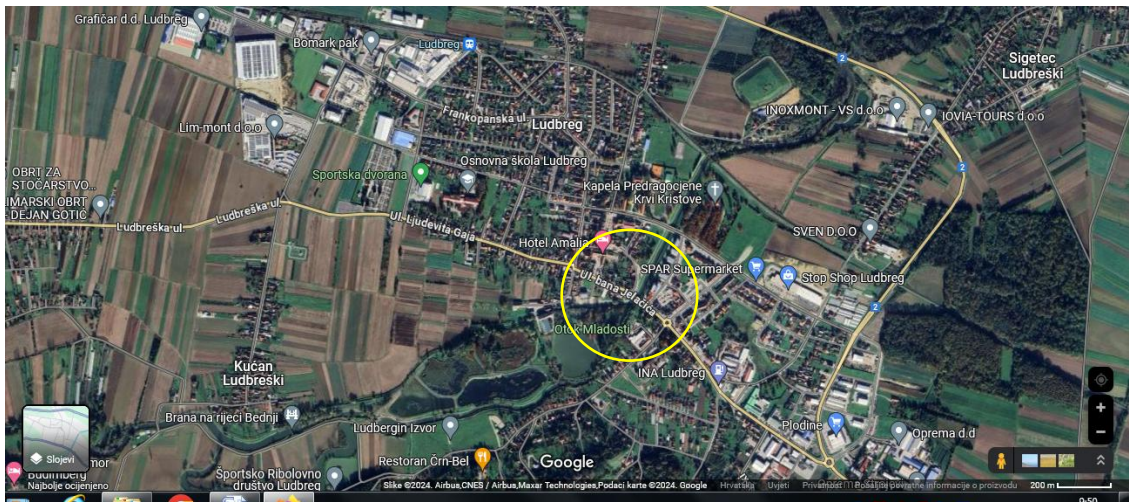
Slika 11. Prikaz lokacije uzorkovanja (Ivanečka Željeznica)



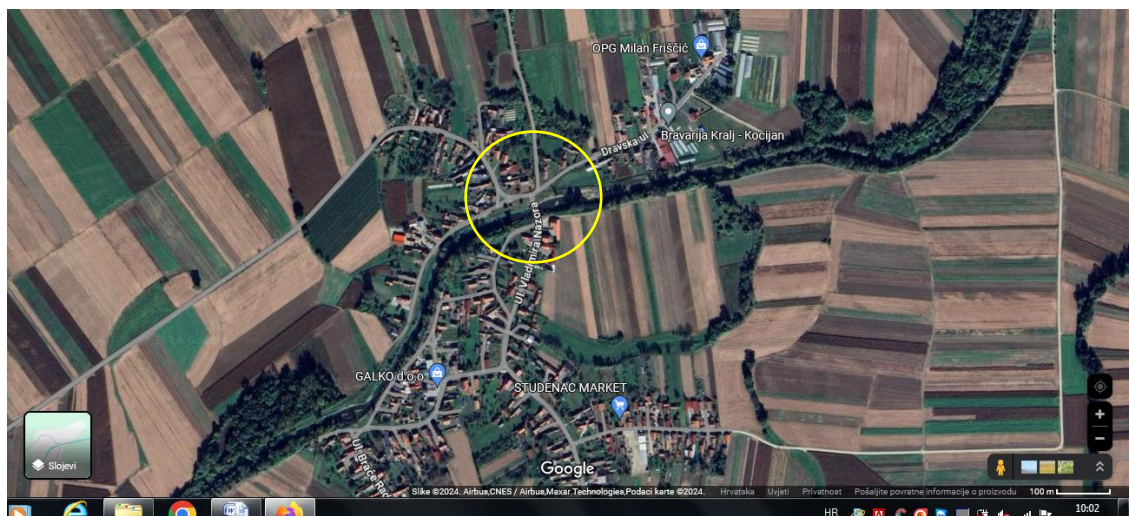
Slika 12. Prikaz lokacije uzorkovanja (Novi Marof-Ključ)



Slika 13. Prikaz lokacije uzorkovanja (Tuhovec)



Slika 14. Prikaz lokacije uzorkovanja (Ludbreg)



Slika 15. Prikaz lokacije uzorkovanja (Mali Bukovec)

5.4. Priprema uzoraka za analizu visoke razlučivosti

Nakon što su uzorci dopremljeni u Laboratorij za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta u Varaždinu (GFV) spremljeni su u hladnjak na 4°C prije pripreme za daljnju analizu visoke razlučivosti – LC/MS Q-TOF (eng. Liquide chromatography with Quadrupole time-of-flight mass spectrometry). Uzorci površinske vode rijeke Bednje filtrirani su pomoću filtera (Chromafil PET 0,20 µm) i šprice kako bi se zadržale sve nečistoće i čestice koje bi mogle ometati kasniju analizu na LC/MS Q-TOF-u. Uzorci su stavljeni u tamne staklene vialice od 1,5 ml do 2 ml kako je prikazano na slici 16. Tako pripremljeni uzorci prije analize čuvali su se u hladnjaku. Uzorci su uzimani u veljači i travnju 2024. godine. Uzorci su označavani rimskim brojevima mjeseca u kojem su uzorkovani te nazivima lokacija radi vođenja evidencija.



Slika 16. Boce za uzorkovanje te priprema za analizu u laboratoriju

5.5. Analiza visoke razlučivosti

Za potrebe ovog rada korišten je uređaj Agilent 6530 Q-TOF LC/MS koji radi na principu kombinacije tekuće kromatografije i masene spektrometrije. Prikaz uređaja vidljiv je na slici 17. Ova tehnologija koristi se za detekciju organskih spojeva, farmaceutika, pesticida, industrijskih kemikalija i sl.. Koristio se LC/MS QTOF koji omogućuje detaljnu analizu i identifikaciju molekula koje se nalaze u ispitanom uzorku [35].



Slika 17. Prikaz uređaja Agilent 6530 LC/MS Q-TOF

U prvom dijelu (LC) odvija se proces razdvajanja uzoraka u koloni te on predstavlja statički dio, dok mobilnu fazu predstavlja kombinacija vode kao otapala te drugih organskih otapala poput metanola, acetonitrila i slično. Navedena otapala prolaze kroz kolonu te desorbiraju spojeve koji se onda postepeno otpuštaju te prelaze na masenu spektrometriju [35].

Tablica 4 prikazuje kromatografske uvjete u LC-u gdje je vidljivo kako je gradijent (A) mobilne faze prve dvije minute održavan na 100%, nakon čega gradijent proporcionalno

pada do četrnaeste minute gdje je on konstantan to jest održavan na 2%. U završnoj fazi počinje proporcionalno rasti do 100%. Gradijent (B) je u obrnuto proporcionalno odnosu s gradijentom (A) te je tako on postavljen na nula dok je gradijent (A) na 100%, odnosno na 98% dok je gradijent (A) na 2%. Vrijeme zaustavljanja postavljeno je na dvadeset minuta s dodatnim vremenom od pet minuta za čišćenje sustava. Protok je postavljen na 0,40 mL/min s volumenom injektiranja uzorka površinske vode s 10 µL [36].

Tablica 4. Kromatografski uvjeti

Parametar	Vrijednost																					
UHPLC kolona	Agilent ZORBAX SB-Aq, 4,6 x 150mm, 3,5µm																					
Temperatura kolone	40°C																					
Mobilna faza	A) 1 mM NH ₄ AC + 0,1% AC + H ₂ O B) 0,1% AC ACN																					
Gradijent	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Vrijeme (min)</th> <th>A [%]</th> <th>B [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.00</td> <td>100</td> <td>0.0</td> </tr> <tr> <td>2.0</td> <td>100</td> <td>0.0</td> </tr> <tr> <td>14.0</td> <td>2.0</td> <td>98</td> </tr> <tr> <td>16.0</td> <td>2.0</td> <td>98</td> </tr> <tr> <td>19.0</td> <td>100</td> <td>0.0</td> </tr> <tr> <td>19,5</td> <td>100</td> <td>0.0</td> </tr> </tbody> </table>	Vrijeme (min)	A [%]	B [%]	0.00	100	0.0	2.0	100	0.0	14.0	2.0	98	16.0	2.0	98	19.0	100	0.0	19,5	100	0.0
Vrijeme (min)	A [%]	B [%]																				
0.00	100	0.0																				
2.0	100	0.0																				
14.0	2.0	98																				
16.0	2.0	98																				
19.0	100	0.0																				
19,5	100	0.0																				
Vrijeme analize	20 minuta																					
Vrijeme čišćenja	5 minuta																					
Protok	0,40 mL/min																					
Volumen injektiranja	10 µL																					

Kao medij za spojeve unutar masene spektrometrije nalazi se ultra čisti dušik, gdje se postižu visoki tlakovi. Sustav je sačinjen od 2 kvadrupola gdje se u prvom selektiraju specifični ioni na temelju mase i naboja dok drugi kvadrupol djeluje kao kolizijska ćelija. U njoj se ioni sudaraju s neutralnim molekulama plina (dušik) uslijed čega nastaje fragmentacija iona. Nadalje spojevi ulaze u ionsko modulatorsko područje analizatora vremena leta (tzv. dimnjaka). Ovdje, električno polje pulsira ione te ih ubrzava okomito. Svi ioni s istom kinetičkom energijom dolaze u zračnu cijev gdje zbog razlike u masi spojevi padaju različitim brzinama te dolaze na detektor u različito vrijeme. Na detektor 90% spojeva dolaze u prvotnom obliku s preostalih 10%

fragmenata koji su se razdijelili u procesu ionizacije. Tablica 5 prikazuje uvjete i njihove vrijednosti u masenom spektrometru [35].

Tablica 5. Uvjeti masenog spektrometra

Parametar	Vrijednost	
Temperatura plina (N)	160°C	
Protok plina	12 L/min	
Nebulizator	30 psi	
Temperatura plina omotača	350°C	
Protok plina u omotaču	12 L/min	
	Pozitivno	Negativno
Kapilarni napon	4,500 V	3,500 V
Napon mlaznice	500 V	1000 V
Energija sudara	40 V	
	10 V	

6. REZULTATI

Nakon provedene analize visoke razlučivosti, otkriveno je prisustvo raznih MO na svih sedam lokacija. Među brojnim identificiranim spojevima, samo su oni čija je vjerojatnost pojave preko 90% uključena u rezultate i navedena u tablicama za svaku lokaciju posebno (tablica 6 do tablica 11). U tablicama su prikazani nazivi spojeva sa pripadnim CAS (eng. Chemical Abstract Service) brojem te su uz to navedene i informacije o vrstama MO prisutnih u uzorcima. Analizom MO na sedam lokacija duž toka rijeke Bednje, primijećene su značajne razlike u prisutnosti spojeva. Ukupno je identificirano (130) različitih spojeva na svim lokacijama u 2024. godini.

Uzorkovanja su provedena u mjesecu veljači (28.02.2024) te u travnju (09.04.2024) radi analize na MO. Dobiveni rezultati su detaljno proučeni i međusobno uspoređeni. Također, rezultati su uspoređeni s podacima prikupljenima tijekom istog razdoblja prethodne godine (21.04.2023.) kako bi se identificirale eventualne promjene i/ili trendovi pojave MO. Ove usporedbe su od važnog značaja jer pružaju uvid u stanje vodenog okoliša te pomažu u donošenju i provođenju odluka za njihovo očuvanje.

Tablica 6. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Trakošćan

Identifikacija spojeva - lokacija Trakošćan					
Naziv	CAS	Bilješke	04. 23	02. 24	04. 24
2-Oktilfenol	949-13-3	Onečišćivalo okoliša, proizvodnja plastike i pesticida, imitiranje funkcije estrogena	/	DA	
Valproična kiselina	99-66-1	Forenzički i toksikološki lijek, konjski lijek, onečišćivalo okoliša, antikonvulziv, antiepileptik	/	DA	
Limonen	138-86-3	Onečišćivalo okoliša, dodatak hrani, komercijalno otapalo	/	DA	
Dinoseb (Subitex)	88-85-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, herbicid, veterinarski lijek, onečišćivalo okoliša, kineski pesticid	/	DA	DA
BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil) formamid)	60397-77-5	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, onečišćivalo okoliša	/	DA	
Triamcinolon	124-94-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, veterinarski lijek, konjska droga, ljudski doping lijek, onečišćivalo okoliša, kortikoid	/		DA
Pregabalin	148553-50-8	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi za osobnu njegu, antikonvulziv, antiepileptik	/	DA	
2-Naftalensulfonska kiselina	120-18-3	Onečišćivalo okoliša, surfaktant, deterdžent	/		DA
THC-COOH / 11-Nor-9-Karboksi-tetrahidrokanabinol	60397-77-5	Forenzički i toksikološki lijek, dizajnirana droga, konjska droga, ljudski doping lijek, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi za osobnu njegu, kanabinoid	/	DA	
Androsteron	53-41-8	Forenzički i toksikološki lijek, veterinarski lijek, ljudski doping lijek, onečišćivalo okoliša	/		DA
Metotreksat	59-05-2	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi za osobnu njegu, antineoplastik	/	DA	
Betametazon	378-44-9	Forenzički i toksikološki lijek, veterinarski lijek, ljudski doping lijek, onečišćivalo okoliša, kortikoid	/	DA	
Sitosterol	83-46-5	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša	/		DA

Tablica 7. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Lepoglava

Identifikacija spojeva - lokacija Lepoglava					
Naziv	CAS	Bilješke	04. 23	02. 24	04. 24
2-tert-Butil-4-metoksifenol (Butilirani hidroksianizol)	25013-16-5	Forenzički i toksikološki lijek, Antioksidant, Dodatak hrani, onečišćivalo okoliša: EPA CCL 4 - popis prioriteta za kontrolu onečišćivala	DA		
DEHA / Di(2-etilheksil) adipat	103-23-1	Onečišćivalo okoliša, plastifikator	DA		
Metakrifos	62610-77-9	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, insekticid, veterinarski lijek; kineski pesticid, onečišćivalo okoliša	DA		
2-Oktilfenol	949-13-3	Onečišćivalo okoliša, proizvodnja plastike i pesticida, imitiranje funkcije estrogena	DA	DA	
Dinoseb (Subitex)	88-85-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, herbicid, veterinarski lijek, onečišćivalo okoliša, kineski pesticid		DA	
BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil) formamid)	60397-77-5	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, onečišćivalo okoliša		DA	
DBP / Di-n-butilftalat	84-74-2	Onečišćivalo okoliša, sredstvo za privlačenje insekata, plastifikator, ftalat, antiparazitski lijek, GCMS podložan, LCMS prihvatljiv			DA
PFOS / Perfluorooktansulfonska kiselina	1763-23-1	Onečišćivalo okoliša, surfaktant, postojani organski zagađivač, PFC, prekursor fluoropolimera			DA
2-Naftalensulfonska kiselina	120-18-3	Onečišćivalo okoliša, surfaktant, deterdžent			DA
Triamcinolon	124-94-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, veterinarski lijek, konjska droga, Ljudski doping lijek, onečišćivalo okoliša, kortikoid			DA
Valproična kiselina	99-66-1	Forenzički i toksikološki lijek, konjski lijek, onečišćivalo okoliša, antikonvulziv, antiepileptik		DA	

Tablica 8. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Ivanečka Željeznica

Identifikacija spojeva - lokacija Ivanečka Željeznica					
Naziv	CAS	Bilješke	04. 23	02. 24	04. 24
2-Oktilfenol	949-13-3	Onečišćivalo okoliša, proizvodnja plastike i pesticida, imitiranje funkcije estrogena	DA	DA	DA
2-tert-Butil-4-metoksifenol (Butilirani hidroksianizol)	25013-16-5	Forenzički i toksikološki lijek, antioksidant, dodatak hrani, onečišćivalo okoliša, EPA CCL 4 - popis za kontrolu onečišćivala	DA	DA	
NPE / 4-Nonilfenoksi octena kiselina	3115-49-9	Onečišćivalo okoliša, surfaktant, deterdžent, inhibitor korozije	DA		
Kampor	76-22-2	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša	DA		
PFTDA / Perfluoro tetradekanska kiselina	376-06-7	Onečišćivalo okoliša	DA		
Amfepramone (N,N-Diethylcathinone)	90-84-6	Forenzički i toksikološki lijek, sintetička droga, lijek za konje, onečišćivalo okoliša, doping,	DA		
Pregabalin	148553-50-8	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi za osobnu njegu, antikonvulziv, antiepileptik		DA	
Cyproterone acetate	427-51-0	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša	DA		
Fendimetrazin	634-03-7	Forenzički i toksikološki lijek, Lijek za konje, onečišćivalo okoliša, doping, stimulans, lijek za anoreksiju	DA		
Triamcinolon	124-94-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, veterinarski lijek, konjska droga, ljudski doping lijek, onečišćivalo okoliša			DA
Metotreksat	59-05-2	Forenzički i toksikološki lijek, konjska droga, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi za osobnu njegu		DA	
Dinoseb (Subitex)	88-85-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, herbicid, veterinarski lijek, onečišćivalo okoliša		DA	DA
BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil) formamid)	60397-77-5	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, onečišćivalo okoliša		DA	
PFOS Perfluorooktansulfonska kiselina	1763-23-1	Onečišćivalo okoliša, surfaktant, postojani organski zagađivač, PFC, prekursor fluoropolimera			DA
Limonen	138-86-3	Onečišćivalo okoliša, dodatak hrani, komercijalno otapalo		DA	
2-Naftalensulfonska kiselina	120-18-3	Onečišćivalo okoliša, surfaktant, deterdžent			DA

Tablica 9. Identifikacija pojeva detektiranih na lokaciji Ključ

Identifikacija spojeva - lokacija Ključ					
Naziv	CAS	Bilješke	04. 23	02. 24	04. 24
2-Oktilfenol	949-13-3	Onečišćivalo okoliša, proizvodnja plastike i pesticida, imitiranje funkcije estrogena	DA	DA	DA
2-tert-Butil-4-metoksifenol (Butilirani hidroksianizol)	25013-16-5	Forenzički i toksikološki lijek, antioksidant, dodatak hrani, onečišćivalo okoliša: EPA CCL 4 - popis prioriteta za kontrolu onečišćivala	DA		
4-Nitrofenol	100-02-7	Onečišćivalo okoliša, forenzički i toksikološki lijek, pesticid, Insekticid, kemijski prekursor	DA		DA
Amfepramone (N,N-Diethylcathinone)	90-84-6	Forenzički i toksikološki lijek, sintetička droga, lijek za konje, onečišćivalo okoliša, doping, stimulans, lijek za anoreksiju	DA		
Fendimetrazin	634-03-7	Forenzički i toksikološki lijek, lijek za konje, onečišćivalo okoliša, doping, stimulans, lijek za anoreksiju	DA		
kampor	76-22-2	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša	DA		
Limonen	138-86-3	Onečišćivalo okoliša, dodatak hrani, komercijalno otapalo		DA	
Valproična kiselina	99-66-1	Forenzički i toksikološki lijek, konjski lijek, onečišćivalo okoliša, antikonvulziv, antiepileptik	-	DA	
Pregabalin	148553-50-8	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi za osobnu njegu, antikonvulziv, antiepileptik	-	DA	
BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil) formamid)	60397-77-5	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, onečišćivalo okoliša	-	DA	
MDA / metilendioksiamfetamin	4764-17-4	Forenzički i toksikološki lijek, dizajnirana droga, konjska droga, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi za osobnu njegu, ilegalna droga, psihodelično, amfetamin	-	DA	
2-Naftalensulfonska kiselina	120-18-3	Onečišćivalo okoliša, surfaktant, deterdžent	-		DA

Identifikacija spojeva - lokacija Ključ					
Naziv	CAS	Bilješke	04. 23	02. 24	04. 24
Hidroksi Ibuprofen	53949-53-4	Onečišćivalo okoliša, produkt razgradnje ibuprofena			DA
Dinoseb (Subitex)	88-85-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, herbicid, veterinarski lijek, onečišćivalo okoliša, kineski pesticid		DA	DA
Benzotiazol-2-sulfonska kiselina	941-57-1	Onečišćivalo okoliša			DA
Uretan	51-79-6	Forenzički i toksikološki lijek, antineoplastik, onečišćivalo okoliša			DA
PFOS / Perfluorooktansulfonska kiselina	1763-23-1	Onečišćivalo okoliša, surfaktant, postojani organski zagađivač, PFC, prekursor fluoropolimera			DA
Isoborneol	124-76-5	Onečišćivalo okoliša, prirodni proizvod, dodatak okusa i mirisa			DA
Triamcinolon	124-94-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid; veterinarski lijek, konjska droga, ljudski doping lijek, onečišćivalo okoliša, kortikoid			DA

Tablica 10. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Tuhovec

Identifikacija spojeva - lokacija Tuhovec					
Naziv	CAS	Bilješke	04. 23	02. 24	04. 24
2-Oktilfenol	949-13-3	Onečišćivalo okoliša, proizvodnja plastike i pesticida, imitiranje funkcije estrogena	DA	DA	DA
PFHxA / Perfluoroheksanska kiselina	307-24-4	Onečišćivalo okoliša, prekursor fluoropolimera	DA		
2-tert-Butil-4-metoksifenol (Butilirani hidroksianizol)	25013-16-5	Forenzički i toksikološki lijek, antioksidant, dodatak hrani, onečišćivalo okoliša EPA CCL 4 - popis prioriteta za kontrolu onečišćivala	DA		
n-Heksilfenol	3226-32-2	Onečišćivalo okoliša	DA		
Amfepramon (N,N-Dietilkatinon)	90-84-6	Forenzički i toksikološki lijek, sintetička droga, lijek za konje, onečišćivalo okoliša, doping, stimulans, lijek za anoreksiju	DA		
Fendimetrazin	634-03-7	Forenzički i toksikološki lijek, lijek za konje, onečišćivalo okoliša, doping, stimulans, lijek za anoreksiju	DA		
PFOS / Perfluorooktansulfonska kiselina	1763-23-1	Onečišćivalo okoliša, surfaktant, Postojano organsko onečišćivalo	DA		DA
2-Pentilfenol	136-81-2	Onečišćivalo okoliša, lijek, Terapeutsko sredstvo	DA		
Dinoseb (Subitex)	88-85-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, herbicid, veterinarski lijek, onečišćivalo okoliša, kineski pesticid		DA	DA
BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil) formamid)	60397-77-5	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, onečišćivalo okoliša		DA	DA
Limonen	138-86-3	Onečišćivalo okoliša, dodatak hrani, komercijalno otapalo		DA	DA
MDA / metilendioksiamfetamin	4764-17-4	Forenzički i toksikološki lijek, dizajnirana droga, konjska droga, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi za osobnu njegu, ilegalna droga, psihodelično, amfetamin			DA

Identifikacija spojeva - lokacija Tuhovec					
Naziv	CAS	Bilješke	04. 23	02. 24	04. 24
4-Nitrofenol	100-02-7	Onečišćivalo okoliša, forenzički i toksikološki lijek, pesticid, insekticid, kemijski prekursor			DA
Dimetil ftalat	131-11-3	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, onečišćivalo okoliša, kineski pesticid			DA
Valproična kiselina	99-66-1	Forenzički i toksikološki lijek, konjski lijek, onečišćivalo okoliša, antikonvulziv, antiepileptik		DA	
Pregabalin	148553-50-8	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi za osobnu njegu, antikonvulziv, antiepileptik		DA	
Triamcinolon	124-94-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, veterinarski lijek, konjska droga, ljudski doping lijek, onečišćivalo okoliša, kortikoid			DA
8-Hydroxikinolin	148-24-3	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, fungicid, onečišćivalo okoliša		DA	
4-tert-Butil benzojeva kiselina	98-73-7	Onečišćivalo okoliša, kemijski intermedijer		DA	
Kampor	76-22-2	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša	DA		

Tablica 11. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Ludbreg

Identifikacija spojeva - lokacija Ludbreg					
Naziv	CAS	Bilješke	04. 23	02. 24	04. 24
2-Oktilfenol	949-13-3	Onečišćivalo okoliša, proizvodnja plastike i pesticida, imitiranje funkcije estrogena	DA	DA	DA
Amfepramon (N,N-Dietilkatinon)	90-84-6	Forenzički i toksikološki lijek, sintetička droga, lijek za konja, onečišćivalo okoliša, doping, stimulans, lijek za anoreksiju	DA		
Fendimetrazin	634-03-7	Forenzički i toksikološki lijek, lijek za konja, onečišćivalo okoliša, doping, stimulans, lijek za anoreksiju	DA		
2-tert-Butil-4-metoksifenol (Butilirani hidroksianizol)	25013-16-5	Forenzički i toksikološki lijek, antioksidant, dodatak hrani, onečišćivalo okoliša EPA CCL 4 -popis prioriteta za kontrolu onečišćivala	DA		
2-Pentilfenol	136-81-2	Onečišćivalo okoliša, lijek, terapijsko sredstvo	DA		
n-Heksilfenol	3226-32-2	Onečišćivalo okoliša	DA		
Piperazin	110-85-0	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, veterinarski lijek, onečišćivalo okoliša, anthelmintic	DA		
PFOS / Perfluorooktansulfonska kiselina	1763-23-1	Onečišćivalo okoliša, surfaktant, postojano organsko onečišćivalo	DA		
BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil) formamid)	60397-77-5	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, onečišćivalo okoliša		DA	DA
Valproična kiselina	99-66-1	Forenzički i toksikološki lijek, konjski lijek, onečišćivalo okoliša, antikonvulziv, antiepileptik			DA
Heksazinon	51235-04-2	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, herbicid, veterinarski lijek, onečišćivalo okoliša		DA	
MDA / metilendioksiamfetamin	4764-17-4	Forenzički i toksikološki lijek, dizajnirana droga, konjska droga, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi a osobnu njegu, ilegalna droga, psihodelično, amfetamin		DA	
Dinoseb (Subitex)	88-85-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, herbicid, veterinarski lijek, onečišćivalo okoliša, kineski pesticid		DA	DA

Identifikacija spojeva - lokacija Ludbreg					
Naziv	CAS	Bilješke	04. 23	02. 24	04. 24
Triamcinolon	124-94-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, veterinarski lijek, konjska droga, ljudski doping lijek, onečišćivalo okoliša, kortikoid			DA
4-Nitrofenol	100-02-7	Onečišćivalo okoliša, forenzički i toksikološki lijek, pesticid, insekticid, kemijski prekursor			DA
Isoborneol	124-76-5	Onečišćivalo okoliša, prirodni proizvod, dodatak okusa i mirisa			DA
Limonen	138-86-3	Onečišćivalo okoliša, dodatak hrani, komercijalno otapalo		DA	DA
Pregabalin	148553-50-8	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi za osobnu njegu, antikonvulziv, antiepileptik		DA	DA
Kampor	76-22-2	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša	DA	DA	

Tablica 12. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Mali Bukovec

Identifikacija spojeva - lokacija Mali Bukovec					
Naziv	CAS	Bilješke	04. 23	02. 24	04. 24
Dinoseb (Subitex)	88-85-7	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, herbicid, veterinarski lijek, onečišćivalo okoliša, kineski pesticid	/	DA	DA
Valproična kiselina	99-66-1	Forenzički i toksikološki lijek, konjski lijek, onečišćivalo okoliša, antikonvulziv, antiepileptik	/	DA	
2-Oktilfenol	949-13-3	Onečišćivalo okoliša, proizvodnja plastike i pesticida, Imitiranje funkcije estrogena	/	DA	DA
kampor	76-22-2	Forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša	/	DA	
Pregabalin	148553-50-8	forenzički i toksikološki lijek, onečišćivalo okoliša, lijekovi i proizvodi za osobnu njegu, antikonvulziv, antiepileptik	/		DA
BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil) formamid)	60397-77-5	Forenzički i toksikološki lijek, pesticid, onečišćivalo okoliša	/	DA	DA
4-Nitrofenol	100-02-7	Onečišćivalo okoliša, forenzički i toksikološki lijek, pesticid, insekticid, kemijski prekursor	/		DA
Etillsulfat	540-82-9	Forenzički i toksikološki lijek, ljudski doping lijek, onečišćivalo okoliša	/	DA	
PFOS / Perfluorooktansulfonska kiselina	1763-23-1	Onečišćivalo okoliša, surfaktant, postojano organsko onečišćivalo	/		DA
Limonen	138-86-3	Onečišćivalo okoliša, dodatak hrani, komercijalno otapalo	/	DA	DA

7. RASPRAVA

Raspravom je obuhvaćena kompletnu analizu dobivenih rezultata MO s osvrtom na spojeve koji se učestalije ponavljaju na uzrokovanim lokacijama. Nadalje, radi usporedbe i prikaza stanja šire slike, obrađena su stanja pojedinih slivova rijeka van granica Republike Hrvatske te mogućnosti uklanjanja MO spojeva sa postojećim i uporabom najboljih dostupnih tehnika.

7.1. Tumačenje dobivenih rezultata analiza

Dobivenim rezultatima analize MO tvari duž toka rijeke Bednje primjećuju se varijacije u prisutnosti različitih spojeva na različitim lokacijama. Ukupno je identificirano 130 spojeva u 2024. godini, među kojima je 30 spojeva podudarnosti veće ili jednako 90% s bazom masenih spektara PCLD B.07.00 water (Agilent Technologies). Objedinjeni rezultati su vidljivi u tablici 13. Među brojnim identificiranim spojevima, najviše se puta ponavljaju spojevi; 2 Oktifenol, dinoseb (subitex), BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil) formamid) i limonen koji su također i detektirani na gotovo svim lokacijama što sugerira njihovu široku rasprostranjenost duž riječnog toka rijeke Bednje. Navedena onečišćivala imaju široku primjenu te se tako 2 Oktifenol koristi u proizvodnji plastike i pesticida. Dinoseb (subitex) je toksikološki lijek te ima primjenu kao pesticid i herbicid baš kao i BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil) formamid). Limonen se klasificira kao komercijalno otapalo te dodatak hrani. Nasuprot tome, spojevi pregabalin, triamcinolon, valproična kiselina te PFOS pojavljuju se na 5-6 od 7 lokacija s time da se pregabalin i valproična kiselina pojavljuju u veljači dok se triamcinolon i PFOS pojavljuje u travnju što može biti posljedica uporabe pesticida i drugih sredstava za usjeve. Spojevi 2-Naftalensulfonska kiselina, 4-Nitrofenol pojavljuje se na 4 lokacija u mjesecu travnju dok se ostali spojevi poput hidroksi ibuprofen, uretan javljaju pojedinačno.

Za potrebe usporedne analize uzeti su i rezultati analiza uzoraka uzetih na istim lokacijama 2023. godine gdje je detektirano ukupno 74 spojeva MO među kojima je 16 spojeva podudarnosti veće ili jednako 90%. Izdvojeni spojevi 2-Oktifenol te 2-tert-butil-4-metilfenol detektirani su na svim lokacijama. Spojevi poput amfepramon (N,N-Dietilketamin) i fendimetrazin prisutni su na četiri lokacija počevši od lokacije

uzorkovanja Ivanečka Željeznica, dok su spojevi kao što su 4-Nitrofenol, PFTDA (perfluoro tetradekanska kiselina), detektirani samo na pojedinim lokacijama.

Tablica 13 prikazuje tvari identificirane u 2024. godini s podudarnosti većom od 90% te usporedbu sa 2023. godinom. Brojevi 1-7 predstavljaju lokacije uzorkovanja gdje je 1 početna lokacija (Trakošćan), a 7 završna lokacija (Mali Bukovec). Gledajući isto razdoblje dviju godina, najviše se poklapaju rezultati za spojeve 2-Oktilfenol i PFOS dok svi drugi spojevi nemaju isti uzorak ponavljanja. Razlog tome mogu biti vanjski faktori prilikom uzorkovanja poput količine oborina, brzina protoka i slično.

Tablica 13. Prikaz tvari podudarnosti preko 90% i usporedba s 2023.

TVARI	1	2	3	4	5	6	7	UKUPNO
2-Oktilfenol		+	+	+	+	+		5
	+	+	+	+	+	+	+	7
			+	+	+	+	+	5
Limonen		+						1
	+		+	+	+	+	+	6
					+	+	+	3
Valproična kiselina								0
	+	+		+	+		+	5
						+		1
Dinoseb (subitex)								0
	+	+	+	+	+	+	+	7
	+		+	+	+	+	+	6
BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil) formamid)								0
	+	+	+	+	+	+	+	7
					+	+	+	3
Triamcinolon								0
								0
	+	+	+	+	+	+		6
Pregabalin								0
	+		+	+	+	+		5
						+	+	2
2-Naftalensulfonska kiselina								0
								0
	+	+	+	+				4
2-ter-butil-4-metilfenol		+	+	+	+	+		5
			+					0
								0
Kampor			+	+	+	+		4
						+		0
								0
LEGENDA:								
2023 (4mj)								
2024 (2mj)								
2024 (4mj)								
Lokacije nisu bile uzorkovane								

TVARI	1	2	3	4	5	6	7	UKUPNO
Amfepramon (N,N-Dietilkatinon)	+		+	+	+	+		4
								0
								0
Fendimetrazin	+		+	+	+	+		4
								0
								0
4-Nitrofenol	+			+				1
								0
				+	+	+	+	4
PFOS Perfluorooktansulfonska kiselina	+				+	+		2
								0
		+	+	+	+		+	5
Isoborneol	+							0
								0
				+		+		2
n-Heksfenol	+							0
								0
					+	+		2
MDA								0
				+		+		2
					+			1
2-Pentilfenol	+				+	+		2
								0
								0
LEGENDA:								
2023 (4mj)								
2024 (2mj)								
2024 (4mj)								
Lokacije nisu bile uzorkovane								

Tablica 14 prikazuje rezultate (podudarnost od 75% do 90%) lokacija uzrokovanih u mjesecu veljači i travnju 2024. godine, gdje 1 predstavlja početnu točku uzorkovanja (Trakošćan) dok 7 predstavlja završnu točku uzorkovanja (Mali Bukovec). Spojevi koji su detektirani uz učestala ponavljanja u 2024. godini su; Lilial (dodatak proizvodima osobne njege), koji je identificiran na svih 7 lokacija, što ukazuje široku rasprostranjenost na cijelom području sliva rijeke Bednje. Isoborneol je identificiran na svih 7 lokacija u veljači dok je u travnju zabilježen na 5 lokacija uz učestalo pojavljivanje tek kod lokacije Ključ. 2-tert-Butil-4-metilfenol identificiran na 6 od 7 lokacija. EHS/oktil salicilat u veljači je identificiran na 6 lokacija dok je u travnju zabilježen na 5 lokacija. Izobutilparaben (konzervans) identificiran je na svih 7 lokacija u mjesecu veljači dok je u travnju dosljednost u pojavljivanju stekao na lokaciji Ključ. Heksil cinamoidhid identificiran je kod 6 odnosno 4 lokacija. Koristi se kao dodatak za parfeme, dodatak za okus i miris.

Tablica 14. Prikaz rezultata i usporedba

TVARI	1	2	3	4	5	6	7	UKUPNO
Izobutilparaben	+	+	+	+	+	+	+	7
		+		+	+	+	+	5
Valproična kiselina			+			+		2
					+		+	2
Dinoseb (subitex)								0
	+	+						2
Triamcinolon	+	+	+		+			4
								0
Pregabalin		+					+	2
								0
EHS/oktil salicilat (Octisalate)	+		+	+	+	+	+	6
		+	+		+	+	+	5
2-ter-Butil-4-metilfenol	+	+		+	+	+		5
		+	+	+	+	+	+	6
Kampfor	+	+	+	+	+		+	6
					+	+	+	3
Heksil cinamodelhid	+		+	+	+			4
		+	+	+	+	+	+	6
Ionone	+		+					2
								0
Ciromazin	+		+		+			3
								0
PFOS Perfluorooktansulfonska kiselina								0
						+		1
Isoborneol	+	+	+	+	+	+	+	7
		+		+	+	+	+	5
Metiltestosteron			+	+	+	+	+	5
	+					+		2
Dimetil ftalat	+			+	+		+	4
		+		+	+	+	+	5
MDA / metilendioksiamfetamin	+	+	+		+		+	5
								0
Amfepramon	+				+			2
						+	+	2
Mianserin	+			+	+	+		4
	+			+	+	+	+	5
NPE / 4-Nonilfenoksi octena kiselina								0
		+	+		+	+		4
Androsteron		+	+	+	+	+		5
								0
DBP / Di-n-butilftalat		+						1
		+	+	+		+		4
2-Naftalensulfonska kiselina								0
					+	+		2
Dibutil adipat			+		+	+	+	4
			+	+	+			4
LEGENDA:								
2024 (2 mjesec)								
2024 (4 mjesec)								

TVARI	1	2	3	4	5	6	7	UKUPNO
ksilometzolin				+	+			2
								0
Metil salicilat			+	+				2
				+	+	+		3
Heksazon	+		+		+	+		4
		+				+	+	3
Disulfoton-sulfon	+		+	+	+		+	5
			+	+	+	+		4
BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil)formamid)								0
		+		+				2
Megastrol acetat					+			1
			+		+	+		3
4-ter-butil-benzojeva kiselina				+	+	+	+	4
					+	+	+	3
Sulfagvanidin			+		+		+	3
								0
Acetilsufaflazol	+				+	+		3
			+					1
Desloratadin	+					+		2
					+		+	2
Mentol						+	+	2
								0
Picardin					+	+	+	3
								0
2-Fenoksietanol				+		+		2
			+					1
Hinokitiol			+		+	+	+	4
				+		+		2
4-Nitrofenol	+		+				+	3
		+	+					2
Benzophenon	+			+				2
								0
Lilial	+		+	+	+	+	+	6
	+	+	+	+	+	+	+	7
Heptilparaben								0
	+		+		+		+	4
N-Butilbenzenesulfonamid			+	+	+			3
	+				+	+		3
kvenidin						+		1
		+	+			+	+	4
Metotreksat			+		+		+	3
		+		+	+	+		5
Tebutam								0
		+				+		2
Difenhidramin-d3								0
		+	+	+				3
DEHA / Di(2-etilheksil) adipat				+				1
			+					1
Mikrocistin (d-Asp)			+			+		2
								0
LEGENDA:								
2024 (2 mjesec)								
2024 (4 mjesec)								

TVARI	1	2	3	4	5	6	7	UKUPNO
Desmetil-pirimikarb			+		+			2
							+	1
Etenzamid			+	+	+			3
				+	+			2
Acetaminofen			+	+	+			3
				+	+		+	3
Kortizon								0
			+	+				2
Hidroksi ibuprofen								0
	+	+			+	+		4
Altrenogest	+		+			+		3
		+			+	+	+	4
Tolikaine+								0
	+	+						2
Krezol			+	+		+		3
					+			1
Tazobaktam								0
	+	+						2
Ethil-N-acetil-N-8				+	+		+	3
	+							1
Dinestrol	+					+		2
								0
PFBA / perfluorbutanska kiselina								0
	+					+		2
Kandesartan						+		1
	+							1
Betametazon	+							1
		+			+			2
Hidromorphon-d3					+			1
		+			+	+	+	4
Sulizobenzon								0
					+	+	+	3
Citalopram						+		1
						+		1
Imipramin						+	+	2
								0
n-Heptifenol				+				1
					+			1
n-Heksilfenol				+	+			2
								0
2-Fenilbenzimidazol				+	+			2
				+	+			2
Fluocinolon acetodin								0
				+	+			2
Edaravon								0
				+		+		2
Fluprednisulon				+				1
					+			1
Amfetamin								0
					+		+	2
LEGENDA:								
2024 (2 mjesec)								
2024 (4 mjesec)								

Obrađeni rezultati daju kompleksnu sliku MO u rijeci Bednji s varijacijama u prisutnosti spojeva na različitim lokacijama. Ova saznanja su od iznimne važnosti za daljnje istraživanje i upravljanje kvalitetom vode u tom području. Analize MO u površinskim vodama vrlo su zanimljiva tema, u literaturi postoje zanimljivi prikazi do sada provedenih istraživanja na svjetskoj razini.

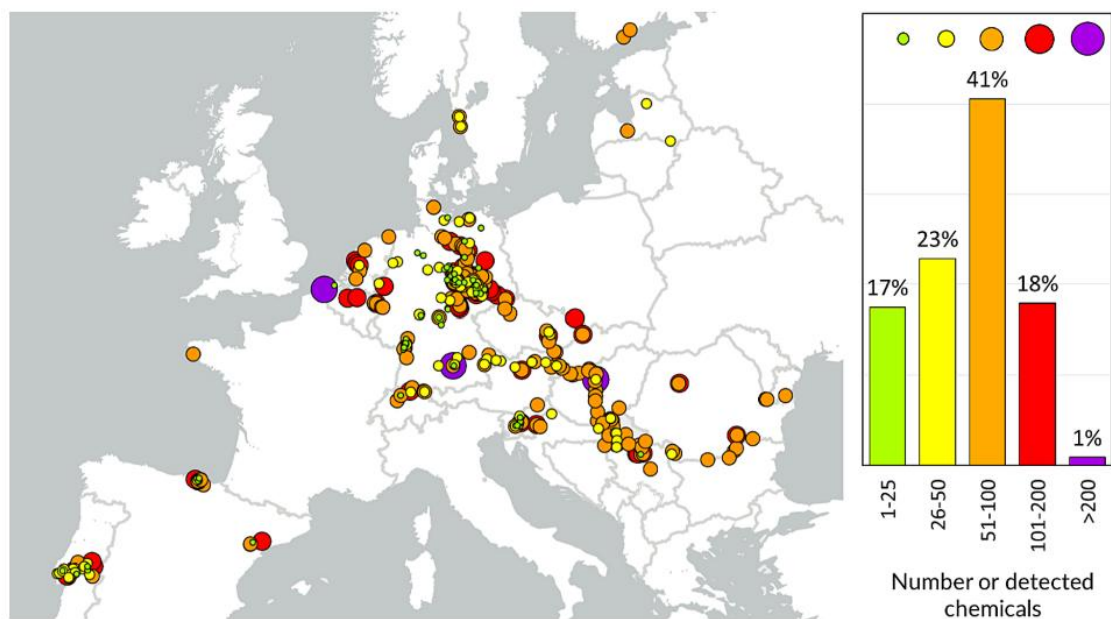
7.2. Stanje analiza MO u svijetu

Seoul National University u svojem radu sažima radove koji su proteklih godina analizirali različite vodene sustave na prisutnost MO tvari. Pronašli su različite farmaceutske spojeve i ED-e diljem svijeta. Farmaceutik „ibuprofen“ pronađen je na području Njemačke 60-152 ng/L u uzorcima površinskih voda. U SAD-u u podzemnoj vodi analizom je utvrđeno je 3,110 ng/L farmaceutika ibuprofena. Španjolska je u influentu kod uređaja za pročišćavanje otpadnih voda imala od 37 do 870 ng/L ibuprofena. Od drugih farmaceutika zabilježena je pojava acitaminophen koncentracije 78,170 ng/L u Srbiji. Kod ED-a bisphenol-A na području Njemačke određeno je 28-68 ng/L, a prosječno na području Europe 10 ng/L [37].

Također, u nedavnom radu provedenom na području Kine proučavana je prisutnost PFOS-a. Istraživanje je dokazalo prisutnost PFOS-eva u ruralnim područjima Kine kao područje interesa ovog istraživanja, što dokazuje postojanost spojeve i široku rasprostranjenost u okolišu te postojanost mehanizama prijenosa tvari iz većih gradova. Zabilježene razine PFOS-a znatno su niže od onih na gradskim i/ili industrijskim područjima, ali postoje iako u koncentracijama nižim od pozadinskih vrijednosti [38]. Nadalje, na drugom lokalitetu u Kini provedeno je istraživanje koje istražuje pojavu MO tvari prisutnih u rijeci Yangtze. Istraživanje je utvrdilo da među proučavanim MO tvarima, dominantnu skupinu čine pesticidi u mreži močvarnih rijeka i usporivači plamena u rijeci Yangtzeu. Otkriveno je ukupno 50-ak spojeva s prosječnom koncentracijom od 730 ng/L⁻¹. Studija je utvrdila da poznate tehnologije pročišćavanja otpadnih voda nisu zadovoljavajuće tj. učinkovite kada se govori o uklanjanju PFOS-eva i usporivača gorenja na lokacijama s visokim koncentracijama. Govoreći o pesticidima situacija je drugačija, moguće je ukloniti pesticide do zadovoljavajućih vrijednosti koristeći napredne tehnologije poput membranske filtracije [39].

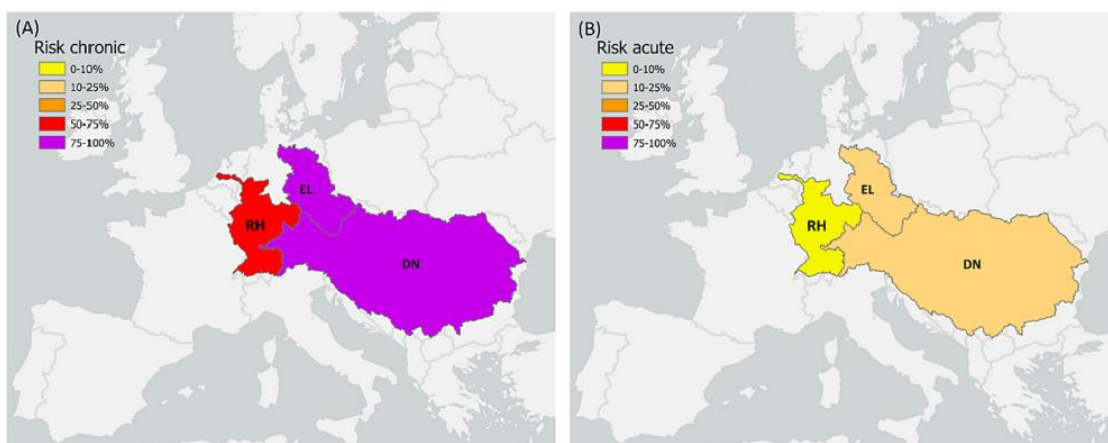
U studiji [40] uzeto je četiristotinjak uzoraka vode u sklopu različitih projekata proteklih godina iz ukupno 22 zemalja Europe s različitih slivova, geolokaliteta, godišnjih doba i slično. Uzorci su analizirani metodologijom masene spektrometrije visoke rezolucije (LC-HRMS). Studija je zabilježila pojavu preko 500 različitih spojeva MO tvari te da tri četvrtine istraživanih lokacija premašuju utvrđene pragove za kemijske otiske u slatkoj vodi, što dovodi do očekivanih negativnih utjecaja na vodene organizme [40].

Slika 18 prikazuje pronalazak spojeva po lokaciji. Tako je na lokaciji označenoj s zelenom bojom (17%) otkriveno 1 do 25 spojeva, dok je recimo označeno narančastom bojom utvrđeno do 100 spojeva [40].



Slika 18. Prikaz otkrivenih spojeva po lokaciji (%) [40]

Slika 19 prikazuje udio mjesta gdje izmjerena koncentracija kemikalije premašuje prag akutnog rizika (A) i prag kroničnog rizika (B) za jedan BQE (eng. Biological quality elements) ili više njih. Na karti su prikazani sliv rijeke Dunava (DN), sliv rijeke Rajne (RH) te sliv rijeke Elbe (EL). Prag akutnog rizika označava koncentraciju tvari koja može rezultirati posljedicama nakon kratkotrajne i visoke izloženosti, dok prag kroničnog rizika predstavlja mogućnost pojave posljedica prilikom dugotrajne i ponavljajuće izloženosti [40].



Slika 19. Slivovi sa koncentracijom spojeva koje prelaze prag akutnog i kroničnog rizika [40]

7.3. Mogućnost uklanjanja MO tvari

Važno je napomenuti kako je područje uklanjanja MO tvari nedovoljno istraženo te čak i upotrebom najnovijih tehnologija postoji mogućnost ostataka MO tvari koje tako ulaze u vodeni okoliš. Pomoću postupaka pročišćavanja (sedimentacija, filtracija, taloženje, kloriranje) moguće je određene spojeve MO ukloniti dok je za neke spojeve uklanjanje na niskoj razini.

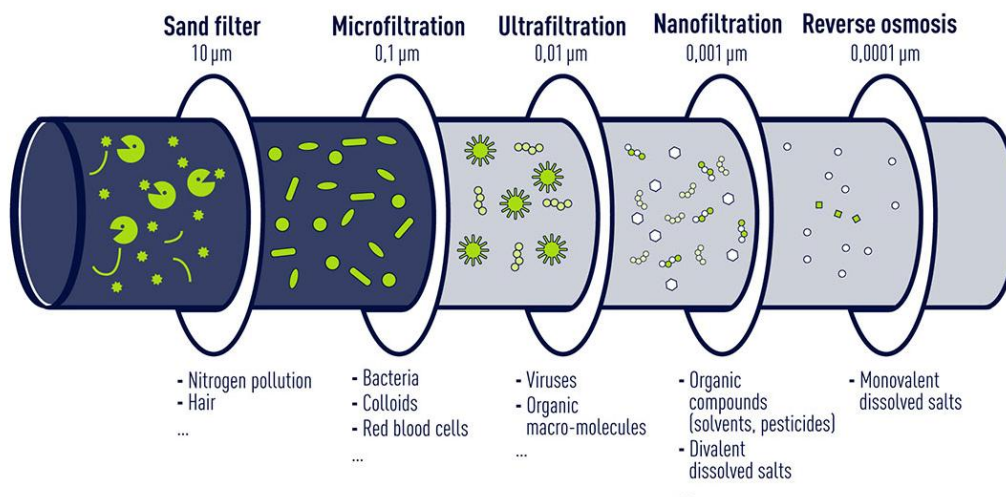
Također, zabilježena je pojava gdje je vrijednost spojeva efluenta viša od vrijednost na influentu pročistača. Spojevi poput Acetaminofen, Diklofenak i Sulfametiazin pokazali su visoku stopu uklanjanja (> 95%) nakon postupka obrade vode. Međutim, stopa uklanjanja bila je niska za MO kao što su Kofein, Karbamazepin i Bisfenol-A. Stope uklanjanja MO variraju zbog razlika u mjerenjima i postrojenjima te njihovim influentima a rezultati studija prikazani su u tablici 15 [37].

Tablica 15. Rezultati uklanjanja pojedinih onečišćujućih tvari [37]

Spojevi	Influent (ng/L)	Efluent (ng/L)	Uklanjanje (%)
Endokrini disruptori			
Bisfenol-A	6.1-14	25	-78
	295	5	98.3
Atrazin	32-870	42-870	-53
Nonilfenol	100-130	93-100	7
	14.5 ± 52.1	12.6 ± 5.9	70
Farmaceutici			
Acetaminofen	120-150	0-0.3	98
	163-260	10.7-22	94-98
Ibuprofen	15	Nije otkriveno	99
	19.6 ± 21	4.3 ± 6	78
Sulfametazin	113	Nije otkriveno	99
	3.7 ± 2.4	2.31 ± 1.7	38
Karbamazepin	4.1-51	6-18	-46-88
	4.8	Nije otkriveno	99
Metoprolol	68.7	60	11
	37.4 ± 34.1	35.18 ± 22.4	6
Kofein	100-190	Nije otkriveno-60	42-99
	100.000	Nije otkriveno-119	88-99
	36.1 ± 20.8	5.8 ± 7.4	84

7.3.1. Membransko odvajane MO tvari

Osim konvencionalnih tehnika preporučuje se korištenje membranskih procesa koji pospješuju uklanjanje MO tvari. Koristiti se može raznim tehnikama kao što je oksidacija, adsorpcija, membransko odvajanje MO i slično. Prilikom membranskog odvajanja koristi se potisak vode kroz polupropusnu membranu, na filtrima se zadržavaju krutine, bakterije, virusi, organske komponente i MO. Postoji mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza sa filtrom promjera 0,001 μ m [41]. Postupak i vrste membranske filtracije prikazane su na slici 20.



Slika 20. Postupak membranskih filtracija [42]

Tablica 16. prikazuje različite matriks (površinska voda, voda za piće te razni efluenti koji ulaze u postrojenja za obradu vode), vrste korištenih membrana zajedno s metodologijama odnosno uvjetima rada membrana. Vidljivo je kako je stupanj pročišćavanja visok kada se koristi nanofiltar prilikom pročišćavanja vode za piće kod navedenih MO tvari; atrazin, ioproturon, diuron, alaklor, klorfenvinfos [41].

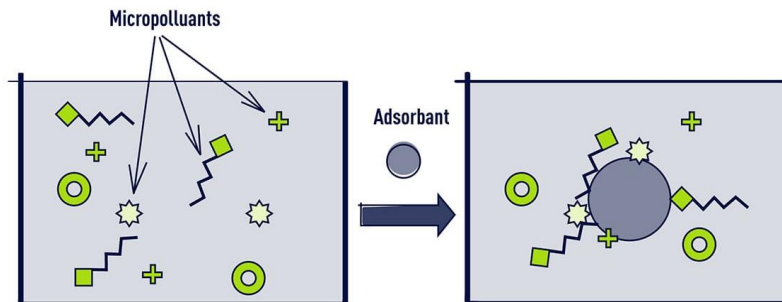
Tablica 16. Matriks, tipovi korištenih membrana, uvjeti i metodologije [41]

Matriks	Tip membrane	Radni uvjeti	MO tvari	Uklanjanje (%)
Efluent sekundarne obrade	RO (poliamid)	protok $1.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 0.4 - 0.6 bar	kloramfenikol, trimetoprim, bezafibrat, klofibrična kiselina, gemfibrozil, diklofenak, indometacin, ketoprofen,	50-90
	MF/UF ZeeWeed 1000 (PVDF)	protok $0.023 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $80.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$		
MBR (FS) efluent MBR(hf) efluent	RO, BW30-4040 (poliamid)	7.5 bar, protok $7.2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	acetaminofen, ibuprofen, kofein, nikotin, karbamazepin, diklofenak, triklosan, 4-oktilfenol, 4-t-oktilfenol, bisfenol A	50-100
	NF, NF90-4040 50 - 100 (poliamid)	5.5 bar, protok $7.2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$		
	MBR	Šuplja vlakna		

Matriks	Tip membrane	Radni uvjeti	MO tvari	Uklanjanje (%)
Efluent sekundarne obrade, ultra čista voda	NF, NFX (poliamin)	Poprečni protok, membrana, 2 - 10 bar	norfloksacin, ofloxacina, azitromicin, roksitromicin	>98
Efluent UPOV-a	NF, NE40, NE70 e NE90 (poliamid)	3-5 bar, protok retencije $0.030 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 6 - 10.9 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	acetaminofen, atenolol, karbamazepin, klopidogrel, diklofenak, dilantin, ibuprofen, jopromid, glimepirid, naksopren, sulfametoksazol	15-98
	MBR poliviniliden	Šuplja vlakna		
Efluent sekundarne obrade	NF, NTR 729HF (polivinilalkohol/poliamid)	membrana, protok $0.0485 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 4 bar	atenolol, kofein, karbamazepin, diklofenak, naproksen, sulfametoksazol, triklosan,	99
Efluent primare obrade	RO, TW30-2540 e BW30-400	protok 22 - 45 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 8.7 - 12 bar	Salicilna ibuprofen, bisfenol A, diklofenak, kolesterol, sulfametoksazol, sulfametazin, trimetoprim, eritromicin, klaritromicin, roksitromicin	93-99
	MBR, UF, ZeeWeed-1000 e ZeeWeed-500	flux $0.01 - 0.047 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 0.06 - 0.24 bar		
Efluent primarne obrade	RO, TR70-4021 (poliamid)	10 bara, protok $0.18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	kodein, karbamazepin, diazepam, ranitidin, azitromicin, klaritromicin, eritromicin, sulfametoksazol	99
	MBR	Vrijeme zadržavanja 12.5h		
Vod za piće, podzemna voda	NF, Desal 5DK	10 bara, 6 h	atrazin, izoproturon, diuron, alaklor, klorfenvinfos	95-99
Površinska voda	NF, Desal 5DK	10 bara, flux $0.0047 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	atrazin, alaklor, estron, 17β -estraiola, 17α -etinilestradiol,	92-100
Reverzna osmoza (RO); Mikrofiltracija (MF); Ultrafiltracija (UF); Nanofiltracija (NF); Poliviniliden fluorid (PVDF); Membranski bioreaktor (MBR); šuplja vlakna (ŠV)				

7.3.2. Proces adsorpcije

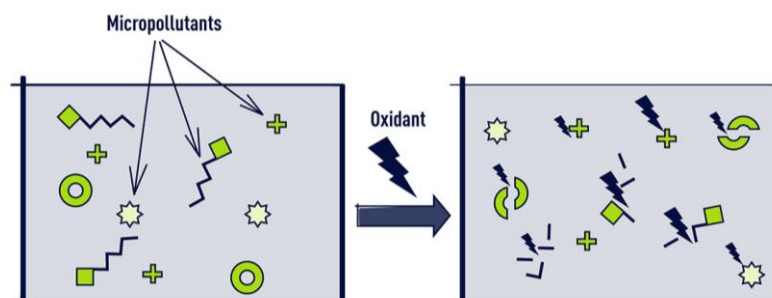
Proces adsorpcije predstavlja vezanja molekula MO tvari na površinu krutinu adsorbensa. Kao adsorbens najčešće se koristi aktivi ugljen (granule ili praha unutar filtera). Ovim procesom poboljšava se uklanjanje spojeva i tvari s tendencijom adsorbiranja poput pesticida i alkilfenola. Prikaz procesa adsorpcije nalazi se na slici 21 [42, 43].



Slika 21. Tehnološki proces adsorpcije MO u otpadnoj vodi [42]

7.3.3. Proces oksidacije

Oksidacija se „koristi za razgradnju organskih spojeva ili transformaciju nerazgradivih onečišćujućih tvari,„. Za proces oksidacije može se koristiti ozon, UV, hidrogen peroksid i sl.. Napredni oksidacijski procesi (eng. AOP) karakterizira stvaranje hidroksilnog radikala (oksidansa s visokim reakcijskim potencijalom), koji može razgraditi složene organske strukture. Kada je reakcija završena, hidroksilni radikali razgrađuju organske molekule u CO_2 , H_2O i anorganske ione. Proces oksidacije pokazao se koristan prilikom uklanjanja bisfenol-A čiji je uzorak uzet s površinske vode, gdje je pomoću ozona uklonjeno iznad 60%. Prikaz postupka oksidacije nalazi se na slici 22 [41, 42].



Slika 22. Oksidacija MO [42]

8. ZAKLJUČAK

Problem mikroonečišćivala predstavlja složen i sveprisutan izazov u zaštiti okoliša i očuvanju zdravlja ljudi i ekosustava. Njihova prisutnost u podzemnim i površinskim vodama u vrlo niskim koncentracijama stvara izazove u identifikaciji, praćenju i uklanjanju tih spojeva iz vodnih resursa. Različiti izvori mikroonečišćenja, uključujući industrijske otpadne vode, poljoprivredne aktivnosti, urbanu odvodnju te osobne proizvode i lijekove, doprinose njihovom širenju u okoliš. Konvencionalne metode obrade otpadnih voda često nisu dovoljno učinkovite u uklanjanju mikroonečišćenja, što dodatno otežava situaciju. Razumijevanje, praćenje i identifikacija mikroonečišćenja ključni su koraci u rješavanju ove problematike. Također, preporučuje se korištenje NRT-a (najbolja raspoloživa tehnika) i korištenje membranskih sustava prilikom pročišćavanja otpadnih voda, kako bi se koncentracije MO tvari svele na minimum. Napredne analitičke tehnike kao što su hibridna LC/MS Q-TOF omogućuju detaljnu analizu sastava vodenog okoliša i identifikaciju prisutnih spojeva.

Za potrebe izrade ovog diplomskog rada provedeno je uzorkovanje rijeke Bednje na 7 lokacija te je na njima identificirano 130 različitih spojeva u 2024. Godini. Za usporedbu u 2023. godini identificirano je 74 različitih spojeva na 5 lokacija. Od tih spojeva u 2024. godini najviše su se pojavljivali; 2-Oktifenol, dinoseb (subitex), BTS 27919 (N-(2,4-dimetilfenil) formamid) i limonen, dok su se spojevi 2-Oktifenol te 2-tert-Butil-4-metilfenol najviše pojavljivali u 2023. godini. Međutim, zapaženo je da neki spojevi, poput 2-tert-Butil-4-metilfenol, amfepramon, fendimetrazin, 4-Nitrofenol i 2-Naftalensulfonska kiselina nisu detektirani na svim lokacijama, što sugerira lokalnu prisutnost ili različite izvore onečišćenja duž rijeke, baš kao i kod mnogih spojeva koji se pojavljuju svega nekoliko puta ili pojedinačno poput hidroksi ibuprofen, uretan i metokrifos.

Ovi rezultati upućuju na kompleksnu sliku mikroonečišćenja u slivu rijeke Bednje. Razumijevanje ove raznolike prisutnosti mikroonečišćenja ključno je za daljnje upravljanje vodenim resursima i zaštitu okoliša. Za utvrđivanje izvora ovih spojeva potrebna su dodatna istraživanja kako bi se mogle razviti strategije za smanjenje njihove prisutnosti u rijeci Bednji, što je neophodno za očuvanje ekološke ravnoteže i zaštitu zdravlja ljudi i životinja.

9. LITERATURA

- [1] Juan Bofil (European Investment Bank). Microplastics and micropollutants in water: contaminants of emerging concern. Project EIB. 2023;1–24 str.
- [2] Briški F. Zaštita okoliša. 1. izdanje. Zagreb: Element; 2016.
- [3] Pathak N., Tran V.H., Merenda A., Johir M.A.H., Phuntsho S., Shon H. Removal of organic micro-pollutants by conventional membrane bioreactors and high retention membrane bioreactors. *Applied Sciences*. 2020;1-36 str.
- [4] Vadiraj K.T., Achar R.R., Sirigeri S. A review on emerging micropollutants: sources, environmental concentration and toxicity. *Revista bionatura*. 2021;6(4):21str.
- [5] Miklec, K., Toth, S., Loborec, J. i Grčić, I. (2022). Mikroonečišćivala u površinskim i podzemnim vodama Europe. *Hrvatske vode*, 30 (120), 95-106.
- [6] Stasinakis A., Gatidou G. Micropollutants and aquatic environment. *Research gate*. 2016; 1-65 str.
- [7] Savci. S. A review of occurrence of pharmaceuticals in sediments. *African Journal of Biotechnology*, 2010. Vol.12 (29), str. 4539-4541 Dostupna na: 5FCDC1628922 (academicjournals.org)
- [8] Petović M., Perez S., Barcelo D. Analysis, Removal, Effects and Risk of Pharmaceuticals in the Water Cycle. Elsevier, Volume 62, 2013.
- [9.] Bustos Bustos, E.; Sandoval-González, A.; Martínez-Sánchez, C. Detection and Treatment of Persistent Pollutants in Water: General Review of Pharmaceutical Products. *ChemElectroChem* 2022, 9, doi:10.1002/celec.202200188.
- [10.] Dodig S, Čepelak Dodig D, Pavić I. (2019). Moguće posljedice rane izloženosti endokrinim disruptorima. *Paediatr Croat*;63:153–62. Dostupno na: www.paedcro.com<http://dx.doi.org/10.13112/PC.2019.33>
- [11.] Raszewski G, Jamka K, Bojar H, Kania G. Endocrine disrupting micropollutants in water and their effects on human fertility and fecundity. *Annals of Agricultural Environmental Medicine*. 2022;29(4):477–482.

- [12] Prabakaran C. Micropollutant on the environment: Causes, impacts, and solutions. *The pharma innovation journal*. 2023;12(6):2009–12.
- [13] SGS Inc. 5 Major Categories of Flame Retardant. Dostupno na: <https://www.polymersolutions.com/major-categories-flame-retardants/> (Stranica posjećena 29.04.2024.)
- [14] Mohaupt V., Volker J., Kirst I. Pesticides in European rivers, lakes and groundwaters – Data assessment. ETC/ICM Technical Report 1/2020: European Topic Centre on Inland, Coastal and Marine waters. 2020. 86 str.
- [15] Rad S.M., Ray A.K., Barghi S. Water Pollution and Agriculture Pesticide. *Clean Technologies*. 2022;4(4):1088–1102.
- [16] Čupić D, Herceg H, Medić Đ, Musić V, Šikoronja M, Varat M. (2022). Plan monitoringa stanja voda u 2022. godini, Hrvatske vode. Dostupno na: <https://voda.hr/sites/default/files/202302/PLAN%20MONITORINGA%20STANJA%20VODA%20U%202022.%20GODINI.pdf>
- [17] Elektroprojekt, Dvokut ecro, Oikon. Studija utjecaja na okoliš za EU projekt zaštite od poplava na slivu Bednje - netehnički sažetak. 2018;31 str.
- [18] Hrvatska norma HRN ISO 5667-2. Kakvoća vode-uzorkovanje-2.dio. Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo. 1999 Jul.
- [19] Šutić R.V., Ričković V., Vrcelj B. Projekt FRAMWAT-analiza učinka malih retencijskih mjera na smanjenje nutrijenata na slivu rijeke bednje. Institut za elektropktivred. 2019;147 str.
- [20] Mateo-Sagasta, J., Zadeh, S. M., Turrall, H., & Burke J. Water Pollution from Agriculture: A Global Review. FAO, IWMI. 2017;1–35 str.
- [21] HGK. Gospodarstvo Varaždinske županije. Hrvatska gospodarska komora. Dostupno na: <https://www.hgk.hr/zupanijska-komora-varazdin/gospodarstvo-zupanije> (Stranica posjećena 03.05.2024.)
- [22] Županijska razvojna strategija Varaždinske županije do 2020 . godine. Grad Varaždin. 2020;301 str.
- [23] Mara d.o.o.. Strategija razvoja urbanog područja grada Varaždina za razdoblje 2021. - 2027. (analiza stanja). 2022; 96 str.
- [24] NN (narodne novine) 3/2022. Pravilnik o registru onečišćenja okoliša. Ministarstvo

- gospodarstva i održivog razvoja. 2022. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2022_01_3_31.html (stranica posjećena 13.03.2024.)
- [25] Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja. Registar onečišćenja okoliša (informacijski sustav). Dostupno na: <https://roo.azo.hr/rpt.html> (stranica posjećena 13.03.2024.)
- [26] NN (narodne novine) 84/2021. Zakon o održivom gospodarenju otpada. Dostupno na: <https://www.zakon.hr/z/2848/Zakon-o-gospodarenju-otpadom>. (stranica posjećena 14.03.2024.)
- [27] Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja. Evidencija lokacija odbačenog otpada (Karta). Dostupno na: <https://eloo.haop.hr/public/otpad/pregled> (stranica posjećena 15.03.2024.)
- [28] Zavod za prostorno uređenje grada Varaždina. Prostorni Plan Varaždinske županije. Službeni Vjesnik Varaždinske Županije. 2021;(96):312 str.
- [29] Varaždinska županija. Izvješće o stanju u prostoru Varaždinske županije za razdoblje 2015. - 2019. godine. Zavod za Prostorno uređenje Varaždinske Županije. 2020;204 str.
- [30] Varaždinska Županija. Izvješće o stanju okoliša Varaždinske županije za razdoblje od 2018. do 2022. godine. 2023; 64 str.
- [31] Prostorni plan Varaždinske županije-kartografski dio. Službeni Vjesnik Varaždinske županije. 2021; Dostupno na: <https://zzpuvz.hr/prostorni-plan-varazdinske-zupanije/> (Stranica posjećena 09.03.2024.)
- [32] NN (narodne novine) 66/ 2019. Pravilnik o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanje voda. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_01_3_43.html (Stranica posjećena 15.04.2024.)
- [33] Hrvatska norma HRN ISO 5667-1: 1980+ ispravak 1:1996. Smjernice za osmišljanje programa uzorkovanja. Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo. 1996.
- [34] Hrvatska norma HRN ISO 5667-3. Smjernice za čuvanje uzoraka i rukovanje-3 dio. Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo. 1994.
- [35] Agilent Technologies. Agilent 6200 Series TOF and 6500 Series Q-TOF LC/MS System: Concepts Guide. The Big Picture. Inc. 2015;144 str.

- [36] Berset JD, Rennie E, Glauner T. Screening and Identification of Emerging Contaminants in Wastewater Treatment Plant Effluents Using UHPLC / Q-TOF MS and an Accurate Mass Database and Library. *Agil Appl notes*. 2016;16 str.
- [37] Kim MK, Zoh KD. Occurrence and removals of micropollutants in water environment. *Research gate; Environ Eng Res*. 2016;21(4):319–332.
- [38] Fouad D.M., EL-Said W.A., Ali M.H. and EL-Gahani.M.A. Silica-gold nanocomposite for removal of organophosphorous pesticides. *Plasmonics*. 2017;12(3):869–875.
- [39] Ren H., Tröger R., Ahrens L., Wiberg K., Yin D. Screening of organic micropollutants in raw and drinking water in the Yangtze River Delta, China. *Environ Sci Eur*. 2020;32(1). Dostuno na: <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00342-5>
- [40] Finckh S, Carmona E, Borchardt D, Büttner O, Krauss M, Schulze T, et al. Mapping chemical footprints of organic micropollutants in European streams. *Environ Int* . 2024;183 str. Dostuno: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108371>
- [41] Silva LLS, Moreira CG, Curzio BA, da Fonseca F V. Micropollutant Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes—A Review. *J Water Resour Prot*. 2017;09(05):411–431.
- [42] Suez group. Treatment of micropollutants. Dostupno na: <https://www.suez.com/en/water/drinking-water-production/produce-water-of-superior-quality/micropollutant-removal> (stranica posjećena 10.04.2024.)
- [43] Olusegun L., Valentine O. Sustainable utilization of rice husk activated Charcoal as wastewater decontaminant. *Researche gate*. 2020;16 str

POPIS SLIKA:

Slika 1. Shema MO i njihovo kretanje u okolišu	3
Slika 2. Hidrometeorološke stanice na slivu rijeke Bednje	9
Slika 3. Rasprostranjenost poljoprivrednih kultura na području sliva rijeke.....	10
Slika 4. Karta evidencija odbačenog otpada	13
Slika 5. Prikaz lokacija gospodarenja otpadom	13
Slika 6. Lokacije uređaja za pročišćavanje otpadnih voda	15
Slika 7. Prikaz lokacija uzorkovanja.....	16
Slika 8. Prikaz uzorkovanja na lokaciji Trakošćan i Lepoglava.....	19
Slika 9. Prikaz početne lokacije uzorkovanja (Dvorac Trakošćan)	19
Slika 10. Prikaz lokacije uzorkovanja (Lepoglava)	20
Slika 11. Prikaz lokacije uzorkovanja (Ivanečka Željeznica).....	20
Slika 12. Prikaz lokacije uzorkovanja (Novi Marof-Ključ).....	20
Slika 13. Prikaz lokacije uzorkovanja (Tuhovec).....	21
Slika 14. Prikaz lokacije uzorkovanja (Ludbreg)	21
Slika 15. Prikaz lokacije uzorkovanja (Mali Bukovec)	21
Slika 16. Boce za uzorkovanje te priprema za analizu u laboratoriju.....	22
Slika 17. Prikaz uređaja Agilent 6530 LC/MS Q-TOF	23
Slika 18. Prikaz otkrivenih spojeva po lokaciji (%)	44
Slika 19. Slivovi sa koncentracijom spojeva koje prelaze prag akutnog i kroničnog rizika	45
Slika 20. Postupak membranskih filtracija	47
Slika 21. Tehnološki proces adsorpcije MO u otpadnoj vodi.....	49
Slika 22. Oksidacija MO.....	49

POPIS TABLICA:

Tablica 1. Vrste pesticida u vodama	7
Tablica 2. Popis za sustavno praćenje onečišćujućih tvari	8
Tablica 3 Tvari ispuštene u sliv prema podacima ROO-a	12
Tablica 4. Kromatografski uvjeti	24
Tablica 5. Uvjeti masenog spektrometra	25
Tablica 6. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Trakošćan	27
Tablica 7. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Lepoglava	28
Tablica 8. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Ivanečka Željeznica	29
Tablica 9. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Ključ	30
Tablica 10. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Tuhovec	32
Tablica 11. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Ludbreg	34
Tablica 12. Identifikacija spojeva detektiranih na lokaciji Mali Bukovec	36
Tablica 13. Prikaz tvari podudarnosti preko 90% i usporedba s 2023.	38
Tablica 14. Prikaz rezultata i usporedba	40
Tablica 15. Rezultati uklanjanja pojedinih onečišćujućih tvari	46
Tablica 16. Matriks, tipovi korištenih membrana, uvjeti i metodologije	47