

Monitoring prisutnosti pojedinih metala u površinskim vodama Varaždinske županije

Mlinarić, Patricia

Master's thesis / Diplomski rad

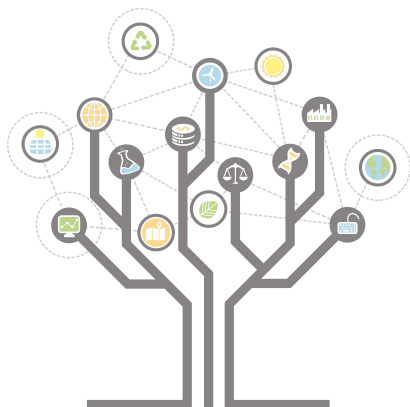
2019

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:130:893324>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

PATRICIA MLINARIĆ

**MONITORING PRISUTNOSTI POJEDINIH METALA U
POVRŠINSKIM VODAMA VARAŽDINSKE ŽUPANIJE**

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

**MONITORING PRISUTNOSTI POJEDINIH METALA U
POVRŠINSKIM VODAMA VARAŽDINSKE ŽUPANIJE**

Kandidat:

PATRICIA MLINARIĆ

Mentor:

Izv. prof. dr.sc. NIKOLA SAKAČ

Komentor:

Izv. prof. dr.sc. ANITA PTIČEK SIROČIĆ

VARAŽDIN, 2019.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnica: PATRICIA MLINARIĆ
Matični broj: 188 - 2017./2018.
Smjer: UPRAVLJANJE VODAMA

NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

MONITORING PRISUTNOSTI POJEDINIH METALA U POVRŠINSKIM
VODAMA VARAŽDINSKE ŽUPANIJE

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Opći dio
3. Eksperimentalni dio
4. Rezultati i rasprava
5. Zaključak
6. Literatura

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 07.06.2019.

Rok predaje: 05.09.2019.

Mentor:

Izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač

Drugi mentor/komentor:

Izv.prof.dr.sc. Anita Ptiček Siročić

Predsjednik Odbora za nastavu:



Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

Monitoring prisutnosti pojedinih metala u površinskim vodama Varaždinske županije


(naslov diplomskog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **izv. prof. dr. sc. Nikole Sakača** i komentorstvom **izv. prof. dr. sc. Anite Ptiček Siročić**.

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, 04.09.2019.

Patricia Mlinarić
(Ime i prezime)



(Vlastoručni potpis)

Zahvaljujem Zavodu za javno zdravstvo Varaždinske županije i Hrvatskim vodama na ustupljenim podacima.

Veliko hvala i dipl. ing. preh. teh. Ireni Tomiek na nesebičnoj pomoći prilikom izvođenja eksperimenatolog dijela u Zavodu za javno zdravstvo Varaždinske županije.

Želim zahvaliti i svojim mentorima, izv. prof. dr.sc. Aniti Ptiček Siročić i izv. prof. dr.sc. Nikoli Sakač na pomoći i ukazanom povjerenju prilikom izrade ovog rada.

Naposljetku želim zahvaliti svojoj obitelji što nikada nije posustala biti mi podrška tijekom školovanja te prijateljima koji su ga učinili ljepšim.

SAŽETAK

Varaždinska županija posjeduje značajne vodne resurse koje karakterizira prilično razgranata mreža vodotoka te postojanje jezerskih površina. Procjena kakvoće toksičnih i esencijalnih metala i metaloida u površinskim vodama županije u razdoblju od 2016. do 2018. godine obuhvaćena je programom nadzornog i operativnog monitoring definiranog Programom usklađenja monitoringa 2014. - 2018. na mjernim postajama: Plitvica, prije utoka Zbela, Melačka, Vularija i Donji obodni kanal HE Čakovec, Štefanec. Spoznaja opasnosti od prekomjerne akumulacije teških metala i metaloida u ljudskom organizmu potaknula je važnost njihova praćenja (monitoringa) u površinskim vodama jer postoji mogućnost uočavanja povećanja njihovih koncentracija kao posljedica ljudske aktivnosti. Analiza je provedena u Zavodu za javno zdravstvo Varaždinske županije u tekućim uzorcima površinske vode korištenjem metode ionske kromatografije koja omogućuje brzo, selektivno i simultano određivanje većeg broja analita uz visoku osjetljivost. Vrijednosti koncentracija otopljenih metala (Cu, Ni) bile su u granicama prosječnih i maksimalnih godišnjih koncentracija propisanih Uredbom o standardu kakvoće vode (NN 80/18) kao i smjericama Okvirne direktive o vodama (EU 2000/60/EC). Zbog nedostatka sveobuhvatnog perioda monitoringa, analizom podataka može se konstatirati da su vrijednosti mjerenih koncentracija na nivou prošlogodišnjih, bez većih odstupanja. Sukladno tome, koncentracije teških metala i metaloida u površinskim vodama Varaždinske županije ne predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi.

Ključne riječi: Varaždinska županija, površinska voda, teški metali, ionska kromatografija, zdravlje ljudi

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Površinske vode Varaždinske županije	3
2.2. Teški metali u vodama	4
2.3. Metode određivanja teških metala u vodama	9
2.4. Utjecaj na ljudsko zdravlje	12
2.5. Zakonska regulativa (EU i RH)	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. Opis lokacija	21
3.2. Uzorkovanje.....	23
3.3. Metode karakterizacije	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	30
5. ZAKLJUČAK	40
6. LITERATURA	41
POPIS SLIKA	45
POPIS TABLICA	46

1. UVOD

Voda je jedinstven i nezamjenjiv prirodni resurs ograničenih količina i neravnomjerne prostorne i vremenske raspodjele [1]. Iz činjenice da svi oblici života na planetu, uključujući ekosustave, društvo i gospodarstvo, ovise o vodi, jasno proizlazi njena važnost. Od početka ljudske civilizacije pa sve do danas, zbog ubrzanе i neplanirane urbanizacije i industrijalizacije, vodni resursi uglavnom se koriste kao lokacije za ispušt kanalizacione te odlaganje industrijskog, komunalnog i tehnološkog otpada. Najčešće su to rijeke i potoci tj. površinske vode koje su lako dostupne i prirodno otvorene, ali zbog toga vrlo osjetljive na onečišćenje. Toksični onečišćivači, kao što su teški metali koji potječu od izravnog atmosferskog taloženja, geološkog trošenja, ili ispuštanjem industrijskih i komunalnih otpadnih voda u vodeni okoliš postaju globalni problem. Zbog njihovog potencijalnog toksičnog učinka i sposobnosti bioakumulacije u vodenim ekosustavima teški metali, uključujući i esencijalne i neesencijalne elemente, imaju ekotoksikološki učinak na živi organizam. Voda tako postaje prijetnja ljudskom zdravlju, održivosti prirodnih ekosustava te ograničavajući faktor razvoja. Kako bi se to spriječilo, osmišljena je politika i strategija upravljanja i zaštite vodnih resursa prema kojoj se površinske vode podvrgavaju monitoriranju. Monitoringom se nastoji postići dobro ekološko i kemijsko stanje na razini vodnih tijela u skladu s ciljevima Okvirne direktive o vodama.

Održavanje dobrog stanja površinskih voda zasniva se na redovitom praćenju koncentracija specifičnih onečišćujućih tvari te prioriternih toksičnih tvari u vodi, uključujući i nekoliko metala i njihovih spojeva (Cr, As, Cu, Zn, Cd, Hg, Ni i Pb). Važnost njihova praćenja (monitoringa) u površinskim vodama je u mogućnosti uočavanja povećanja njihove koncentracije kao posljedice ljudske aktivnosti, međutim određivanje njihovih prirodnih koncentracija ima ključnu važnost u tom procesu.

Stoga, cilj ovog rada bio je odrediti koncentracije teških metala (Cu, Ni) u površinskim vodama na tri lokacije u Varaždinskoj županiji od 2016. do 2018. godine te istražiti njihov utjecaj na ljudsko zdravlje.

2. OPĆI DIO

Sve vode na površini Zemlje koje se nalaze u rijekama, potocima, ribnjacima, jezerima, močvarama, akumulacijama, kao i u snijegu i ledu nazivaju se *površinskim*. Sukladno tome, glavna podjela površinskih voda je na:

- slane vode – oceani, mora, jezera
- slatke vode
 - tekućice – potoci, rijeke
 - stajaćice – jezera, močvare, ribnjaci, umjetne akumulacije

Površinske vode nastaju uglavnom od oborinskih voda pripadajućega slivnog područja, otapanjem snijega i leda te iz podzemnih dotoka. Karakterizira ih veća tvrdoća od oborinske vode, veći sadržaj suspendirane tvari te razvijen biljni i životinjski svijet.

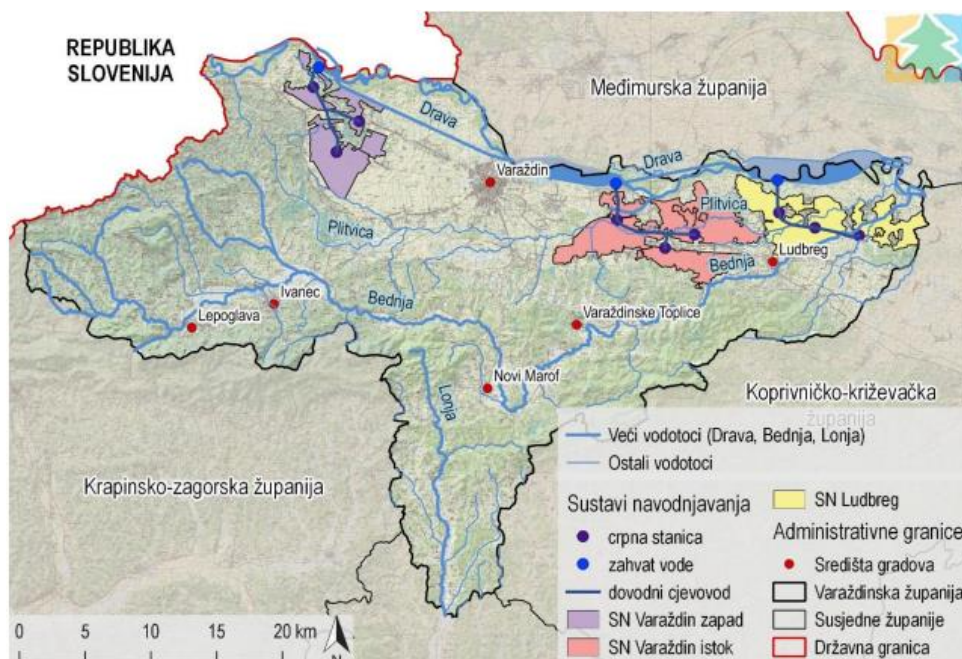
Većina površinskih voda su prirodni sustavi koji sadrže materije u obliku iona i molekula, mineralnih i organskih spojeva u obliku koloida, suspenzija i emulzija. Formiranje sastava prirodnih voda nastaje kao rezultat interakcije vode s mineralima, tlom i atmosferom. Pri tome se odvijaju sljedeći procesi: otapanje spojeva, kemijska interakcija materija s vodom i vodenim otopinama, biokemijske reakcije i koloidne interakcije. Djelovanje svakog navedenog procesa uvjetuju temperatura, tlak i geološke specifičnosti. Osim toga, veliki utjecaj na formiranje sastava imaju i biokemijski procesi koji se odvijaju u živim vodenim organizmima i njihovim ostacima. Oni utječu na osnovni kemijski sastav, raspodjelu plinova, sadržaj mikroelemenata i biogenih materija [2].

Glavne namjene površinske vode uključuju vodu za ljudsku potrošnju i vodu za ostale gospodarske namjene, navodnjavanje, proizvodnju električne energije u hidroelektranama te njeno korištenje u termoelektranama za hlađenje opreme i za proizvodnju električne energije.

2.1. Površinske vode Varaždinske županije

Varaždinska županija nalazi se u krajnjem sjeverozapadnom dijelu Republike Hrvatske koji graniči s tri velike geotektonske cjeline: Istočne Alpe, Unutrašnji Dinaridi i Panonski bazen. Uz značajne vodne resurse i prilično razgranatu riječnu mrežu, vode u županiji zauzimaju 41.28 km² što je oko 3.4 % ukupne površine županije.

Površinske vode Varaždinske županije čine brojni vodotoci (rijeke i potoci) i jezera (akumulacijska jezera, jezera nastala eksploatacijom šljunka i ostala) okruženi gorskim masivom Ivančice, Ravne gore i Kalnika. Sve površinske vode unutar županije pripadaju vodnom području rijeke Dunav, odnosno crnomorskom slivu. Detaljnije gledano, najveći dio vodnih tijela pripada podslivu rijeka Drave i Dunava dok samo manji broj vodnih tijela, koja se nalaze na jugu županije, pripada podslivu rijeke Save. Unutar županije evidentirano je sveukupno 68 vodnih tijela. Uz navedena vodna tijela klasificirane su sve tekućice sa slivnom površinom većom od 10 km² [3]. Na slici 1. prikazana su vodna tijela na području županije, a posebno su naznačeni vodotoci: Drava, Bednja, Lonja i Plitvica.



Slika 1. Vodna tijela na području Varaždinske županije [3]

Rijeku Dravu karakterizira nivalni režim (maksimum protoka u lipnju, a minimum u prosincu), dok rijeke Bednja, Plitvica i Lonja imaju pluvijalni režim, s maksimalnim protocima u proljeće i nemaju tako povoljne hidrološke karakteristike. Pravac otjecanja Drave, smjer zapad - istok, odredio je longitudinalno usmjerenje čitave riječne mreže, a južni dio prostora odvodnjava rijeka Lonja, lijeva pritoka Save [4]. Sliv Lonje zahvaća samo južni dio županije dok rijeke Plitvica i Bednja teku od izvora do ušća na području županije.

Osim dobro razvijene mreže vodotoka, prostor županije karakterizira i postojanje jezerskih površina. Od posebnog značaja su dva veća jezera nastala eksploatacijom aluvijalnih nanosa šljunka u Motičnjaku i Hrastovljanu te Trakošćansko jezero, Bitoševlje i jezero Bis kod Ivanca. Ostale jezerske površine su akumulacijska jezera stvorena za potrebe hidroenergetskog korištenja rijeke Drave (Dubravsko, Ormoško i Varaždinsko jezero) s potencijalom višestrukog korištenja za potrebe navodnjavanja, kontrolirane eksploatacije šljunka te za turističku, sportsko-rekreacijsku i lovnoribolovnu namjenu.

Za područje Varaždinske županije od prioritetnog je značenja zadržavanje prirodnog stanja na prostoru starog korita rijeke Drave, kao i očuvanje svih vodotoka. To podrazumijeva i očuvanje prostora uz njih tj. vegetacijski pojas i prirodnu inundaciju – dolinu/kanjon kroz koji vodotok protječe. Cijeli dravski pojas, a posebice staro korito rijeke, od osobite su prirodne vrijednosti u regiji i širem prostoru. Jedan je od rijetkih, značajnih, ali i ugroženih europskih riječnih ekosustava čije očuvanje više ne ovisi samo o procesima koje obavljaju prirodni sustavi [5].

2.2. Teški metali u vodama

Teškim metalima općenito se nazivaju metali koji imaju specifičnu gustoću veću od 5 g/cm^3 i nepovoljno utječu na okoliš i žive organizme [6]. Kruženje teških metala u vodenom okolišu odvija se nizom međusobno isprepletenih fizikalno - kemijskih i bioloških procesa između tri različita segmenta: voda – biota - sediment. Intenzitet njihovog kruženja neravnomjeran je tijekom godine i ovisi o sezonskim promjenama, klimatskim uvjetima i aktivnosti bioloških procesa. Put prijelaza teških metala iz jednog oblika u drugi prilikom ulaska u vodeni okoliš ovisi o njihovom izvornom obliku i koncentraciji, ali i o sastavu prirodne vode.

Budući da su vrste teških metala u vodi raspodijeljeni između otopljenih (hidratizirani ioni, kompleksi s anorganskim i organskim ligandima), koloidnih oblika i oblika vezanih na partikularnu tvar [7], njihova potencijalna biodostupnost/toksičnost te mogućnost uklanjanja iz vode ovisit će o kemijskim vrstama i fizičkim oblicima metala.

Mehanizmi djelovanja otopljenih metala s partikularnom tvari i biotom regulirani su različitim fizičko-kemijskim procesima poput kompleksiranja, adsorpcije/desorpcije, disocijacije i difuzije [7]. Adsorpcija metala na partikularnu tvar taloženu na dnu ima za posljedicu znatno povećanje njihove koncentracije u sedimentima, a posebno u vodenim organizmima (ribama i školjkama). Kada se adsorpcijski kapacitet sedimenata iscrpi, koncentracija metalnih iona raste u vodi. Međutim, treba imati na umu da je sediment najvažniji spremnik u vodenim sredinama te kao takav predstavlja opasnost ponovne aktivacije nagomilane povišene koncentracije metala i njihovog ponovnog kruženja u vodama, živim organizmima, tlom i zrakom [8].

Ovisno o učestalosti i toksičnosti, metali i metaloidni ioni koji se pojavljuju u okolišu mogu se podijeliti u tri skupine: a) neopasni za okoliš, b) toksični i relativno dostupni i c) toksični, ali rijetki i/ili vrlo slabo topljivi [9]. Elementi koji pripadaju navedenim skupinama navedeni su u tablici 1.

Tablica 1. Klasifikacija elemenata u okolišu prema njihovoj rasprostranjenosti i toksičnosti

Neopasni			Vrlo toksični, relativno dostupni			Toksični, ali rijetki i/ili vrlo slabo topljivi	
Na	C	F	Be	Se	Au	Ti	Ga
K	P	Li	Co	Te	Hg	Hf	La
Mg	Fe	Rb	Ni	Pd	Te	Zr	Os
Ca	S	Sr	Cu	Ag	Pb	W	Rh
H	Cl	Al	Zn	Cd	Sb	Nb	Ir
O	Br	Si	Sn	Pt	Bi	Ta	Ru
N	I	Mn	As			Re	Ba

Najčešće je pitanje toksičnosti zapravo samo pitanje koncentracije, a ovaj raspon vrlo varira kod svakog pojedinog elementa. Najopasnijim metalima, odnosno metaloidima, smatraju se kadmij, olovo, kositar, arsen, živa i selen [10] jer su toksični već kod vrlo niskih koncentracija dok su bakar, cink, kobalt, mangan, nikal i željezo toksični samo iznad točno određenih koncentracija, a od esencijalnog su značaja.

Kako bi se utvrdilo ekološko i kemijsko stanje određene vodne cjeline te stupanj onečišćenja, nužno je utvrditi prirodne vrijednosti koncentracija metala u njima. Tragovi metala u vodenom okolišu uvijek su prirodno prisutni, a njihove izvorne koncentracije ovise o sastavu tla i stijena područja u kojem se one nalaze [2]. Prirodne koncentracije metala regulirane su prirodnim procesima, primjerice kemijskim i mehaničkim trošenjem stijena, erozijom tla i sl., dok antropogene pristižu iz različitih izvora, od kojih najveći utjecaj imaju industrijske i komunalne otpadne vode, ispiranje poljoprivrednih zemljišta, rudnici, promet, odlagališta otpada i sl. [11]. Unos teških metala (prirodni i antropogeni) u vodene sustave odvija se prvenstveno preko atmosfere i otpadnih voda, u kojima se zadržavaju mjesecima i godinama. U vodama se brzo razgrađuju i talože na dnu vodenih površina kao teško razgradivi karbonati, sulfati ili sulfidi.

Karakterizacija pojedinih teških metala

Arsen (As)

Arsen je metaloid koji u okoliš najčešće dopijeva iz antropogenih izvora (farmaceutska industrija, industrija stakla, proizvodnja legura, obrada kože, talionice, elektrane na ugljen itd.). Arsen ispušten u zrak iz procesa izgaranja u pravilu se javlja u formi vrlo topljivih oksida koji, ovisno o vjetru, dopijevaju u površinske vode. Arsen u prirodnim vodama može sudjelovati u oksidacijsko - redukcijским procesima, vezati se za različite anorganske i organske ligande, taložiti i biotransformirati. Te reakcije značajno ovise o Eh - pH uvjetima, koncentraciji metalnih sulfida i sulfidnih iona, koncentraciji željeza, temperaturi, salinitetu te mikrobiološkim čimbenicima. Najveći dio arsena se u konačnici adsorbira na čestice sedimenta [12].

Olovo (Pb)

Olovo se u okolišu nalazi u različitim anorganskim spojevima. Najznačajniji put prijenosa i ujedno „rezervoar“ olova je atmosfera u koju čestice olova dospijevaju uglavnom iz antropogenih izvora (izgaranje fosilnih goriva u industrijskim procesima, proizvodnji i distribuciji električne toplinske energije, proizvodnja čelika, željeza, obojenih metala i cementa itd.) [13]. Precipitacijom, olovo iz atmosfere ulazi u vodeni okoliš gdje se akumulira u sediment, a samo je manji dio otopljen u vodi u međuprostoru između sedimentnih čestica [14]. Topljivost spojeva olova u vodi jako ovisi o pH vrijednosti, kao i o aciditetu, tvrdoći, slanosti i prisutnosti humusnih materijala [15]. Tako u alkalnom mediju, olovo tvori hidrokside, fosfate i karbonate, a nastaju i stabilni kompleksi olova s organskom tvari dok u kiselom mediju, topljivost olova raste [16].

Krom (Cr)

Krom se u okolišu najčešće nalazi u dva najstabilnija oksidacijska stanja Cr(III) i Cr(VI). U prirodnim uvjetima Cr³⁺ je teško topljiv, a nakon oksidacije tvori topljive komplekse kao (CrO₄)²⁻. Okolišni uvjeti (pH, salinitet, prisutnost organske tvari) utječu na mobilnost i oksidacijsko stanje kroma, a time i njegovu bioraspoloživost pa se u prisutnosti organske tvari i pri nižem pH, Cr(VI) reducira u Cr(III). Spojevi šesterovalentnog kroma mobilniji su i s većom bioraspoloživosti za žive organizme u vodenom okolišu. Manji dio kroma koji se oslobađa trošenjem, koprecipitira sa željezovim i/ili manganovim oksid - hidroksidima. U sedimentima se koncentrira sa željezom u sitnoj frakciji [17]. Krom u vodene sustave dospjeva taloženjem iz atmosfere izgaranjem fosilnih goriva, ugljena i nafte. No, značajniji doprinos u površinskim vodama je iz otpadnih voda, metalurške, tekstilne i kožarske industrije te talionica i rafinerija obojenih metala. Osim antropogenog, prirodno onečišćenje kromom najčešće je posljedica erozije čestica tla uslijed šumskih požara.

Nikal (Ni)

Nikal je prijelazni element, relativno stabilan u vodenom okolišu, a najzastupljeniji su topljivi Ni(II) spojevi (sulfati, kloridi, karbonati) koji imaju veliku biološku raspoloživost. Ni²⁺ može biti kompleksiran s anorganskim i organskim ligandima, što ovisi o količini otopljene organske tvari ili asociran sa suspendiranim mineralnim koloidima. Humične i fluvične kiseline mogu s niklom stvarati srednje stabilne komplekse. No, kiseline bez obzira na

činjenicu da stvaraju srednje stabilne komplekse, imaju važnu ulogu u ponašanju nikla u vodi [18]. Onečišćenje okoliša niklom nastaje preko prašine nastale erozijom stijena i tla te vulkanske aktivnosti, industrijske prašine, izgaranjem fosilnih goriva, ispiranjem poljoprivrednih površina te otpadnim vodama iz metaloprerađivačke djelatnosti i s prometnica.

Bakar (Cu)

Pojava bakra u vodenim sustavima može biti rezultat trošenja stijena, otpadnih voda industrijskih postrojenja (metalurška industrija, prerada obojenih metala, proizvodnja bakra, talionice, spalionice) te ispiranja poljoprivrednih površina (fungicidi). Spojevi bakra u vodi mogu postojati samo u obliku čvrstih, u vodi netopljivih tvari, ili u obliku kompleksnih spojeva [19]. Prema tome, bakar se najčešće pojavljuje u obliku bakrova klorida (CuCl_2), bakrova hidroksida ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), bakrova sulfata (CuSO_4) ili bakrova karbonata (CuCO_3). Svi minerali u sedimentu sposobni su apsorbirati bakar koji se pretežito veže za sitnu frakciju. Bakar ima visoki afinitet za topljive organske ligande, a formacija tih kompleksa znatno povećava pokretljivost bakra. Osim toga, u vodi bakar teži stvarati komplekse s otopljenim humičnim kiselinama, karbonatima i mineralima glina [18].

Željezo (Fe)

Željezo je prijelazni element široko rasprostranjen u stijenama i tlu gdje je glavni sastojak mnogih minerala: silikata, sulfida, oksida i soli. Antropogeni izvori željeza u okolišu najčešće su putem željeznog otpada, hrđom, pigmentima i prašinom u tehnološkom procesu taljenja, te prašinom prilikom sagorijevanja ugljena. Željezo u najvažnijim i najvećem broju spojeva ima oksidacijski broj (+2) i (+3), a umjereno mobilno je u obliku Fe^{2+} dok Fe^{3+} nije mobilan. Mobilnost željeza raste u reduciranim sustavima i kada pH opada. Topljivost, mobilnost i oblici pojavljivanja znatno ovise o redoks stanju sustava [20]. U oksidirajućem okolišu dolazi do oksidacije željeza (Fe^{2+} u Fe^{3+}) i njegove precipitacije kao hidroksida u vidu koloidne suspenzije. Koloidni Fe^{3+} hidroksid je uobičajen u površinskoj vodi. U kiselim i reducirajućim uvjetima Fe^{2+} ion je jako topljiv. Tako su potoci, koji dreniraju kisele ili močvarne terene, obogaćeni otopljenim željezom. S porastom pH vrijednosti i redoks potencijalom, vrijednosti koncentracije željeza rastu i precipitacija je relativno brza [17].

Mangan (Mn)

Mangan je prijelazni element koji se prirodno pojavljuje u mnogim površinskim vodama uslijed geološkog sastava tla i stijena. Osim prirodnih, povećane koncentracije mangana u vodenim tijelima češće su posljedica antropogenih aktivnosti poput emisija ispušnih plinova i otpadnih voda iz prometa te proizvodnih pogona ferolegura, koksara i elektrana. U površinskim vodama mangan se javlja i u otopljenom i suspendiranom obliku, ovisno o varijablama kao što su pH, prisutni anioni i oksidacijsko-redukcijski potencijal [21]. Smanjenjem pH vrijednosti, mobilnost mangana se povećava. Pri oksidativnim uvjetima, karakterističnim za mnoge površinske vode, mangan je stabilan u oksidiranom obliku MnO_2 , koji je netopljiv te se taloži na površini sedimenta. Pri reduktivnim uvjetima, mangan se reducira u topljiviji oblik, Mn^{2+} . Pri takvim uvjetima, koncentracije mangana će biti znatno veće nego u oksidativnim uvjetima. Često se u vodenim sustavima mangan pojavljuje u kombinaciji sa željezom, ali u manjim koncentracijama, zbog manje rasprostranjenosti u Zemljinoj kori od samog željeza [22].

Živa (Hg)

Pojava žive u vodenim sustavima pretežito je putem otpadnih voda kemijske industrije. U vodi je živa najčešće u volatilnim oblicima te se u vrlo malim koncentracijama nalazi u otopljenom obliku u vodi (Hg^{2+}) [23]. U moru se najčešće nalazi u organskim spojevima ili u obliku spojeva živinog klorida ($HgCl_4$ i $HgCl_3$). U anoksičnim sedimentima nalazi se uglavnom u spojevima živinog sulfida (HgS i HgS_2) ili kao elementarna živa. Zbog stvaranja kompleksa s organskom tvari u vodenim sustavima ribe i mekušci akumuliraju živu u svoje organizme, najčešće metal-živu ($HgCH_3$), što dovodi do štetnog učinka na organizme [18].

2.3. Metode određivanja teških metala u vodama

Postoji niz metoda za određivanje teških metala u vodama, no kako bi rezultat određivanja bio povoljan, potrebno je odabrati najbolju metodu za pojedinu problematiku određivanja. Kako bi se odabrala najsvrsishodnija metoda određivanja teških metala potrebno je uzeti u obzir parametre kao što su: očekivana koncentracija teških metala u pojedinim matriksima,

prednosti i nedostaci pojedinih analitičkih tehnika, vremensko trajanje analize, cijena instrumenta i održavanje opreme te drugi specifični zahtjevi.

U posljednje vrijeme, određivanje teških metala u vodotopljivoj frakciji postalo je vrlo popularno, ponajprije zbog bolje osjetljivosti analitičke opreme, kao i zbog malih troškova prilikom izvođenja ovih analiza. Instrumentalne metode analize nezamjenjive su u znanstvenim istraživanjima, a sve više i u praksi gdje se zahtijeva određivanje većeg broja parametara, brže dobivanje rezultata, kao i što veća točnost. Ubrzani razvoj tehnologije 21. stoljeća doveo je metode određivanja analita na razinu gdje su neke metode toliko osjetljive da mogu čak otkriti elemente u ppt (parts per trillion) koncentracijama [24].

Mjerenja se uglavnom obavljaju primjenom različitih analitičkih tehnika, kao npr. elektrokemijskim tehnikama, koje su karakteristične za vrlo niske koncentracije metala u slatkim vodama. Primjena elektrokemijskih tehnika omogućava osjetljive i reproducibilne analize velikog broja uzoraka prirodnih voda uz minimalno narušavanje kemijske ravnoteže uzorka i to za koncentracije znatno niže od 10^{-9} mol/l [25].

Najčešće korištene tehnike su:

- i. UV-VIS spektrometrija (eng. *UV-VIS spectrometry*, UV-VIS)
- ii. Atomska apsorpcijska spektrometrija (eng. *Atomic absorption spectrometry*, AAS)
 - a. Plamena atomska apsorpcijska spektrometrija (eng. *Flame Atomic Absorbtion Spectroscopy*, FAAS)
 - b. Atomska apsorpcijska spektrometrija s grafitnom peći (eng. *Graphite furnace atomic absorption spectrometry*, AAS-GF)
- iii. Atomska emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (eng. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, ICP-AES)
- iv. Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (eng. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS)
- v. Optička emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (eng. *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES)

UV-VIS spektrometrija

UV-VIS spektrometrija je relativno brza i jednostavna tehnika određivanja teških metala zasnovana na apsorpcijskoj spektrometriji u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra. Tehnika zahtijeva da se metali prije analize pomoću određenih kemijskih reagensa pretvore u obojene komplekse. Dobivene otopine uzoraka zatim se stavljaju u kivetu i izlažu ultraljubičastoj i/ili vidljivoj svjetlosti te se mjeri apsorbanacija pri određenoj valnoj duljini maksimalne apsorpcije. Izmjerena apsorpcija razmjerna je prisutnoj koncentraciji metala [26].

Atomska apsorpcijska spektrometrija, AAS

U AAS-i, snop svjetla prolazi kroz uzorak ovisno o koncentraciji elementa te se određena količina svjetla apsorbira. Svaki element apsorbira svjetlo definirane valne duljine pa instrumenti imaju pojedinačne izvore svjetla za svaki element. Uspoređujući intenzitet izvornog snopa i snopa nakon prolaska uzorka, može se izračunati koncentracija elementa. Prednost ove analitičke tehnike je određivanje elemenata u vrlo malim masenim koncentracijama ($\mu\text{g/l}$), a nedostatak što se uglavnom određuje samo jedan element po analizi [26].

a. Plamena atomska apsorpcijska spektrometrija, FAAS

Plamena atomska emisijska apsorpcijska spektrometrija je brza i jeftina metoda analize metala za koju je potrebno nekoliko sekundi. Ovom tehnikom određuje se jedan po jedan element, a nivo detekcije je ppb – mg/l. Potrošnja plinova prilikom izvođenja analize je niska, a sama metoda je relativno lagane izvedbe. Plinovi u plameniku stvaraju podtlak koji uvlači uzorak iz posude. Tekućina se prenosi u plamen gdje se atomizira, a nastali atomi apsorbiraju svjetlost iz izvora [27].

b. Atomska apsorpcijska spektrometrija s grafitnom peći, AAS-GF

AAS-GF sporija je tehnika od plamene, odnosno potrebne su minute po analizi. Također, određuje se jedan po jedan element i ima niske granice određivanja za većinu elemenata, ppb - $\mu\text{g/l}$. Za provedbu analize grafitnom tehnikom dovoljne su male količine uzorka (ml), ali je cijena po analizi veća nego kod plamene tehnike. Za provedbu postupka neophodno je veće iskustvo u radu, a sam postupak se sastoji od uvođenja uzorka, sušenja, pirolize, atomizacije, čišćenja atomizatora i hlađenja [27].

Atomska emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom, ICP-AES

Atomska emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom je analitička tehnika primjenjiva u različitim zahtjevima zbog mogućnosti simultane multielementne analize i dobre detekcijske granice. Temeljni procesi u metodi ICP-AES uključuju tri osnovna koraka: stvaranje atoma i/ili iona, njihovo pobuđivanje u visokotemperaturnom izvoru i detektiranje emitiranog zračenja. Kao ekscitacijski izvor za atomizaciju uzoraka koristi se plazma, čija temperatura doseže do 6000 °C. Izvršna osjetljivost i široki raspon uvjeta za mnoge elemente, zajedno s niskom razinom interferencija, čine metodu gotovo idealnom za određivanje velikog broja elemenata u velikom broju uzoraka [28].

Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom, ICP-MS

Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom je analitička tehnika u kojoj se induktivno spregnuta plazma koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija analita se vrši tehnikom masene spektrometrije. Uvođenje uzoraka i stvaranje plazme vrlo su slični onima za atomsku emisijsku spektrometriju s induktivno spregnutom plazmom, no u usporedbi s istom ICP-MS ima veću brzinu, preciznost i osjetljivost. Tehnika je osobito efikasna u otkrivanju metala i nekoliko nemetala u tekućim uzorcima u vrlo niskim koncentracijama [26].

Optička emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom, ICP-OES

ICP-OES je tehnika koja omogućuje analizu gotovo svih elemenata periodnog sustava. U plazmi se pobuđuju ioni, a pri povratku u osnovno stanje, dolazi do emisije zračenja karakterističnih apsorbancija za pojedini element te je upravo intenzitet tog emitiranog zračenja mjera koncentracije analita u plazmi. Zračenje se detektira i pretvara u električne signale koji se potom konvertiraju u informacije o koncentracijama elemenata [29].

2.4. Utjecaj na ljudsko zdravlje

Iako je dokazano da teški metali imaju mnoge štetne učinke na zdravlje i traju dugo, izlaganje teškim metalima se i dalje nastavlja i povećava u mnogim dijelovima svijeta. Teški metali su značajni onečišćivači okoliša i njihova toksičnost je sve veći problem zbog ekoloških, evolucijskih, prehrambenih i okolišnih razloga [30, 31].

Onečišćenje vodenih ekosustava teškim metalima uzrokuje različite štete u organizmima, na razini populacije, okoliša te bioraznolikosti. Rezultati brojnih studija potvrđuju kontinuirano obogaćivanje sedimenta metalima kao posljedica povećanih emisija metala iz antropogenih izvora. Zbog visoke topljivosti u vodenom okolišu, mogu se apsorbirati u živim organizmima. Štoviše, na akumulaciju i topljivost metala u vodenim sredinama znatno utječe razina pH, salinitet i temperatura vode [32]. Kada vodeni organizmi akumuliraju teške metale, oni se mogu prenijeti kroz gornje klase prehrambenog lanca. Mesožderi na vrhu hranidbenog lanca, uključujući ljude, dobivaju većinu svog teškog metalnog tereta iz vodenog ekosustava putem njihove hrane, osobito gdje su prisutne ribe, tako da postoji potencijal za znatnu biomagnifikaciju [33].

Treba istaknuti da su neki metali u malim koncentracijama neophodni, kako za vodene organizme tako i za čovjeka, međutim, u suvišku su vrlo otrovni. Neki od njih, poput željeza, cinka, nikla, mangana, kroma, bakra i kobalta, esencijalni su za pravilno funkcioniranje organizma, stoga njihov nedostatak može biti štetan, ali isto tako, štetna je i visoka koncentracija tih elemenata u organizmu. U neesencijalne se ubrajaju živa, olovo, kadmij, arsen i kositar koji nemaju poznatu funkciju u organizmu, a izrazito su toksični te mogu biti štetni po zdravlje čovjeka. Njihovi štetni učinci ovise o unesenoj koncentraciji, oksidacijskom stanju i kemijskom obliku [34].

Kako metali imaju presudne biološke funkcije u biljkama, životinjama i ljudima, ponekad im njihova kemijska koordinacija i oksidacijsko-redukcijska svojstva daju dodatnu korist pa tako mogu izbjeći kontrolne mehanizme kao što su homeostaza, transport, razdvajanje i vezanje na potrebne konstituyente stanica. Premještanjem izvornih metala iz njihovih prirodnih veznih mjesta, ti se metali vežu s proteinskim mjestima koja nisu napravljena za njih, uzrokujući nefunkcioniranje stanica i u konačnici toksičnost [35].

Toksičnost teških metala može smanjiti razinu energije i oštetiti funkcioniranje mozga, pluća, bubrega, jetre, sastava krvi i drugih važnih organa. Dugotrajno izlaganje može dovesti do postepenog napredovanja fizičkih, mišićnih i neuroloških degenerativnih procesa koji imitiraju bolesti poput multiple skleroze, Parkinsonove bolesti, Alzheimerove bolesti i mišićne distrofije. Uzastopno i dugotrajno izlaganje nekih metala i njihovih spojeva može

čak uzrokovati i rak [6]. Čak i ako nemaju nikakvu biološku funkciju, toksični učinci tih metala, ostaju u nekim drugim oblicima koji su štetni za ljudsko tijelo i njegovo ispravno funkcioniranje. Ponekad djeluju kao pseudo element tijela, dok u određenim trenucima mogu ometati metaboličke procese.

Zbog štetnog utjecaja pojedinih teških metala na ljudski organizam propisane su njihove maksimalno dopuštene koncentracije u vodama za ljudsku potrošnju temeljem „Pravilnika o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe“ (NN 125/2017). Granične vrijednosti koncentracija teških metala u površinskim vodama regulirane su „Uredbom o standardu kakvoće voda“ (NN 73/13; 151/14; 78/15; 61/16; 80/18), a granične vrijednosti emisija teških metala u otpadnim vodama propisane su „Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda“ (NN 80/13; 43/14; 25/15; 3/16).

Pregled dozvoljenih koncentracija pojedinih teških metala prema navedenim pravilnicima te utjecaj na ljudsko zdravlje prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Pregled dozvoljenih koncentracija teških metala i utjecaj na ljudsko zdravlje [36, 37]

TEŠKI METAL	MDK	GRANIČNE VRIJEDNOSTI POVRŠINSKE VODE	CILJANI ORGANI	KLINIČKI UČINCI
<i>Arsen (As)</i>	50 µg/l	0.1 mg/l	Plućni i živčani sustav, koža	Perforacija nazalnog septuma, rak dišnog sustava, periferna neuropatija, dermatomi, koža, rak
<i>Olovo (Pb)</i>	10 µg/l	0.5 mg/l	Živčani sustav, hematopoetski sustav, bubrezi	Encefalopatija, periferna neuropatija, središnji živčani poremećaji, anemija
<i>Krom (Cr)</i>	50 µg/l	0.5 - 2.0 mg/l	Plućni	Ulkus, perforacija nazalnog septuma, rak dišnog sustava
<i>Nikal (Ni)</i>	20 µg/l	0.5 mg/l	Plućni, koža	Rak, dermatitis
<i>Bakar (Cu)</i>	2 mg/l	0.5,- 1.0 mg/l	Bubrezi, živčani sustav	Wilsonova bolest
<i>Željezo (Fe)</i>	200 µg/l	200 µg/l	Kardiovaskularni i imunološki sustav, koža	Alzheimerova bolest, anemija
<i>Mangan (Mn)</i>	50 µg/l	2 mg/l	Živčani sustav	Središnja i periferna neuropatija
<i>Živa (Hg)</i>	1 µg/l	0.01 mg/l	Živčani sustav, bubrezi	Proteinurija

2.5. Zakonska regulativa (EU i RH)

Okvirna direktiva o vodama (EU 2000/60/EC) postala je temeljni dokument u sferi upravljanja vodama u zemljama Europske unije [38]. ODV dane su smjernice za upravljanje, zaštitu i poboljšanje kvalitete vodenih resursa, uključujući podzemne, kopnene površinske vode, prijelazne i priobalne vode, s općim ciljem za postizanjem dobrog stanja svih voda. Odredbe ODV preko uputa CIS vodiča uvrštene su u pravni poredak Republike Hrvatske Zakonom o vodama (NN 153/09, 130/11, 56/13, 14/14, 46/18) [39] i Uredbom o standardu kakvoće vode (NN 73/13) [40]. Kako bi bilo moguće na temelju Zakona o vodama odrediti stanje voda, u Uredbi o standardu kakvoće voda (NN. br. 89/10) nalazi se tipizacija voda i tip-specifični sustav ocjenjivanja stanja voda.

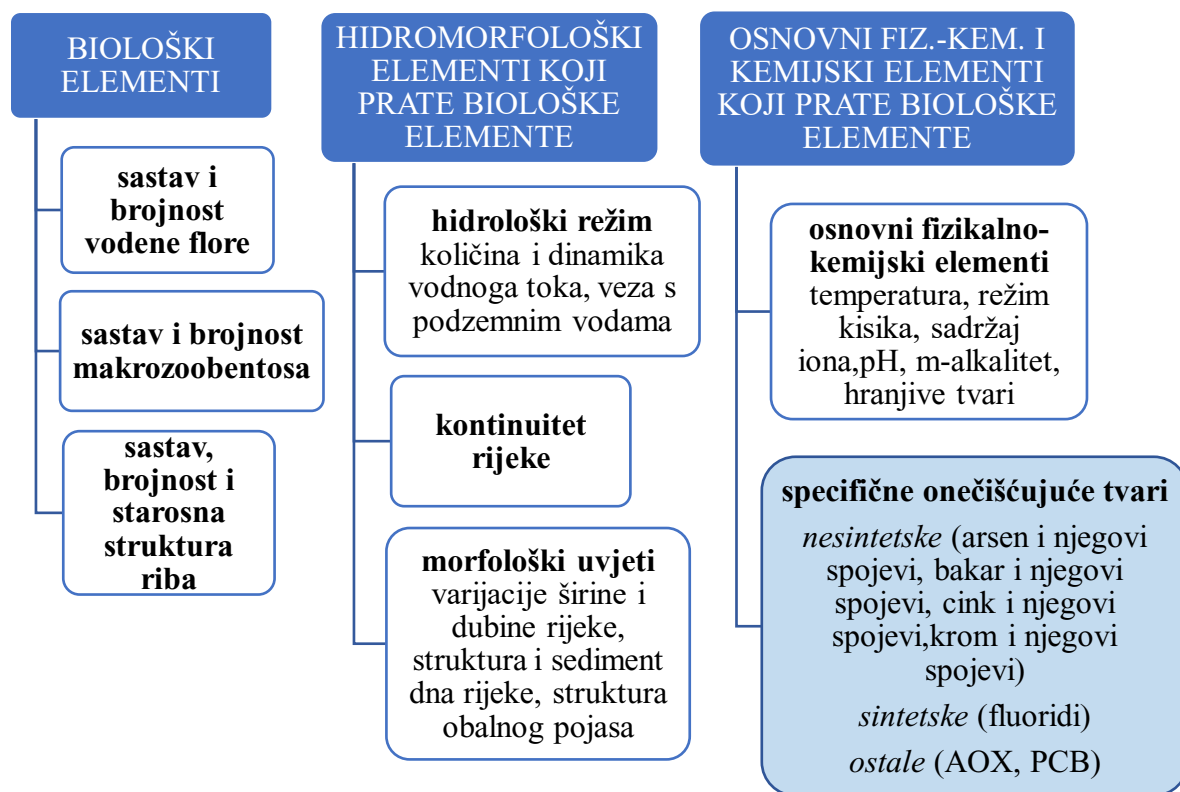
Pojam “stanje voda” usvojen kako u ODV, tako i u Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 73/13) u odnosu na površinske vode, stanje voda definira na temelju dva kriterija – ekološkog stanja i kemijskog stanja tijela ili skupine tijela površinskih voda, ovisno od toga koje je lošije. Termin "tijelo površinske vode" označava jasno određen i znatan element površinske vode, kao što je jezero, akumulacija, potok, rijeka ili kanal, tranzicijska voda ili pojas priobalne vode [38, 40].

Ekološko stanje površinskih voda ocjenjuje se u odnosu na biološke, hidromorfološke i osnovne fizikalno – kemijske i kemijske elemente koji prate biološke elemente (slika 2.). Kriteriji za ocjenu ekološkog stanja kemijskih elemenata kakvoće za površinske vode – specifične onečišćujuće tvari ocjenjuju se prema prosječnim i maksimalno dozvoljenim koncentracijama navedene u tablici 14. Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 73/13) [38].

Na temelju članka 11. Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 73/13) tijelo površinske vode razvrstava se na temelju rezultata ocjene pokazatelja kakvoće u pet kategorija ekološkog stanja [40]:

1. vrlo dobro ekološko stanje
2. dobro ekološko stanje
3. umjereno ekološko stanje
4. loše ekološko stanje

5. vrlo loše ekološko stanje



Slika 2. Elementi ocjene ekološkog stanja rijeka

Kemijsko stanje tijela površinske vode utvrđuje se na temelju pokazatelja *prioritetnih* i *prioritetnih opasnih tvari* (tablica 3.). *Prioritetne tvari*, definirane Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 73/2013) [40], su tvari ili skupine tvari koje predstavljaju značajan rizik za vode, uključujući i rizik za vode koje se zahvaćaju za piće. Za *prioritetne tvari* planiraju se mjere s ciljem postupnog ograničenja njihovog ispuštanja, emisija i rasipanja dok se za *prioritetne opasne tvari* planiraju i mjere zabrane [40].

Kriteriji za ocjenu stanja navedeni su u Prilogu 5.B. Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 73/2013) [40], prema kojima se kemijsko stanje voda ocjenjuje prosječnim i maksimalno dozvoljenim koncentracijama kemijskih elemenata i spojeva.

Tijelo površinske vode također se razvrstava na temelju rezultata ocjene elemenata kakvoće u kategoriji kemijskog stanja prema članku 11. Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 73/2013) [40]:

1. dobro kemijsko stanje
2. nije postignuto dobro kemijsko stanje

Tablica 3. Standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja površinskih voda, popis prioriternih tvari [40]

Naziv prioriternu tvari	Utvrđena kao prioriterna opasna tvar	Naziv prioriternu tvari	Utvrđena kao prioriterna opasna tvar
Alaklor		Olovo i njegovi spojevi	
Antracen	x	Živa i njezini spojevi	x
Atrazin		Naftalen	
Benzen		Nikal i njegovi spojevi	
Bromirani difenileter	x	Nonifenol	x
Pentabromodifenileter		Oktifenol	
Kadmij i njegovi spojevi	x	Tetrametilbutilfenol	
Kloroalkani	x	Pentaklorbenzen	x
Klorofenvinfos		Pentaklorofenol	
Klorpirifos		Poliaromatski ugljikovodici	x
1,2-dikloroetan		Benzo(a)piren	x
Diklormetan		Benzo(b)fluoranten	x
Difalal (DEHP)		Benzo(g, h, i)perilen	x
Diuron		Benzo(k)fluoranten	x
Endosulfan	x	Indeno(1,2,3-cd) piren	x
Fluoranten		Simazin	
Heksaklorobenzen	x	Tributilkositrovi spojevi	x
Heksaklorobutadien	x	Triklorobenzeni	
Heksaklorocikloheksan	x	Triklorometan (kloroform)	
Izoproturon		Trifluralin	

Prioritetna tvar se ne primjenjuje

Učestalost ispitivanja elemenata za ocjenjivanje stanja površinskih voda obavlja se u skladu s Člankom 44. Zakona o vodama koji definira provođenje nadzora nad stanjem svih kategorija površinskih, uključivo i podzemnih voda i sustavnim praćenjem stanja voda (monitoring) [39]. Monitoring stanja površinskih voda provode Hrvatske vode, usklađenim sa zahtjevima Okvirne direktive o vodama i s Planom upravljanja vodnim područjima koji služi kao polazište za planiranje ciljeva, mjera i programa monitoringa za plansko razdoblje od 2016. do 2021. godine.

Monitoring stanja površinskih voda provodi se kao [40]:

- i. nadzorni (utvrđivanje dugoročnih promjena)
- ii. operativni monitoringa (utvrđivanje promjena uslijed provođenja mjera na područjima za koja je utvrđeno da ne ispunjavaju uvjete za dobro stanje)
- iii. istraživački monitoring (utvrđivanje nepoznatih odnosa)

Za obavljanje monitoringa stanja površinskih voda uspostavlja se mreža mjernih postaja na način da osigurava cjelovit pregled ekološkog i kemijskog stanja površinskih voda vodnoga područja, omogućiti određivanje kemijskog stanja kao i razvrstavanje tijela površinskih voda te umjetnih i znatno izmijenjenih tijela površinskih voda. Učestalost provođenja nadzornog i operativnog monitoringa elemenata kakvoće definirana je u prilogu 7. Uredbe o standardu kakvoće vode (NN 73/2013) [40].

Djelatnost uzorkovanja i ispitivanja voda za potrebe provedbe monitoringa površinskih voda Varaždinske županije obavlja Zavod za javno zdravstvo Varaždinske županije, Djelatnost zdravstvene ekologije sukladno Zakonu o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18) i ISO standardu 5667-6:2005 [41] koji sadrži upute za uzorkovanje vode rijeka i potoka. Za tumačenje rezultata monitoringa stanja površinskih voda nadležne su Hrvatske vode o čemu izrađuju godišnje izvješće koje se dostavlja ministarstvu nadležnom za vodno gospodarstvo i Agenciji za zaštitu okoliša. Na temelju rezultata monitoringa za svako vodno tijelo pojedinačno se donosi ocjena njegova stanja i razvrstava se u odgovarajuću kategoriju.

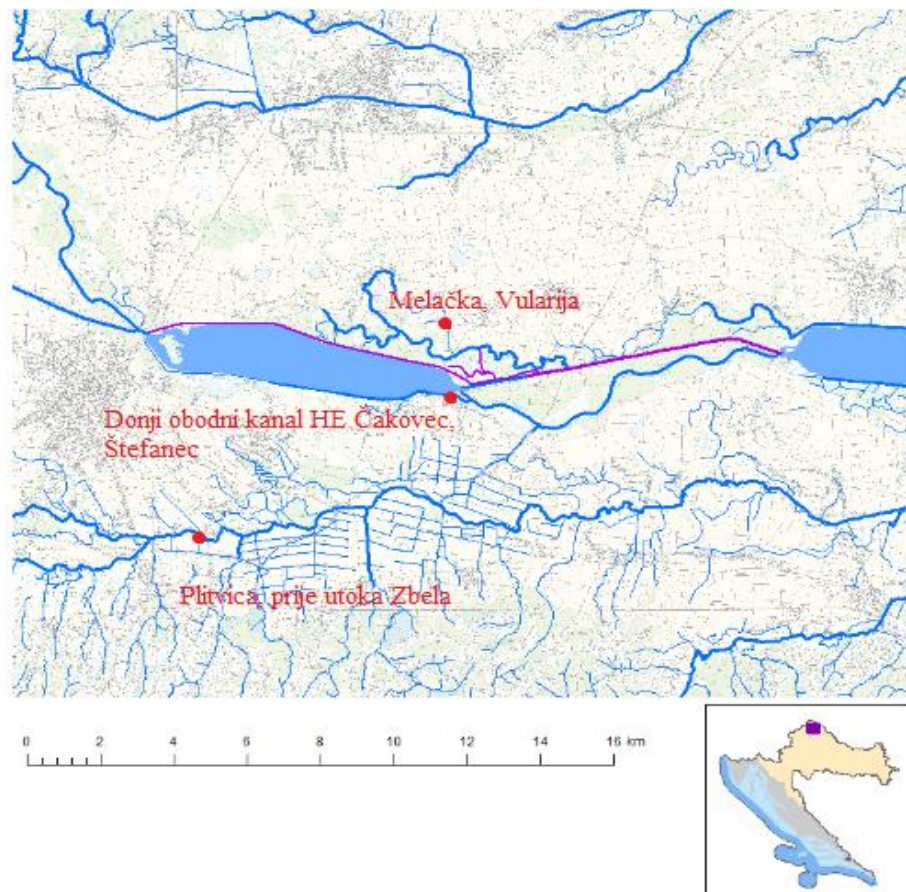
Provedbom programa mjera utvrđenih Planom upravljanja vodnim područjima [42] ostvaruju se, uz ciljeve zaštite voda navedene u članku 40. Zakona o vodama i posebni ciljevi zaštite površinskih voda sadržane u Članku 4. Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 73/2013) [40]:

- sprječavanje pogoršanja stanja svih površinskih voda, a da se pritom trajno ne ugrozi stanje drugih voda na istom vodnom području;
- zaštita, poticanje obnavljanja i obnavljanje svih površinskih voda radi postizanja dobrog stanja površinskih voda, a da se pritom trajno ne ugrozi stanje drugih voda na istom vodnom području;
- zaštita i očuvanje svih umjetnih i znatno promijenjenih tijela površinskih voda u cilju postizanja dobrog ekološkog potencijala i dobrog kemijskog stanja površinskih voda, a da se pritom trajno ne ugrozi stanje drugih voda na istom vodnom području;
- postupno smanjivanje onečišćenja prioritetnim tvarima i specifičnim onečišćujućim tvarima te prekid i postupno ukidanje emisija prioritetnih opasnih tvari.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis lokacija

Na području Varaždinske županije zabilježene su tri lokacije s pripadajućim koordinatama mjernih postaja propisanih Programom usklađenja monitoringa 2014. - 2018. [43] na kojima su određivane koncentracije teških metala u površinskim vodama u razdoblju od 2016. do 2018. godine. Prikaz lokacija označen je na karti (slika 3.), a opis je dan u nastavku.



Slika 3. Prikaz lokacija na kojima su praćeni teški metali u površinskim vodama Varaždinske županije u razdoblju od 2016. do 2018. godine [44]

Plitvica prije utoka Zbela (koordinate lokacije: 490826 X HRTS, 5125398 Y HRTS)

Sliv rijeke Plitvice obuhvaća područje južno od rijeke Drave, a cijelim tokom nalazi se unutar Varaždinske županije. Izvor rijeke je u Ravnoj gori, a dužina toka od izvora do ušća je 62.90

km. Plitvica je najveći prtok koji se ulijeva u rijeku Dravu na istoku županije te sadrži brojne male pritoke, a to su: Crna Mlaka, Piškornica, Tužna i Zbel. Mjerna postaja za analizu kakvoće smještena je u naselju Gornji Kućan, prije utoka potoka Zbel.

Rijeka Plitvica je pretežno nizinski vodotok formiran u šljunčanim aluvijalnim nanosima malog uzdužnog pada. Sliv je izdužen u cijelom toku s malim padom u donjem i srednjem toku što je prouzrokovalo krivudavi tok rijeke i vrlo sporo otjecanje voda iz zaobalja. Također, vodotok karakteriziraju niske obale i pluvijalni režim stoga je prethodno često poplavlivala okolinu. Područje je ujedno ispresijecano kanalima i meliorirano je kako bi se poboljšalo otjecanja obilnih voda [5, 43].

Melačka, Vularija (koordinate lokacije: 498809 X HRTS, 5130717 Y HRTS)

Vodotok Melačka nalazi se u općini Trnovec Bartolovečki. Ukupna dužina vodotoka je 3.46 m, a ostatak je ranijeg znatno dužeg vodotoka, sada prekinutog akumulacijom i pratećim linijskim objektima HE Čakovec južno od naselja Vularija. Vodotok je prije izgradnje HE Čakovec kontinuirano bio opskrbljivan vodom iz Drave, a lokalno ga je stanovništvo koristilo za pogon nekoliko mlinova. Geomorfološki gledano, vodotok se nalazi u naplavnoj ravni, tj. poloju rijeke Drave, koja na toj dionici ima karakter nizinske rijeke. Zbog znatne erozivne snage te donošenja novih sedimenata, korito rijeke nije bilo čvrsto fiksirano u debelim fluvio-glacijalnim naslagama šljunka i pijeska koje su donošeni u dolinu snagom vode. Radi toga je rijeka Drava imala izrazitu morfološku dinamiku u aluvijalnim naslagama te je na takav način i nastao sekundarni tok rijeke Drave pod nazivom Melačka [43, 45].

Donji obodni kanal HE Čakovec/Štefanec (koordinate lokacije: 497381 X HRTS, 5129590Y HRTS)

HE Čakovec smještena je na rijeci Dravi u blizini gradova Varaždina i Čakovca, u dolini izgrađenoj od kvartarnih naslaga koje se sastoje od vrlo propusnog šljunka. HE Čakovec je derivacijska brana s umjetnim (akumulacijskim) jezerom za dnevno i djelomično tjedno uređenje dotoka. Strojarnica hidroelektrane dijeli derivacijski kanal na dva dijela, dovodni i odvodni kroz koje protječe srednji protok od 325 m³/s. Donji odvodni kanal nalazi se u naselju Štefanec u sastavu Općine Trnovec Bartolovečki. Glavna namjena HE Čakovec je

proizvodnja električne energije, opskrba vodom, obrana od poplava, zaštita od erozije, navodnjavanje i odvodnja voda [43, 46].

3.2. Uzorkovanje

Uzorkovanje je postupak uzimanja reprezentativnih uzoraka za određenu cjelinu koji prethodi fizikalno-kemijskom i mikrobiološkom ispitivanju voda u svrhu kontrole njihove zdravstvene ispravnosti ili ekološke kvalitete. Kod uzorkovanja vrlo je važno da uzorci odražavaju *in – situ* uvjete površinskih voda tj. da posjeduju sva bitna obilježja cjeline iz koje su uzeti i zadovoljavaju parametre kao što su homogenost, stabilnost i sigurnost.

Djelatnost uzorkovanja provodi se u sklopu nacionalnog monitoringa ekološkog i kemijskog stanja površinskih voda prema Planu upravljanja vodnim područjima za razdoblje od 2016. do 2021. godine. Učestalost uzorkovanja definirana je Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 73/2013) [40]. Uzorkovanje prioriternih tvari (na svim postajama operativnog monitoringa), kao i specifičnih onečišćujućih i ostalih onečišćujućih tvari (na postajama gdje je njihova prisutnost indicirana) je dvanaest puta godišnje (mjesečna dinamika u svim godinama trogodišnjeg ciklusa praćenja učinaka provedbe programa mjera i potvrđivanja stanja voda). Ako je učestalost uzorkovanja šest puta mjesečno (po tipu povremene tekućice ili hidrološki izmijenjene), uzorkovanje je potrebno obaviti jednom mjesečno u kišnom dijelu godine, ali se pri tome trebaju izbjegavati ekstremne hidrološke prilike kad god je to moguće. Učestalost uzorkovanja može se smanjiti ukoliko je kakvoća voda znatno bolja od propisane [43]. Uzorkovanje je potrebno vršiti u skladu s propisanom normom za uzorkovanje voda rijeka i potoka, prirodnih i umjetnih jezera, ISO 5667-6 [41].

Racionalizirajući broj koraka pri postupku uzorkovanja na najmanju moguću mjeru, uzorkovanje površinskih voda vrši se ručno, oko 15 cm ispod površine vode te se uzorak uzima direktno u bocu u kojoj se drži do laboratorijske analize. To su prethodno pripremljene boce od stakla ili polietilena visoke tvrdoće (HDPE) volumena od 1000 ml. Za uzimanje uzoraka na navedenim lokacijama koristile su se staklene boce. Na svakoj lokaciji uzet je jedan reprezentativan uzorak. Kako bi uzorci bili homogeni, izbjegavalo se lišće, grane i eventualne masne mrlje, a boca je okrenuta prema riječnoj struji. Potom su uzorci dobro

začepljeni i zaštićeni od sunčevog svjetla i transportirani u hladnjacima na temperaturi od 4 °C u laboratorij Zavoda za javno zdravstvo Varaždinske županije (slika 4.). Osim toga, nije bila potrebna dodatna priprema uzoraka na terenu budući da se određivanje teških metala provodilo u tekućim uzorcima. Tijekom uzorkovanja paralelno je vođen zapisnik o uzorkovanju, tj. zabilježene su pojedinosti i napomene na svakoj lokaciji (oznaka uzorka, datum i vrijeme uzorkovanja, vremenski uvjeti, temperatura vode i zraka, miris, boja itd).



Slika 4. Uzorci površinske vode

Sa svrhom odvajanja otopljene od partikularne frakcije metala iz površinske vode, uzorci vode su neposredno nakon uzorkovanja profiltrirani kroz filtar (PTFE) veličine pora 0.45 μm . Mjerenje otopljene frakcije metala omogućuje bližu procjenu biodostupnosti metala u vodi nego određivanje ukupnih koncentracija metala koje zaostaju na filtru. Nakon toga, uzorci su stavljeni u plastične boce (HDPE) od 50 ml za daljnju analizu na instrumentu za ionsku kromatografiju (slika 5.).



Slika 5. Filtrirani uzorci površinske vode s pripadajućim oznakama uzoraka

3.3. Metode karakterizacije

Određivanje koncentracije otopljenih metala provedeno je metodom tekućinske ionske kromatografije. Ionska kromatografija je često korištena analitička tehnika pri određivanju kemijskog sastava vode i kontrole kvalitete voda budući da ima veliku moć separacije i detekcije niskih koncentracija ionskih čestica i/ili polarnih molekula. Odjeljivanje se uglavnom temelji na razlici u afinitetu sastojaka uzorka prema ionskoj izmjeni na nepokretnoj fazi. Prednosti ionske kromatografije su brzo, selektivno i simultano određivanje većeg broja analita uz visoku osjetljivost [47].

Princip metode

Metoda određivanja otopljenih metala (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu, Ni, Zn, Co, Cd, Mn i Pb) razvijena je u laboratoriju Zavoda za javno zdravstvo Varaždinske županije prema uputama proizvođača opreme DIONEX (Thermo Scientific, SAD). Propisana mjerna nesigurnost metode je 15 %, a granica kvantifikacije 5 $\mu\text{g/l}$. Tehnika određivanja bazira se na odvajanju otopljenih sastojaka elucijom na sintetskim ionskim izmjenjivačima (u kolonama), nakon čega slijedi detekcija ispitivanih iona. Za mjerenje koncentracije otopljenih metala u uzorcima površinske vode korišten je ionski kromatografski sustav DIONEX DX-500 (slika 6.) koji se sastoji od gradijentne pumpe GP40, regulatora tlaka predkolone PC10, predkolone IonPac CG5A, kolone IonPac CS5A, UV/VIS detektora AD20 i automatskog uzorkivača AS40. Za kontrolu instrumenta i prikupljanje podataka korišten je programski paket *Chromeleon 6.80*.



Slika 6. Ionski kromatograf DIONEX DX-500 (Thermo Scientific, SAD)

Otopine i reagensi

- Thermo Scientific Dionex MetPac PDCA eluent (66.0 mM kalijev hidroksid, 74.0 mM mravlja kiselina)

Priprema: razrijedimo 200 mL PDCA s 1.0 L ultračistom demineraliziranom vodom

- Thermo Scientific Dionex 4-(-2-piridilazo) rezorcinol (PAR)
- Thermo Scientific Dionex MetPac PAR poslijekolonski reagens (1.0 M 2-dimetilaminoetanol, 0.50 M amonijev hidroksid, 0.30 M natrijev bikarbonat)

Priprema: otopimo 0.05 g 4-(-2-piridilazo) rezorcinola u 250 mL PAR poslijekolonskom reagensu

Uvjeti

Uvjeti rada i mjerni parametri na ionskom kromatografu Dionex DX-500 navedeni su u tablici 4.

Tablica 4. Mjerni parametri na ionskom kromatografu Dionex DX-500 [48]

Kolona	IonPac CS5A analitička i CG5A zaštitna predkolona
Eluent	MetPac PDCA eluent
Brzina protoka	1.2 ml/min
Volumen injektiranja	50 μ l
Uređaj za miješanje	375- μ l pleteni reakcijski svitak
Poslijekolonski reagens	0.05 mM PAR u MetPac PAR poslijekolonskom reagensu
Brzina protoka reagensa	0.6 ml/min
Valna duljina detektora	530 nm

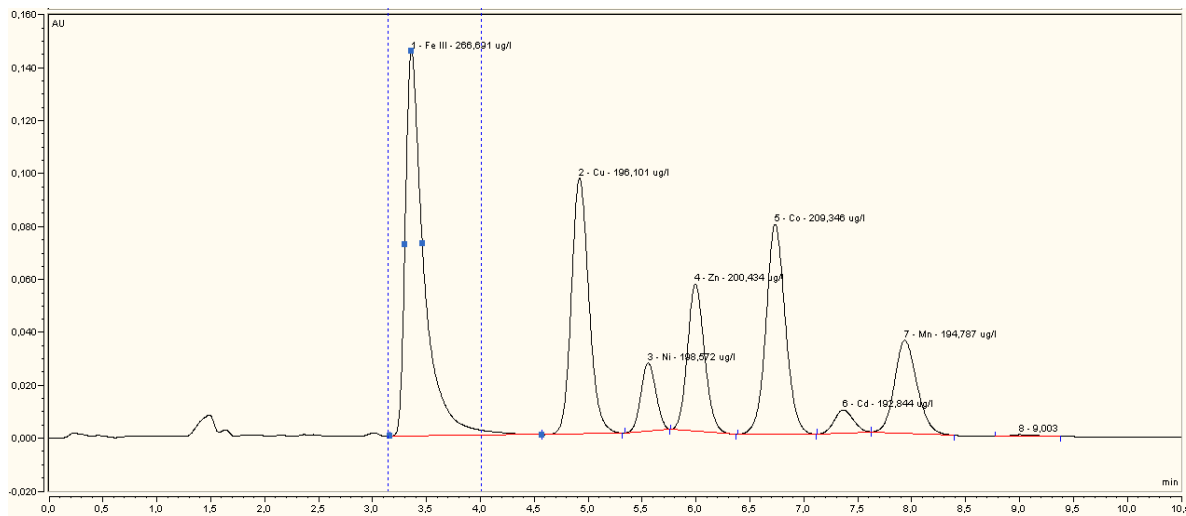
Opis postupka

Za održavanje stabilnosti sustava otvoren je ventil boce inertnog plina helija (He 5.0) koji je podešen na 5 bara. Zatim je uslijedila provjera nivoa prethodno pripremljenog eluensa PDCA, inertnog medija koji kemijski ne reagira sa uzorkom, a prenosi sastojke uzorka od kolone do detektora. Kolone za određivanje metala moraju biti termostatirane na 40 °C pa je uključena pećnica LC30 koja to osigurava. Nakon toga, otvoren je iglični ventil te uključen UV/VIS detektor AD 20 i gradijentna pumpa GP 40. Uključivanjem računala i otvaranjem programskog paketa *Chromleon 6.80* pokreće se gradijentna pumpa i detektor kako bi se izvršilo ispiranje sustava te kalibracija. Neposredno prije analize uzoraka površinske vode, u spremnik pneumatskog kontrolera PC 10 doziran je prethodno pripremljeni poslijekolonski PAR reagens. Uključenjem pneumatskog kontrolera PC 10 pritisak se podešava na 20 psi, a konstantan protok od 0.6 ml/min održava se tijekom cijele analize. Potom je uslijedila stabilizacija bazne linije (eng. *data acquisition*) u programu *Chromleon 6.80* sve dok ne postane ravna i bez šumova (potrebno vrijeme je oko 10 mrtvih volumena). Prethodno je potrebno upisati analitičke brojeve uzoraka u sekvence tj. tabele. Kada se provjere analitički brojevi na autosampleru i na sekvenci i stanje bazne linije, učitavanjem imena sekvence pokreće se rad ionskog kromatografa. Uzorci se uvode ručno pomoću igle kroz injekcijsku petlju u termostatiranu kolonu (slika 7.) Prvo je injektiran 1 ml uzorka ultra čiste demineralizirane vode za kontrolu odnosno ispiranje sustava, zatim 1 ml standard *ICP multi-element standard solution IV - Certified reference material, Merck* (koncentracije teških metala u radnom standardu: 200 μ g/l) koji predstavlja uzorak poznate koncentracije, a nakon kojeg je uslijedila provjera koncentracija komponenti standarda prema kontrolnim kartama.

Potom je isti postupak proveden za uzorke površinskih voda. Nakon injektiranja uzorak ulazi u tok eluensa, nakon čega putuje dalje nošen strujom pokretne faze do kolone. Unutar kolone dolazi do razdvajanja sastojaka uzorka, metali se vežu na aktivne skupine i ispiru se sa stupca (kolone) ovisno o jakosti ionske veze. Oni metali koji se najslabije vežu, prvi se ispiru (eluiraju). Količina komponenti koje izlaze iz kolone mjeri se UV/VIS detektorom pri valnoj duljini od 530 nm. Vrijeme trajanja analize pojedinog uzorka iznosilo je 10 minuta. Rezultat ionske kromatografije je kromatogram (slika 8.) - kromatografska krivulja koja prikazuje ovisnost signala o vremenu. Svaki sastojak ima svoje karakteristično vrijeme zadržavanja u koloni, tzv. retencijsko vrijeme. Retencijsko vrijeme i površina pika uzorka površinske vode uspoređuju se sa standardom te se izračunava njegova koncentracija.



Slika 7. Injektiranje uzorka površinske vode kroz injekcijsku petlju ionskog kromatografa DIONEX DX-500



Slika 8. Kromatogram za standard ispitivanih iona metala dobiven u programskom sustavu *Chromeleon 6.80*

4. REZULTATI I RASPRAVA

Uzorci površinskih voda ispitivani su na tri lokacije na području Varaždinske županije u razdoblju od 2016. do 2018. godine. Na jednoj lokaciji određivane su koncentracije bakra, a na druge dvije koncentracije nikla. U tablici 5. prikazane su koncentracije otopljenog bakra na lokaciji Plitvica, prije utoka Zbela, u tablici 6. koncentracije otopljenog nikla na lokaciji Melačka, Vularija te u tablici 7. koncentracije otopljenog nikla na lokaciji Donji obodni kanal HE Čakovec, Štefanec.

Tablica 5. Koncentracije otopljenog bakra na lokaciji Plitvica, prije utoka Zbela u razdoblju od 2016.do 2018. godine

Mjesec	Parametar	Otopljeni bakar ($\mu\text{g/l Cu}$)		
	Godina	2016.	2017.	2018.
Siječanj		/	/	< 5
Veljača		< 5	/	< 5
Ožujak		< 5	/	< 5
Travanj		< 5	/	< 5
Svibanj		< 5	< 5	< 5
Lipanj		< 5	< 5	< 5
Srpanj		< 5	< 5	< 5
Kolovoz		< 5	/	< 5
Rujan		< 5	< 5	< 5
Listopad		< 5	< 5	< 5
Studeni		< 5	/	< 5
Prosinac		< 5	< 5	< 5

Koncentracije otopljenog bakra na navedenoj lokaciji u promatranom razdoblju ne prelaze 5 $\mu\text{g/l}$. U 2016. godini prikazani su podaci za sve mjesece osim za mjesec siječanj čijih podataka nema. U 2017. godini uzorkovanje je obuhvaćeno programom polugodišnjeg monitoringa, tako su koncentracije bakra određivane u svibnju, lipnju, srpnju, rujnu, listopadu i prosincu. U 2018. godini koncentracije bakra određivane su kroz sve mjesece u godini.

Prema Programu usklađenja monitoringa iz 2016. godine [43] rijeka Plitvica, prije utoka Zbela navedena je kao mjerna postaja za provođenje nadzornog monitoringa koji ima za cilj utvrđivanje dugoročnih promjena stanja voda, bilo da su promjene uvjetovane prirodnim procesima ili su rezultat antropogenog opterećenja i utjecaja.

Sukladno Uredbi o standardu kakvoće vode (NN 80/18) prosječne godišnje koncentracije (PGK) bakra i njegovih spojeva u kopnenim površinskim vodima kreću se od 1.1 do 8.8 $\mu\text{g/l}$, ovisno o kategoriji tvrdoće vode specificiranoj u pet kategorija [49]. U tom kontekstu, iz dobivenih se podataka može zaključiti da su koncentracije unutar propisanih vrijednosti. Točnije, za kategoriju 3 propisana je prosječna godišnja koncentracija 4.8 $\mu\text{g/l}$ što upućuje na to da promatrani vodotok pripada istoj, s tvrdoćom od 50 do < 100 mg CaCO_3/l .

Slijedom navedenog, ekološko stanje Plitvice zadovoljava propisane kriterije u kategoriji specifične onečišćujuće tvari – bakra, za razdoblje od 2016.-2018. godine. To je u skladu s podacima iz 2015. godine [50] koji navode da je ekološko stanje bilo vrlo dobro za skupinu pokazatelja u toj kategoriji, stoga se može zaključiti da nije došlo do velikih promjena tijekom sljedeće tri godine.

Na lokaciji Melačka, Vularija kroz navedeno razdoblje određivane su koncentracije otopljenog nikla. Prema tablici 6. koncentracije nikla ne prelaze 5 $\mu\text{g/l}$. Podataka za 2016. godinu nema, a u 2017. godini uzorkovanje je obuhvaćeno programom polugodišnjeg monitoringa te su koncentracije određivane u svibnju, lipnju, rujnu, listopadu, studenom i prosincu. U 2018. godini, kao i u 2017. mjerene su koncentracije tijekom šest mjeseci, u siječnju, ožujku, travnju, rujnu, listopadu te studenom.

Prema Programu usklađenja monitoringa iz 2016. godine [43] lokacija Melačka, Vularija navedena je kao mjerna postaja za provođenje operativnog monitoringa na osnovi kojeg se utvrđuje promjene nastale provedbom programa mjera na vodama za koja je utvrđeno da ne zadovoljavaju ciljeve zaštite voda.

Tablica 6. Koncentracije otopljenog nikla na lokaciji Melačka, Vularija u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Mjesec	Parametar	Otopljeni nikal ($\mu\text{g/l Ni}$)		
	Godina	2016.	2017.	2018.
Siječanj		/	/	< 5
Veljača		/	/	/
Ožujak		/	/	< 5
Travanj		/	/	< 5
Svibanj		/	< 5	/
Lipanj		/	< 5	/
Srpanj		/	/	/
Kolovoz		/	/	/
Rujan		/	< 5	< 5
Listopad		/	< 5	< 5
Studeni		/	< 5	< 5
Prosinac		/	< 5	/

Uredba o standardu kakvoće vode (NN 80/18) definirala je $34 \mu\text{g/l}$ kao maksimalnu godišnju koncentraciju (MGK) nikla i njegovih spojeva u kopnenim površinskim vodama, a $4 \mu\text{g/l}$ kao prosječnu godišnju koncentraciju (PGK) u smislu biološki raspoložive koncentracije [49]. S obzirom na to da nisu točno navedene vrijednosti koncentracija, podrazumijeva se da $5 \mu\text{g/l}$ zadovoljava kriterij i prosječne i maksimalne godišnje koncentracije tj. da ne predstavlja značaj rizik za navedenu lokaciju. Sukladno tome, vodotok Melačka zadovoljava propisane kriterije u kategoriji prioritetnih tvari – nikla, i može se reći da je kemijsko stanje dobro te da su postignuti ciljevi zaštite okoliša u razdoblju od 2016.-2018. godine.

Kao i na prethodnoj lokaciji, na lokaciji Donji obodni kanal HE Čakovec, Štefanec kroz navedeno razdoblje određivane su koncentracije otopljenog nikla. Koncentracije nisu prelazile $5 \mu\text{g/l}$. Prema tablici 7., za 2016. godinu podataka o mjerenjima nema, a u 2017. godini mjerene su koncentracije za mjesec: svibanj, lipanj, srpanj, kolovoz, rujanj, listopad,

studeni i prosinac dok za ostale mjesecе podataka nema. U 2018. godini koncentracije nikla određivane su tijekom svih mjeseci u godini.

Tablica 7. Koncentracije otopljenog nikla na lokaciji Donji obodni kanal HE Čakovec, Štefanec u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Mjesec	Parametar	Otopljeni nikal ($\mu\text{g/l Ni}$)		
	Godina	2016.	2017.	2018.
Siječanj		/	/	< 5
Veljača		/	/	< 5
Ožujak		/	/	< 5
Travanj		/	/	< 5
Svibanj		/	< 5	< 5
Lipanj		/	< 5	< 5
Srpanj		/	< 5	< 5
Kolovoz		/	< 5	< 5
Rujan		/	< 5	< 5
Listopad		/	< 5	< 5
Studeni		/	< 5	< 5
Prosinac		/	< 5	< 5

Prema Programu usklađenja monitoringa iz 2016.godine [43] lokacija Donji obodni kanal HE Čakovec, Štefanec navedena je kao mjerna postaja za provođenje operativnog monitoringa na osnovi kojeg se utvrđuje promjene nastale provedbom programa mjera na vodama za koje je utvrđeno da ne zadovoljavaju ciljeve zaštite voda.

Uredba o standardu kakvoće vode (NN 80/18) definirala je 34 $\mu\text{g/l}$ kao maksimalnu godišnju koncentraciju (MGK) nikla i njegovih spojeva u kopnenim površinskim vodama, a 4 $\mu\text{g/l}$ kao prosječnu godišnju koncentraciju (PGK) u smislu biološki raspoložive koncentracije [49]. S obzirom na to da nisu točno navedene vrijednosti koncentracija, podrazumijeva se da 5 $\mu\text{g/l}$ zadovoljava kriterij i prosječne i maksimalne godišnje koncentracije tj. ne predstavlja značajan rizik za navedenu lokaciju. Sukladno tome, donji obodni kanal HE Čakovec u

naselju Štefanec zadovoljava propisane kriterije u kategoriji prioriternih tvari, u pogledu nikla i može se zaključiti da je kemijsko stanje u razdoblju od 2016.-2018. godine dobro.

Kakvoća vode za navedene lokacije je zadovoljavajuća, odnosno koncentracije teških metala su ispod prosječnih i maksimalnih godišnjih vrijednosti. Iz podataka je vidljivo da se radi o niskim koncentracijama teških metala, što ukazuje na to da površinske vode Varaždinske županije u trogodišnjem periodu nisu bile pod značajnim opterećenjem. Podatke je teško uspoređivati jer su na svim lokacijama koncentracije jednake tj. manje su od 5 µg/l i nisu točno zabilježene vrijednosti koncentracija. No, ako npr. usporedimo maksimalnu godišnju koncentracije nikla (34 µg/l) s maksimalno dopuštenom koncentracijom za podzemne vode propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/17) može se zaključiti da je ona puno manja, točnije, propisana je koncentracija od 20 µg/l [36]. Razlog tome je taj što se podzemne vode koriste najviše za vodoopskrbu, stoga su kriteriji stroži. Općenito su koncentracije metala veće u površinskim vodama jer su u direktnom doticaju s antropogenim onečišćenjem za razliku od onih u podzemnim vodama. Što se tiče koncentracija bakra, propisana MDK u podzemnim vodama je 2.0 mg/l što je znatno veća koncentracija nego u površinskim vodama (1.1 – 8.8 µg/l). Glavni razlog tome je što je koncentracija bakra u površinskim vodama općenito vrlo niska dok su povećane koncentracije bakra u vodi za ljudsku potrošnju najčešće posljedica korozije bakrenih vodovodnih cijevi.

Poznato je da su povećane koncentracije teških metala najčešće rezultat ljudske aktivnosti; ispuštanja nepročišćenih otpadnih i komunalnih voda, ispiranja poljoprivrednih zemljišta, rudarenja, atmosferskog taloženja emisija izgaranja krutih goriva iz industrija, prometa, i sl. S obzirom na to da su navedene lokacije uglavnom u poljoprivrednim područjima, razlog praćenja teških metala u vodotocima je opravdan. Rijeka Plitvica npr. teče kroz cijelu županiju i podliježe velikom broju onečišćivača kao što su tvornice metala, prerade kože, tekstila, gume itd. Kroz donji obodni kanal HE Čakovec pak protječu otpadne vode Varaždinske aglomeracije koje nisu odgovarajuće pročišćene na postojećem mehaničko-biološkom uređaju. Stoga, sve navedeno predstavlja mogući rizik za površinske vode Varaždinske županije, tj. može utjecati na njihovo ekološko i kemijsko stanje kakvoće.

U svrhu jasnijeg razumijevanja pojedinih metala i njihovog utjecaja na stanje kakvoće površinske vode, podaci o površinskim vodama Varaždinske županije uspoređeni su s podacima Krapinsko-zagorske županije. Zabilježene su dvije mjerne postaje na kojima su se određivale koncentracije teških metala od 2016. do 2018.godine, vodotok Horvatska u Općini Veliko Trgovišće te vodotok Kosteljina u naselju Jalšje u sastavu Općine Veliko Trgovišće. Oba vodotoka čine podsliv rijeke Save u vodnom području rijeke Dunav.

Horvatska, Veliko trgovišće (koordinate lokacije: 450139 X HRTS, 5096157 Y HRTS)

Potok Horvatska desni je pritok rijeke Krapine i najveći je unutar slivnog sustava Krapina – Sutla. Osim velike slivne površine, Horvatsku odlikuje blagi nagib, niski vodostaj te mali protoci. Doline kroz koje teče kvartarnih su naslaga i uglavnom su poplavnog karaktera zbog neizgrađenih retencija u brdskom dijelu. Aluvijalna ravan vodotoka pretežno je poljoprivredne površine [43, 51].

Tablica 8. Koncentracije otopljenog bakra na lokaciji Horvatska, Veliko Trgovišće u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Mjesec	Parametar	Otopljeni bakar ($\mu\text{g/l Cu}$)		
	Godina	2016.	2017.	2018.
Siječanj		/	/	<5
Veljača		<5	/	<5
Ožujak		<5	/	<5
Travanj		<5	/	<5
Svibanj		<5	<5	/
Lipanj		<5	<5	<5
Srpanj		<5	<5	<5
Kolovoz		<5	<5	7,4
Rujan		<5	<5	<5
Listopad		<5	/	7,6
Studeni		<5	<5	<5
Prosinac		<5	<5	<5

Prema podacima iz tablice 8. koncentracija otopljenog bakra se nije mijenjala tijekom 2016. i 2017. godine tj. sve zabilježe koncentracije su manje od 5 µg/l. U 2018. godini pojavljuje se mali rast koncentracija u kolovozu kada iznosi 7.4 µg/l i 7.6 µg/l u listopadu. Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 80/18), u tim mjesecima vodotok prelazi iz treće (4.8 µg/l PGK) u četvrtu kategoriju (8.8 µg/l PGK) s tvrdoćom od 100 do < 200 CaCO₃/l [49].

Kosteljina, Jalšje (koordinate lokacije: 449845 X HRTS, 5099703 Y HRTS)

Potok Kosteljina je najveći vodotok općine Krapinske Toplice s većim pritocima Svedružice i Topličine, a isti je lijevi pritok Horvatske. Potok je kvartarnog postanka, građenog od pjeskovite gline koji blago meandriira čitavim svojim tokom, no znatno blaže nego prije zbog regulacije korita. Regulacija korita utjecala je i na produbljivanje vodotoka, veću protočnost te snižavanje razine podzemnih voda u okolnom tlu [43, 52].

Tablica 9. Koncentracije otopljenog bakra na lokaciji Kosteljina, Jalšje u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Mjesec	Parametar	Otopljeni bakar (µg/l Cu)		
	Godina	2016.	2017.	2018.
Siječanj		/	/	< 5
Veljača		< 5	/	< 5
Ožujak		< 5	/	< 5
Travanj		< 5	/	< 5
Svibanj		< 5	/	/
Lipanj		< 5	< 5	< 5
Srpanj		< 5	< 5	< 5
Kolovoz		< 5	< 5	7,4
Rujan		< 5	< 5	< 5
Listopad		< 5	< 5	7,6
Studeni		< 5	< 5	< 5
Prosinac		< 5	< 5	< 5

Na lokaciji Kosteljina, Jalšje određivane su koncentracije bakra, mangana i željeza. U pogledu izmjerenih koncentracija otopljenog bakra, situacija vodotoka Kosteljina identična je vodotoku Horvatska (tablica 9.). S obzirom na to da se Kosteljina ulijeva u Horvatsku, a mjerne postaje, za obje su u općini Veliko Trgovišće, očekivano je da će pronos onečišćenja biti približno jednak.

Tablica 10. Koncentracije otopljenog mangana na lokaciji Kosteljina, Jalšje u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Mjesec	Parametar	Otopljeni mangan ($\mu\text{g/l Mn}$)		
	Godina	2016.	2017.	2018.
Siječanj		/	/	< 5
Veljača		9.7	/	10.8
Ožujak		< 5	/	< 5
Travanj		< 5	/	< 5
Svibanj		< 5	/	< 5
Lipanj		8.5	150	92.5
Srpanj		< 5	81.1	< 5
Kolovoz		< 5	50	116
Rujan		< 5	5.2	< 5
Listopad		< 5	< 5	7.7
Studeni		< 5	< 5	< 5
Prosinac		< 5	< 5	< 5

Podaci o koncentracijama otopljenog mangana (tablica 10.) pokazuju da je tijekom 2016. godine većina izmjerenih koncentracija bila manja od $5 \mu\text{g/l}$ s malim oscilacijama u veljači i lipnju koje su bile ispod $10 \mu\text{g/l}$. U 2017. godini od 7 zabilježenih koncentracija ističu se one u lipnju ($150 \mu\text{g/l}$), srpnju ($81.1 \mu\text{g/l}$) i kolovozu ($50 \mu\text{g/l}$) isto kao i u 2018. godini u lipnju ($92.5 \mu\text{g/l}$) i kolovozu ($116 \mu\text{g/l}$). No, većina mjerenih koncentracija u toj godini bila je manja od $5 \mu\text{g/l}$. Uobičajeno je da se mangan pojavljuje u vodama gdje ima željeza, što je bio slučaj i na ovom vodotoku. Koncentracije otopljenog željeza (tablica 11.) u 2016. godini kretale su se od $183 \mu\text{g/l}$ do $2880 \mu\text{g/l}$, u 2017. godini od $142 \mu\text{g/l}$ do $1618 \mu\text{g/l}$, a u 2018. godini od

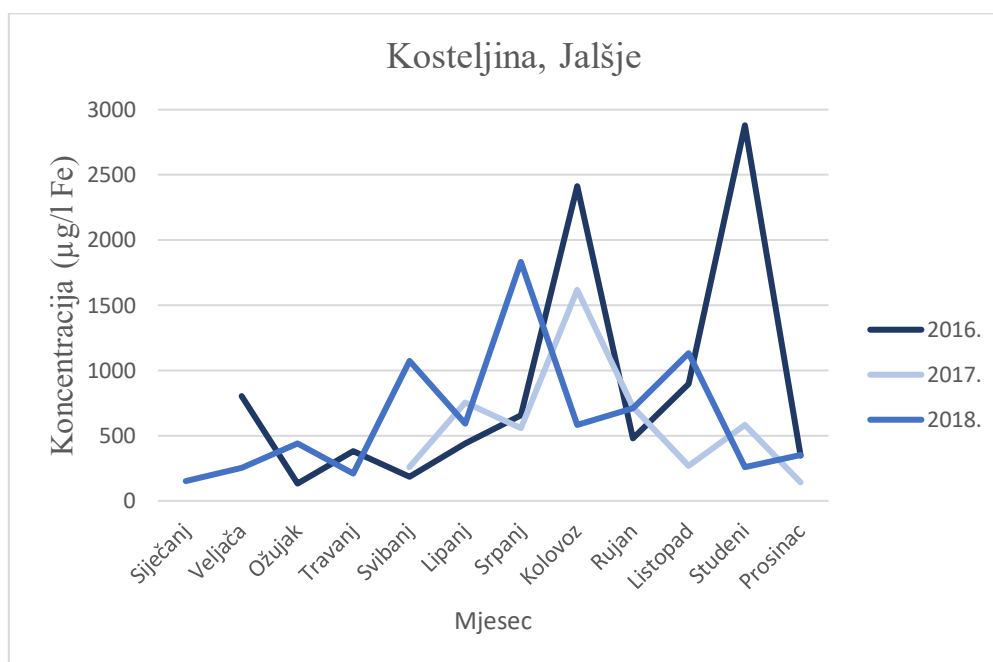
152 µg/l do 1832 µg/l. Slikovitiji prikaz stanja koncentracija otopljenog željeza prikazan je na slici 9.

Tablica 11. Koncentracije otopljenog željeza na lokaciji Kosteljina, Jalšje u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Mjesec	Parametar	Otopljeno željezo (µg/l Fe)		
	Godina	2016.	2017.	2018.
Siječanj		/	/	152
Veljača		803	/	256
Ožujak		133	/	440
Travanj		383	/	210
Svibanj		183	257	1072
Lipanj		440	754	591
Srpanj		656	556	1832
Kolovoz		2415	1618	583
Rujan		481	722	708
Listopad		896	268	1132
Studeni		2880	581	261
Prosinac		345	142	353

Najmanje koncentracije zabilježene su zimi, a najveći ljeti, što ukazuje na činjenicu da vrijednosti koncentracija željeza uvelike ovise o količini oborina, tj. količini i brzini protjecanja vode uzrokujući transport ovog metala. Općenito, tijekom sušnih perioda kada su temperature velike, a vodostaji niski, sadržaj onečišćujućih tvari raste te dolazi do deficita otopljenog kisika, povećanja pH, a time do ugroženosti ekosustava. Vode u tim mjesecima nemaju sposobnost autopurifikacije što rezultira pogoršanjem stanja voda. Koncentracija zabilježena u studenom 2016. godine gdje je najveća izmjerena vrijednost od 2880 µg/l u trogodišnjem periodu ukazuje da i velike količine oborina tijekom jeseni mogu prouzrokovati ispiranja okolnih terena što za posljedicu ima porast koncentracije željeza u vodotoku.

Kako u Uredbi o standardu kakvoće vode (NN 80/18) [49] nisu propisane prosječne i maksimalne godišnje koncentracije za mangan i željezo, ne postoji kriterij za ocjenu stanja površinskih voda. U tom slučaju da bi se dobilo okvirno stanje podaci se uspoređuju s drugim parametrima poput bioloških, hidroloških i fizikalno - kemijskih te se prate trendovi zabilježenih koncentracija o metalima kroz duži period.



Slika 9. Grafički prikaz koncentracija otopljenog željeza u razdoblju od 2016. do 2018. godine na lokaciji Kosteljina, Jalšje

U konačnici, prema svim podacima o koncentracijama teških metala za razdoblje od 2016. do 2018. godine, može se zaključiti da površinske vode Varaždinske županije nisu opterećene teškim metalima kao što je to slučaj kod površinskih voda Krapinsko-zagorske županije. Povećane koncentracije u ovom području mogu se eventualno objasniti akumulacijom izazvanom odlaganjem iz onečišćenih zračnih masa, neizgrađenim kanalizacijskim sustavom u pojedinim naseljima, drenažnim vodama poljoprivrednih zemljišta te povećanim gospodarskim djelatnostima tijekom ljetnih mjeseci. To upućuje na zaključak da su površinske vode Krapinsko-zagorske županije uglavnom pod većim antropogenim utjecajem.

5. ZAKLJUČAK

Vodni resursi koji su stoljećima mijenjani zbog ljudske aktivnosti, danas su pod sve većim opterećenjem. Unatoč znatno poboljšanom pročišćavanju otpadnih voda i smanjenim emisijama stakleničkih plinova, ciljevi Okvirne direktive o vodama za postizanje dobrog ekološkog i kemijskog stanja u površinskim vodama još uvijek predstavljaju izazov. Toksična onečišćivala, kao što su teški metali zbog nekih svojih svojstava, kao npr. akumulacije u biološkim sustavima, visoke toksičnosti, tendencije stalnog porasta njihove koncentracije te nemogućnosti njihove detoksifikacije prirodnim procesima imaju ključnu ulogu za ljudsko zdravlje i stupanj onečišćenja okoliša. Kako njihova proizvodnja, prerada i primjena svakodnevno raste, raste i njihova koncentracija u svim medijima biosfere.

Iz dobivenih rezultata o koncentracijama u površinskim vodama Varaždinske županije za lokacije Plitvica, prije utoka Zbela, Melačka, Vularija i Donji obodni kanal HE Čakovec, Štefanec, kakvoća vode je zadovoljavajuća tj. udovoljava važećim zakonima i propisima. Radi se o niskim koncentracijama koje ne prelaze granice detekcije ionske kromatografije od 5 µg/l. Prema tome, površinske vode nisu opterećene teškim metalima za razliku od stanja površinskih voda na području Krapinsko-Zagorske županije gdje je vidljivo značajno opterećenje. Stanje kakvoće površinskih voda na tom području je nezadovoljavajuće jer izmjerene koncentracije ukazuju na brojne oscilacije i povišene koncentracije koje su rezultat povećanog antropogenog utjecaja. Pored toga, faktori koji su dodatno utjecali na takav rezultat jesu prirodne pojave poput velikih suša ili obilnih kiša što je rezultiralo povećanjem/smanjenjem pH, sadržaja kisika, temperature, protoka i sl.

Utvrđene koncentracije teških metala na propisanim lokacijama predstavljaju doprinos u lociranju stupnja onečišćenja okoliša. Za bolje razumijevanje donosa, raspodjele i kretanje teških metala u površinskim vodama potrebno je njihovo daljnje praćenje i trajna kontrola kako bi se izbjegle štetne posljedice u očuvanju vodnih resursa i umanjio njihov štetan utjecaj na zdravlje čovjeka i okoliš.

6. LITERATURA

- [1] Šikić, Z. Sustavi gospodarenja vodom. Zadar: Sveučilište u Zadru; 2016.
- [2] Divković, D. Teški metali arsen, kadmij i bakar u prirodnim vodama, Gradovrh, Matica hrvatska, 2010, pp. 277-313
- [3] Strateška studija utjecaja na okoliš Plana navodnjavanja Varaždinske županije, Zagreb. "Dostupno na:" <http://www.varazdinska-zupanija.hr/repository/public/upravna-tijela/poljoprivreda/strateska-procjena/strateska-novo.pdf>. "Datum pristupa:" 17.06.2019.
- [4] Službeni vjesnik Varaždinske Županije. Glasila.2010. "Dostupno na:" <http://www.glasila.hr/Glasila/SVVZ/SVVZ3610.pdf>. "Datum pristupa:" 17.06.2019.
- [5] Službeni vjesnik Varaždinske Županije. Glasila.2002. "Dostupno na:" <https://www.glasila.hr/Glasila/SVVZ/SVVZ702.pdf>. "Datum pristupa:" 17.06.2019.
- [6] Järup, L. Hazards of heavy metal contamination. British Medical Bulletin. 2003. 68 (1), pp. 167–182.
- [6] Međudjelovanja oblika tragova metala u vodenom okolišu, "Dostupno na:" <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-istrazivanje-mora-i-okolisa/Projekti/Medudjelovanja-oblika-tragova-metala-u-vodenom-okolisu>. "Datum pristupa:" 18.06.2019.
- [8] Đukić, A. B. Adsorpcija iona teških metala iz vodenih otopina na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan (IV) oksid, Doktorski rad, Fakultet za fizikalnu kemiju, Beograd, 2015.
- [9] Wood, J. M. Biological cycles for toxic elements in the environment, Science 183. 1974. pp. 1049- 1052.
- [10] Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoeppler M. Elements and their Compounds in the Environment. Volume 1 – General Aspects, Occurrence, Analysis and Biological Relevance, WILEY-VCH. Weinheim. 2003. p. 1773.
- [11] Gaillardet, J., Viers, J., Dupre, B. Trace elements in river waters, Vol. 5: Surface and Ground Water; Weathering and Soils, Treatise on Geochemistry. 2004. pp. 225-272.
- [12] Orešćanin, V. Asren u vodama – porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja. Hrvatske vode. 2013. 21 (83), pp. 7-16.
- [13] Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D., Nitter, S., Pregger, T., Pfeiffer, H., Friedrich, R. Current and future emissions of selected

heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe, *Atmos. Environ.* 2007. 41, pp. 8557-8566.

[14] Fergusson, J. E. *The Heavy Elements, Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Pergamon Press, Exeter. 1990. pp. 149-166.

[15] US ATSDR, United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for lead*. U.S. Department of Health and Human Services. 2007. pp. 1-582

[16] Martínez, C. E, Motto, H. L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental. Pollution*. 2010. 107, pp. 153-158.

[17] Halamić, J., Miko, S. *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*, Hrvatski geološki institute. Zagreb. 2009.

[18] HGI. Stanje podzemnih voda na vodnom području rijeke Dunav s obzirom na prirodan sadržaj metala i njihov antropogeni utjecaj. Zagreb. p. 52.

[19] Filipović, I., Lipanović, S. *Opća i anorganska kemija. II DIO. Školska knjiga*. Zagreb. 1987. str. 1141

[20] Jordana, S., Batista, E. Natural groundwater quality and health. *Geologica Acta*. 2004. 2 (2), pp. 175 –188.

[21] Habuda-Stanić, M., Niseteo, T., Pollak, L., Martinis, I. Znanstveno mišljenje o utjecaju kakvoće vode za ljudsku potrošnju na nutritivnu vrijednost dojenačkih mliječnih pripravaka. *HAH. Osijek*. 2016. str. 36-39.

[22] Ešegović, R. *željezo i mangan u podzemnim vodama istočne Slavonije*. Diplomski rad. Rudarsko-geološki-naftni fakultet. 2016.

[23] Stumm, W., Morgan, J. J. *Aquatic chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons, INC. New York –Chichester –Brisbane –Toronto –Singapore. 1996.

[24] Stencel, J. R., Jaffe, P. R. Trace metal analysis using ion chromatography in water partitioned from crude-oil spills, Vol 20. *Transactions on Ecology and the Environment*. NJ. Princeton; 1998. pp. 1743-3541.

[25] *Određivanje prirodnih koncentracija metala u vodama prema zahtjevima Okvirne direktive o vodama*. "Dostupno na:" <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-istrazivanje-mora-i-okolisa/Laboratorij-za-fizicku-kemiju-tragova/Projekti/Odredivanje-prirodnih->

koncentracija-metal-a-u-vodama-prema-zahtjevima-Okvirne-direktive-o-vodama.”Datum pristupa:”23.06.2019.

[26] Zeiner, M., Rezić, I., Steffan, I. Analytical Methods for the Determination of Heavy Metals in the Textile Industry. *Kem. Ind. Zagreb.* 2007. 56 (11), pp. 587-595.

[27] Welz, B., Sperling, M. *Atomabsorptions-spektrometrie.* 4. Neubearbeitete Auflage, Weinheim, Wiley-VCH. 1997.

[28] Rončević, S., Pitarević Svedružić, L. Atomska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu u analizi vode. *Hrvatsko geološko društvo.* Zagreb. 2007. str. 17-18.

[29] Jorgić, S. Destruktivne i nedestruktivne metode u analizi nakita od stakla iz arheoloških nalazišta. *Završni rad.Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.* 2015.

[30] Jaishankar, M., Mathew, B. B., Shah, M. S., Gowda, K. R. S. Biosorption of Few Heavy Metal Ions Using Agricultural Wastes. *Journal of Environment Pollution and Human Health.* Bangalore, India. 2014. 2(1), pp.1–6.

[31] Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., Sreekanth, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters.* 2010. 8(3), pp.199–216.

[32] Barlas, N., Akbulut, N., Aydoğan, M. Assessment of Heavy Metal Residues in the Sediment and Water Samples of Uluabat Lake.Turkey. 2005.

[33] Ayandiran, T. A., Fawole, O. O., Adewoye, S. O., Ogundiran, M. A. Bioconcentration of metals in the body muscle and gut of *Clarias gariepinus* exposed to sublethal concentrations of soap and detergent effluent. *Journal of Cell and Animal Biology,* Ogbomoso, Oyo State, Nigeria. 2009. 3 (8), pp. 113-118.

[34] Srebočan, E., Strunjak-Perović, I., Lasić, D., Opačak, A., Knežević, D., Znanstveno mišljenje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske, HAH, 2014.

[35] Flora, S. J. S., Mittal, M., Mehta, A. Heavy metal induced oxidative stress & its possible reversal by chelation therapy. *Indian Journal Medical Research.* 2008. 128, pp. 501–523.

[36] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe. *Narodne novine.* 2017. Broj: 125

[37] Pravilnik o o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. (NN 80/13; 43/14; 25/15; 3/16)

- [38] Direktiva 2000/60/EC Europskog parlamenta i vijeća. Hrvatske vode. 2001.
- [39] Zakon o vodama. Narodne novine. 2018. Broj 4.
- [40] Uredba o standardu kakvoće voda (NN 73/13; 151/14; 78/15; 61/16; 80/18)
- [41] ISO 5667-6, Water quality — Sampling — Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams. ISO International Standard, 26 pp, Geneva, Switzerland. 2005.
- [42] Plan upravljanja vodnim područjima 2016.- 2021. Hrvatske vode. 2016.
- [43] Program usklađenja monitoringa 2014.-2018. "Dostupno na:"
https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/program_uskladenja_monitoringa_travanj_2016.pdf"Datum pristupa:"01.07.2019.
- [44] Elektroprojekt. Revitalizacija potoka Jezerčica u turističke svrhe. Elaborat zaštite okoliša. Zagreb. 2019.
- [45] Laci, S. Kompleksno uređenje srednjeg toka Drave u SR Hrvatskoj s posebnim osvrtom na hidroelektranu Čakovec. Hrvatski geografski glasnik. 1981. 43 (1), str. 127-151.
- [46] Procjena rizika od velikih nesreća za Općinu Mala Subotica. Varaždin. 2017."Dostupno na:"
<http://www.opcina-mala-subotica.hr/wp-content/uploads/2018/01/Procjena-rizika-od-velikih-nesreća-za-Općinu-Mala-Subotica.pdf>. "Datum pristupa:"01.07.2019.
- [47] Malenica, D. Analiza realnih uzoraka vode ionskom kromatografijom. Diplomski rad. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2016.
- [48] Thermo Fisher Scientific. Determination of transition metals by ion chromatography. 2017. "Dostupno na:"
<https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/tn-10-ic-transition-metals-tn72544-en.pdf>. "Datum pristupa:"04.07.2019.
- [49] Uredba o standardu kakvoće voda. Narodne novine. 2018. Broj: 80
- [50] Izvješće o stanju okoliša Varaždinske Županije za razdoblje od 2014. do 2017. godine. Varaždin. 2018.
- [51] Prostorni plan Krapinsko-Zagorske Županije. Krapina. 2002.
- [52] Špoljar, D. Elaborat o provedenom stručnom arheološkom nadzoru na uređenju okoliša kapele sv. Marije Magdalene. Krapinske Toplice. 2014.

POPIS SLIKA

Slika 1. Vodna tijela na područja Varaždinske županije

Slika 2. Elementi ocjene ekološkog stanja rijeka

Slika 3. Prikaz lokacija na kojima su praćeni teški metali u površinskim vodama Varaždinske županije u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Slika 4. Uzorci površinske vode

Slika 5. Filtrirani uzorci površinske vode s pripadajućim oznakama uzoraka

Slika 6. Ionski kromatograf DIONEX DX-500 (Thermo Scientific, SAD)

Slika 7. Injektiranje uzorka površinske vode kroz injekcijsku petlju ionskog kromatografa DIONEX DX-500

Slika 8. Kromatogram za standard dobiven u programskom sustavu *Chromelon 6.80*

Slika 9. Grafički prikaz koncentracija otopljenog željeza u razdoblju od 2016. do 2018. godine na lokaciji Kosteljina, Jalšje

POPIS TABLICA

Tablica 1. Klasifikacija elemenata u okolišu prema njihovoj rasprostranjenosti i toksičnosti

Tablica 2. Pregled dozvoljenih koncentracija teških metala i utjecaj na ljudsko zdravlje

Tablica 3. Standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja površinskih voda, popis prioriternih tvari

Tablica 4. Mjerni parametri na ionskom kromatografu Dionex DX-500

Tablica 5. Koncentracije otopljenog bakra na lokaciji Plitvica, prije utoka Zbela u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Tablica 6. Koncentracije otopljenog nikla na lokaciji Melačka, Vularija u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Tablica 7. Koncentracije otopljenog nikla na lokaciji Donji obodni kanal HE Čakovec, Štefanec u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Tablica 8. Koncentracije otopljenog bakra na lokaciji Horvatska, Veliko Trgovišće u razdoblju 2016. do 2018. godine

Tablica 9. Koncentracije otopljenog bakra na lokaciji Kosteljina, Jalšje u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Tablica 10. Koncentracije otopljenog mangana na lokaciji Kosteljina, Jalšje u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Tablica 11. Koncentracije otopljenog željeza na lokaciji Kosteljina, Jalšje u razdoblju od 2016. do 2018. godine