

# Analiza značajki podzemnih voda varaždinskog vodonosnika

---

**Loborec, Lana**

**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:130:174392>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-01**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

LANA LOBOREC

ANALIZA ZNAČAJKI PODZEMNIH VODA  
VARAŽDINSKOG VODONOSNIKA

DIPLOMSKI RAD

Varaždin, 2024.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva  
za 23. 09. 2024. u 9 sa  
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred  
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu  
Varaždin, 09. 09. 2024.

Predsjednik  
ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Saueje Koroć

#### Članovi povjerenstva

- 1) Prof. dr. sc. Ranko Bicaudrić
- 2) Dr. sc. Lucija Plaudak
- 3) Prof. dr. sc. Hrvoje Meaški
- 4) izr. prof. dr. sc. Ivana Grčić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

ANALIZA ZNAČAJKI PODZEMNIH VODA VARAŽDINSKOG  
VODONOSNIKA

KANDIDAT:

Lana Loborec



MENTOR:

prof. dr. sc. Ranko Biondić

NEPOSREDNI VODITELJ:

dr. sc. Lucija Plantak

Varaždin, 2024.

## IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

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

**Analiza značajki podzemnih voda varaždinskog vodonosnika**

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **prof. dr. sc. Ranko Biondić**

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, 5. rujna 2024.

**Lana Loborec**

(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:

**Analiza značajki podzemnih voda varaždinskog vodonosnika**

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, 5. rujna 2024.

**Prof. dr. sc. Ranko Biondić**

(Mentor)



(Vlastoručni potpis)

## SAŽETAK

Porast broja stanovnika, rast životnog standarda te razvoj industrije i tehnologije imaju izrazito negativan utjecaj na okoliš. Degradacija okoliša očituje se kroz prekomjernu urbanizaciju, neadekvatno gospodarenje otpadom, emisije štetnih tvari, svjetlosno onečišćenje, deforestaciju, uništavanje staništa i bioraznolikosti te onečišćenje voda. Voda, kao ključan resurs za život, podložna je promjenama kvalitete zbog različitih onečišćenja iz kućanstava, bolnica, poljoprivrede i industrije. Mikroonečišćivala, sintetizirane kemijske tvari prisutne u lijekovima, pesticidima i proizvodima za osobnu njegu, postala su predmetom znanstvene zabrinutosti zbog svoje postojanosti i potencijalne opasnosti. Iako su često prisutne u niskim koncentracijama, njihov utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi još uvijek nije dovoljno istražen. Ovaj diplomski rad bavi se identifikacijom mikroonečišćivala u površinskim i podzemnim vodama varaždinskog kraja, koristeći modernu hibridnu analitičku metodu. Istraživanje je pokazalo prisutnost mikroonečišćivala u varaždinskom vodonosniku, naglašavajući potrebu za njihovim praćenjem i smanjenjem izvora onečišćenja. Industrijski spojevi, pesticidi i farmaceutski proizvodi, iako korisni, imaju potencijalno štetne učinke na okoliš i ljudsko zdravlje. Poboljšanje metoda obrade otpadnih voda, sustavno praćenje i analiza mikroonečišćivala te edukacija stručnog kadra i javnosti ključni su za očuvanje kvalitete voda. Također, potrebno je razmotriti ograničavanje uporabe štetnih tvari i traženje alternativnih rješenja kako bi se osigurala čista i sigurna voda za buduće generacije. Ovaj diplomski rad napisan je u okviru Interreg Central Europe projekta pod nazivom MAURICE „*Management of Urban water Resources in Central Europe Facing Climate Change*“, u sklopu kojeg je obavljeno uzorkovanje vode i provedene su laboratorijske analize.

**KLJUČNE RIJEČI:** mikroonečišćivala, podzemne vode, varaždinski vodonosnik, analitičke metode, pesticidi, farmaceutici, Registar onečišćavanja okoliša.

## **ABSTRACT**

Population growth, the rise of the living standard as well as the development of industry and technology have a significant negative impact on the environment. Environmental degradation is manifested in excessive urbanization, inadequate waste management, emissions of harmful substances, light pollution, deforestation, destruction of habitats and biodiversity, as well as water contamination. Water, as a key resource of life, undergoes quality changes due to various contaminations from households, hospitals, agriculture and industry. Micropollutants, which are synthesized chemicals found in drugs, pesticides, and personal care products, have become the subject of scientific concern because of their persistence and potential danger. Although they are often present in low concentrations, their impact on the environment and human health has not been thoroughly investigated yet. The topic of this master thesis is the identification of micropollutants in the samples of surface water and groundwater from the Varaždin region using a modern hybrid analytical method. The research shows the presence of micropollutants in the Varaždin aquifer, which emphasises the need for their monitoring and reduction of contamination sources. Although industrial compounds, pesticides and pharmaceuticals are beneficial, they have potentially harmful effects on the environment and human health. Improving wastewater treatment methods, systematic monitoring and analysis of micropollutants, as well as education of professionals and the public are the key to preserving water quality. Also, it is necessary to consider limiting the use of harmful substances and searching for alternative solutions to ensure clean and safe water for future generations. This master thesis was written up within the Interreg Central Europe project called MAURICE "Management of Urban water Resources in Central Europe Facing Climate Change" and as part of the project water samples were collected and laboratory analysis was carried out.

**KEYWORDS:** micropollutants, groundwater, Varaždin aquifer, analytical methods, pesticides, pharmaceuticals, Register of environmental contamination.



# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
1.1. MEĐUZRNSKI VODONOSNICI .....	2
1.2. MIKROONEČIŠĆIVALA U VODAMA .....	3
1.3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA .....	7
2. OPIS PODRUČJA ISTRAŽIVANJA .....	11
2.1. GEOLOŠKA GRAĐA VODONOSNIKA .....	12
2.2. HIDROGEOLOŠKE ZNAČAJKE .....	13
2.3. HIDROLOŠKE KARAKTERISTIKE .....	14
2.4. KVALITETA PODZEMNE VODE .....	15
2.5. REGISTAR ONEČIŠĆAVANJA OKOLIŠA I POTENCIJALNI IZVORI MIKROONEČIŠĆIVALA .....	16
3. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA .....	19
3.1. POSTAVLJANJE MONITORINGA I UZORKOVANJE .....	19
3.2. PRIPREMA UZORAKA .....	20
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	25
4.1. REZULTATI LABORATORIJSKIH ANALIZA .....	25
4.2. REZULTATI ANALIZE NA LC/MS Q - TOF-u .....	26
4.2.1. Rezultati za DL – 1 Piezometar kod jezera Ormož .....	26
4.2.2. Rezultati za lokaciju Drava Ormož .....	29
4.2.3. Rezultati za piezometar DL-2 .....	32
4.2.4. Rezultati za lokaciju Drava Varaždin .....	35
4.2.5. Rezultati za lokaciju P – 11 .....	37
4.2.6. Rezultati za lokaciju Drava Šemovec .....	40
4.2.7. Rezultati za lokaciju NL – 43 .....	42
4.3. USPOREDBA DOBIVENIH MO U PODZEMNOJ I POVRŠINSKOJ VODI .....	45
4.4. DISKUSIJA O DOBIVENIM REZULTATIMA I INFORMACIJAMA IZ ROO .....	54
5. ZAKLJUČAK .....	57
6. LITERATURA .....	58
7. POPIS SLIKA .....	63
8. POPIS TABLICA .....	64

## 1. UVOD

Porast broja stanovnika na Zemlji, rast životnog standarda populacije te razvoj industrije i naprednih tehnologija uzrokuju sve veći negativni utjecaj ljudi na okoliš. Postoje brojni načini degradacije okoliša, od pretjerane urbanizacije, neodgovarajućeg gospodarenja otpadom, emisije štetnih tvari u zrak pa sve do svjetlosnog onečišćenja, deforestacije, uništavanje staništa i bioraznolikosti, migracije životinja zbog akcidentnih situacija te kao jedno od najtežih oblika degradacije okoliša – onečišćenje voda.

Voda je vrlo važan prirodan resurs potreban svakom živom organizmu, tako i ljudima u svim segmentima djelovanja i življenja, ne samo za piće nego i za ostale aktivnosti kao pranje, pripremu i proizvodnju hrane, rekreaciju, čak i za proizvodnju energije. Kroz svaki vid korištenja, voda mijenja svoj sastav i karakteristike, a kako postoje ograničene količine ovoga resursa jako je važno štititi ju i racionalno koristiti kako bi je sačuvali za buduće naraštaje. Zbog ispuštanja otpadnih voda iz kućanstva i bolnica, uporabe pesticida i ispiranja zemljišta, ispuštanja industrijskih otpadnih voda, različite štetne tvari dolazi u okoliš. Iako se prije ispuštanja u recipijent, otpadne vode pročišćavaju određenim procesima to najčešće nije dovoljno jer se svakodnevno proizvode nove kemijske tvari za vrlo različite namjene, a njihovo ponašanje nakon upotrebe nije dovoljno dobro istraženo (Miklec, 2022). Recipijent za prihvat otpadne ili pročišćene vode je najčešće površinski tok, ali budući da su hidrološkim ciklusom sve vode povezane, s vremenom štetne tvari dospijevaju i u podzemlje, a podzemna voda je najčešće korištena za ljudsku potrošnju. Sve to kao posljedicu ima ozbiljne probleme za vodeni svijet, a na kraju i čovjeka.

Mikroonečišćivala su pojam koji posljednjih godina sve intenzivnije zanima i zabrinjava znanstvenike i širu javnost (Plantak, 2024). Radi se o sintetiziranim kemijskim tvarima koje se koriste u svakodnevnom životu (lijekovima, proizvodima za osobnu njegu, pesticidima, itd.), a za koje se donedavno nije uopće razmišljalo što se s njima događa nakon upotrebe. Danas se, upravo zbog napretka u tehnologiji i analitici, pouzdano zna da su prisutne u okolišu možda još u vrlo malim koncentracijama, ali vrlo postojane i opasne (Miklec, 2022). I njihovo daljnje ponašanje i djelovanje jako je slabo istraženo.

U ovom diplomskom radu obrađen je jedan primjer identifikacije prisutnih mikroonečišćivala u površinskim i podzemnim vodama s obzirom na značajke tipičnog međuzrnskog vodonosnika, varaždinskog vodonosnika. Na području varaždinskog vodonosnika nalaze se tri crpilišta: Varaždin, Vinokovščak i Bartolovec od kojih je za vodoopskrbu stanovništva

najznačajnije Bartolovec. Na tom području provedeno je terensko i laboratorijsko ispitivanje te je u radu predstavljeno korištenje inovativnih analitičkih metoda detekcije mikroonečišćivala. S obzirom na specifičnosti varaždinskog kraja napravljena je i analiza dostupnih podataka u Registru onečišćavanja okoliša s ciljem otkrivanja potencijalnih izvora pojedinih štetnih tvari u okolišu.

## **1.1. MEĐUZRNSKI VODONOSNICI**

Općenito govoreći, vodonosnik je svaka geološka formacija koja omogućava skladištenje i propuštanje značajne količine podzemne vode. Postoje različiti tipovi vodonosnika, a međuzrnski vodonosnici su vrsta vodonosnika koji se sastoje pretežno od nevezanih ili slabo vezanih zrna sedimenta, poput pijeska, šljunka, mulja ili gline. Njihova ključna karakteristika je da voda cirkulira kroz međuzrnske (porne) prostore, čime se omogućava skladištenje i protok podzemne vode (Bačani, 2006).

Jedna od ključnih značajki međuzrnskih vodonosnika je u prvom redu posjedovanje primarne poroznosti (odnosi se na veličinu i raspored međuzrnskih prostora koji ostaju nakon taloženja sedimenta). Visoka poroznost omogućuje veće skladištenje vode. Slijedeće važno svojstvo je propusnost koja se odnosi na sposobnost sedimenta da propušta vodu. Sedimenti s većim zrnima, poput pijeska i šljunka, obično imaju veću propusnost od sitnijih sedimenta poput gline. Kapacitet skladištenja je također svojstvo koje opisuje ukupan volumen vode koji vodonosnik može pohraniti ovisno o njegovoj poroznosti i debljini zasićenog dijela (Bačani, 2006). Sve to zajedno definira sposobnost vodonosnika koja omogućuje da se voda eksploatira putem bunara ili drugih izvora. Vodonosnici s visokom propusnošću i dobrim hidrogeološkim karakteristikama omogućuju efikasno crpljenje zaliha podzemne vode.

Interakcija između površinskih i podzemnih voda u međuzrnskim vodonosnicima ključna je za razumijevanje cjelokupnog hidrološkog ciklusa. Najvažniji aspekt interakcije je prihranjivanje vodonosnika s površine terena što se još naziva infiltracija. Kod infiltracije oborine prodiru kroz pokrovne naslage i „pune“ međuzrnske vodonosnike te na taj način održavaju razinu podzemne vode. S druge strane, interakcija je i s površinskim tokovima. Neke rijeke tijekom sušnih razdoblja dreniraju podzemlje čime se održava njihov tok kad nema dovoljno oborina, a onda opet rijeke mogu prihranjivati vodonosnike infiltracijom vode iz korita u podzemlje, posebno tijekom perioda visokih vodostaja. Ljudske aktivnosti poput navodnjavanja i crpljenja podzemne vode za potrebe poljoprivrede i vodoopskrbe stanovništva mogu značajno utjecati

na ravnotežu između površinskih i podzemnih voda. Onečišćene površinske vode pri tome mogu prenijeti štetne onečišćujuće tvari u vodonosnike i uzrokovati onečišćenje podzemnih voda (Briški, 2016). Nije to važno samo zbog čovjeka, već općenito ima važan ekološki utjecaj. Zdravi međuzrnski vodonosnici pomažu u održavanju ekosustava koji ovise o stabilnim izvorima vode. Površinski ekosustavi poput močvara ovise o stalnoj interakciji između površinskih i podzemnih voda.

Kvaliteta podzemne vode u varaždinskom vodonosniku općenito je dobra, ali može varirati ovisno o lokalnim uvjetima i izvorima onečišćenja (Kovač et al., 2017). Glavni prirodni čimbenici koji utječu na kvalitetu uključuju mineralni sastav tla i stijena kroz koje voda prolazi, dok ljudske aktivnosti poput poljoprivrede, industrije i urbanizacije mogu uvoditi kemijska onečišćivala i mikroonečišćivala. Brza urbanizacija i intenzivna poljoprivredna aktivnost predstavljaju značajan izazov za očuvanje kvalitete podzemne vode u varaždinskom vodonosniku. Korištenje pesticida i gnojiva u poljoprivredi može rezultirati kontaminacijom podzemnih voda nitratima i drugim kemikalijama, dok industrijske aktivnosti mogu uvoditi teške metale i organska onečišćivala. Upravljanje otpadnim vodama i kontrola ispuštanja ključni su za sprječavanje degradacije kvalitete podzemnih voda (Kovač et al., 2017). Na varaždinskom području problematičan je povišen sadržaj nitrata, najviše na vodocrpilištu Varaždin koje se zbog toga ne koristi za vodoopskrbu stanovništva (Kovač et al., 2017). Tri moguća izvora onečišćenja tog crpilišta su gradska kanalizacija, peradarska farma i primjena gnojiva na poljoprivrednim površinama, pri čemu je vjerojatno da svi izvori zajedno doprinose onečišćenju (Urumović et al., 1990.). Novija istraživanja pokazala su da najveći utjecaj ima peradarstvo, tj. odlaganje otpadnog materijala iz peradarskih farmi na poljoprivrednim zemljištima (Kovač et al., 2017).

Međuzrnski vodonosnici imaju ključnu ulogu u hidrologiji i ekologiji zbog svoje sposobnosti skladištenja i propuštanja vode. Interakcija između površinskih i podzemnih voda u ovim vodonosnicima je značajna i utječe na cjelokupni vodni ciklus. Razumijevanje ovih interakcija je ključno za održivo upravljanje vodnim resursima i očuvanje okoliša (Bačani, 2006).

## **1.2. MIKROONEČIŠĆIVALA U VODAMA**

S kontinuiranim razvojem tehnologije i industrije, stvaraju se novi kemijski spojevi koji mogu negativno utjecati na okoliš ako dospiju u njega bez odgovarajućeg zbrinjavanja. Jedan od

najvećih globalnih problema je onečišćenje vodenih ekosustava ispuštanjem nedovoljno pročišćene otpadne vode. Voda je izvor života, stoga je ključno očuvati kvalitetu dostupne pitke vode. Industrijske otpadne vode nastaju upotrebom vode u tehnološkim procesima i proizvodnji energije. Ispuštanje neobrađene otpadne vode u vodene ekosustave smanjuje koncentraciju otopljenog kisika zbog biorazgradnje prisutne organske tvari, mijenjajući floru i faunu te stvarajući neugodne mirise i okuse. Štetne tvari u neobrađenoj otpadnoj vodi ulaze u hranidbeni lanac vodenih organizama, uzrokujući ugibanje nekih vrsta, dok procjeđivanjem dospijevaju u vodonosnike te crpljenjem u sustav vodoopskrbe i pri tome štetno djeluju na zdravlje ljudi koji tu vodu koriste (Briški, 2016).

Porastom životnog standarda čovjek koristi sve veći broj različitih umjetno sintetiziranih kemijskih tvari koje imaju određenu funkciju u proizvodima. Tako i otpadne vode sadrže sve više različitih umjetnih spojeva koji proizlaze iz farmaceutskih proizvoda, proizvoda za osobnu njegu, proizvoda za ciljanu upotrebu poput prirodnih i sintetičkih hormona, endokrinih disruptora i slično. Tu se ubraja i sve veći spektar spojeva iz poljoprivrednih pesticida, otapala, plastifikatora, usporivača gorenja te drugih toksičnih spojeva za razne namjene.

Zajedničkim nazivom svi ovi spojevi poznati su kao mikroonečišćivača (MO), a često se koriste i pojmovi kao "nove onečišćujuće tvari" (jer se tek zadnjih 10-15 godina prati njihova pojava u okolišu) ili "*eng. contaminants of emerging concern (CECs)*" (Miklec, 2022). Ove tvari predstavljaju veliki globalni problem za vodene ekosustave i ozbiljan rizik za preživljavanje vrsta u okolišu. Nova kemijska proizvodnja ili promjene u uporabi i odlaganju spojeva mogu stvoriti nove puteve i interakcije između štetnih tvari što zahtijeva razvoj novih metoda za otkrivanje njihove prisutnosti. Povećan i olakšan pristup MO poput farmaceutskih proizvoda, pesticida, deterdženata i proizvoda za osobnu njegu značajno je povećao njihovo zadržavanje u prirodnom okruženju. Mnoštvo različitih spojeva i njihovih metabolita pronalazi se stalno u vodenom okolišu, što ukazuje na to da se postojećim postupcima obrade vode ne uklanjaju sva onečišćenja. Prisutnost ovih spojeva u izvorima vode varira od mjesta do mjesta, a koncentracije su znatno veće u površinskim vodama nego u podzemnim vodama. Iako se još uvijek malo zna o učincima MO, postoje jasne naznake da imaju dugoročan utjecaj na ekosustav, poput potencijalne bioakumulacije u ljudima i životinjama, toksičnosti i otpornosti na razgradnju (Plantak, 2024).

Kvaliteta vode za vodoopskrbu stanovništva redovito se kontrolira i prati sukladno Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku

potrošnju (NN 64/2023) (dalje u tekstu: Pravilnik). U njemu su propisane maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) svih pokazatelja kvalitete vode koji se prate u vodi za ljudsku potrošnju. Raniji pravilnici kojima se pratila voda za ljudsku potrošnju: 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 (NN125/17) te Pravilnik o izmjenama i dopunama pravilnika o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringa i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 39/20), nisu među pokazatelje kvalitete vode uključivali praćenje MO. Tek Pravilnik koji je u RH na snazi od 2023. godine uključuje neke od MO spojeva u popis praćenja (poput Bisfenila-A, PFAS-ova, detergenata i slično), ali u malom broju. Vrlo je važno pratiti ponašanje MO i uspostaviti zakonsku regulativu koja bi propisala obavezu praćenja većeg broja MO radi poboljšanja kvalitete površinskih i podzemnih voda te zdravstvenu sigurnost ljudi koji tu vodu konzumiraju (Bokulić, 2015).

U modernoj analitičkoj kemiji, neciljana analiza predstavlja ključnu metodologiju za otkrivanje i identifikaciju širokog spektra kemijskih spojeva u kompleksnim uzorcima. Jedan od alata za ovu vrstu analize je tekućinska kromatografija u kombinaciji s masenom spektrometrijom i kvadropol tehnologijom s detekcijom vremena leta, eng. *Quadrupole – Time-of-Flight Liquid Chromatography/Mass Spectrometry* (LC/MS Q - ToF). Ova tehnologija omogućava visoku razlučivost, osjetljivost i točnost u detekciji i kvantifikaciji nepoznatih spojeva (Plantak, 2024). LC/MS Q - ToF je hibridni sustav koji kombinira dva glavna analitička instrumenta:

1. Tekućinska kromatografija (eng. *liquid chromatography*) – (LC): Tehnika koja razdvaja spojeve u uzorku na temelju njihove polarizacije i interakcije s kolonom punjenom stacionarnom fazom.

Tekuća kromatografija je analitička tehnika koja se koristi za razdvajanje komponenti iz uzorka, pri čemu je mobilna faza tekuća i naziva se eluent. Ova tehnika može se provoditi u koloni ili na ravnoj površini, što je čini različitom od plinske kromatografije koja se odvija isključivo u koloni. Jedan od najpoznatijih oblika tekuće kromatografije je tekuća kromatografija visoke učinkovitosti (eng. *High-Performance Liquid Chromatography*) – (HPLC). U HPLC-u, uzorak se prenosi kroz kolonu uz pomoć tekućine pod visokim tlakom (mobilna faza). Kolona je ispunjena stacionarnom fazom koja se sastoji od nepravilnih ili sferičnih čestica, poroznog monolitnog sloja ili porozne membrane. Interakcija između mobilne i stacionarne faze

omogućuje razdvajanje komponenti unutar uzorka. Svaka komponenta u uzorku ima specifično vrijeme zadržavanja, što omogućuje detektoru da ih identificira. Nakon identifikacije, rezultati se prikazuju na kromatogramu u obliku kromatografskih pikova. HPLC sustav je najčešće korištena metoda za kvantificiranje, identifikaciju i izolaciju različitih komponenti iz smjese uzorka. Ova tehnika je posebno važna u farmaceutskoj industriji, gdje se koristi za analizu lijekova, pesticida i mnogih drugih tvari. Zbog svoje preciznosti i učinkovitosti, HPLC je postao nezamjenjiv alat u analitičkoj kemiji, omogućujući detaljnu analizu i kontrolu kvalitete u raznim industrijama (Cindrić et al., 2009).

2. Masena spektrometrija (*eng. mass spectrometry*) – (MS): Detektira i analizira razdvojene spojeve na temelju omjera njihovih masa – naboja ( $m/z$ ).

Masena spektrometrija je instrumentalna analitička tehnika koja omogućava precizno određivanje relativne mase i količine iona. Ovi ioni nastaju ionizacijom atoma i molekula te raspadom ioniziranih molekula unutar uzorka. Maseni spektrometar radi u uvjetima visokog vakuuma i sastoji se od četiri osnovna komponenta (Hrvatska enciklopedija, 2024):

1. Sustav za unošenje uzorka – Ovaj dio omogućava precizno unošenje uzorka u instrument.
2. Ionski izvor – Generira ione karakteristične za ispitivani uzorak i ubrzava ih unutar električnog polja.
3. Analizator – Razdvaja ione na temelju njihovog omjera mase i naboja tako što savija njihove putanje.
4. Detektor – Prikuplja i karakterizira razdvojene ione, pružajući informacije o njihovim svojstvima.

Masena spektrometrija je ključna za identifikaciju MO, jer omogućuje vrlo precizno određivanje relativnih atomskih i molekulskih masa, elementarnog sastava i formula kemijskih spojeva te izotopnog sastava. Kod složenijih analiza, maseni spektrometar se često povezuje s plinskom ili tekućinskom kromatografijom, gdje se tvari razdvajaju prije same analize. Rezultati dobiveni masenom spektrometrijom obično se prikazuju u obliku grafa ili tablice. U grafu, najčešći pik se naziva osnovni pik. Primjena masene spektrometrije je neprocjenjiva u različitim područjima, od istraživanja MO do kompleksnih analiza u farmaciji i biokemiji. Ova tehnika pruža duboke uvide u kemijski sastav uzoraka, čineći je neophodnom za suvremenu analitičku kemiju.

LC/MS Q - ToF kombinira prednosti obiju tehnika, koristeći visoku učinkovitost fragmentacije komponenti pomoću kvadropola te veliku brzinu analize i visoku rezoluciju mase zahvaljujući tehnologiji leta (Time-of-Flight) (Allen, 2019).

Prednosti neciljane analize su široka detekcija spojeva koja omogućava otkrivanje širokog spektra spojeva bez potrebe za prethodnim znanjem o njihovom postojanju, zatim visoka osjetljivost i točnost instrumenta LC/MS Q - ToF koji pružaju visoku osjetljivost i točnost u kvantifikaciji te brza identifikacija i karakterizacija spojeva s naprednim softverskim alatima temeljem dobivenih spektara. U analizi okoliša, neciljana analiza se koristi za otkrivanje i kvantifikaciju MO u vodi, tlu i zraku (Allen, 2019). Ova metoda omogućava identifikaciju novih ili neočekivanih onečišćivala koji mogu predstavljati ekološki ili zdravstveni rizik. Neciljana analiza igra ključnu ulogu i u otkrivanju novih farmaceutskih spojeva, metabolita i degradacijskih produkata (Vugrin, 2021).

### **1.3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA**

Dosadašnja istraživanja pokazuju da su MO prisutna u podzemnim vodama širom svijeta. Studije su otkrile prisutnost farmaceutskih spojeva, pesticida i drugih kemikalija u podzemnim vodama u koncentracijama koje mogu biti štetne za okoliš i zdravlje (Fingler et al., 2016.). Posebno je važno istražiti MO u područjima s intenzivnom poljoprivredom i industrijom, gdje se zbog prirode djelatnosti i korištenih sredstava prisutnost tvari koje spadaju u MO mogu vrlo vjerojatno očekivati. Neki od tih primjera obrađeni su kasnije u radu.

Ispusti iz kanalizacijskih sustava također mogu predstavljati značajan izvor MO (uključujući lijekove, proizvode za osobnu njegu i endokrine aktivne spojeve (EAC)) u okolne podzemne i površinske vode. U Sjedinjenim Američkim Državama, mnoga područja koriste septičke sustave koji ispuštaju pročišćenu otpadnu vodu u podzemne vode. Na nacionalnoj razini, oko 20 % komunalnih otpadnih voda u SAD-u zbrinjava se putem septičkih sustava, bez javne kanalizacije, dok je na sjeveroistoku SAD-a taj postotak više od 85 % otpadnih voda (Phillips et al., 2015). Koncentracije dezinficijensa, antimikrobnih spojeva i površinski aktivnih tvari povezane s deterdžentima veće su u komercijalnim septičkim sustavima nego u stambenim, zbog intenzivne upotrebe sredstava za čišćenje u komercijalnim okruženjima. Otpadne vode iz



medicinskih ustanova često sadrže više lijekova nego stambene otpadne vode zbog veće uporabe lijekova.

Kanalizacijski sustavi prepoznati su kao izvor raznih MO i EAC-a u podzemnim vodama. Iako je pronađeno nekoliko MO u visokim koncentracijama ( $> 10 \mu\text{g/L}$ ) u uzorcima otpadnih voda, relativno malo ih je prisutno u nižim koncentracijama u podzemnoj vodi unutar 7 m od sloja ispiranja (Yang et al., 2017). Dodavanje aerobnog stupnja pročišćavanja septičkim sustavima smanjuje se koncentracije MO, a višestruki tretmani uključujući aerobne filtre dodatno poboljšavaju uklanjanje MO i EAC-a.

Također, obrađeno je istraživanje dvije mreže bunara (u Novoj Engleskoj i New Yorku) gdje se očekuje da septički sustavi doprinose prisutnosti MO u podzemnim vodama (Phillips et al., 2015). Različite hidrogeološke i biogeokemijske karakteristike vodonosnika i kemijska svojstva MO utječu na njihovu prisutnost i koncentraciju. Vodonosnici u pješćanim sedimentima mogu biti vrlo osjetljivi na septičku kontaminaciju (Phillips et al., 2015). Unošenje MO u podzemne vode iz septičkih sustava zabrinjava zbog mogućnosti transporta prema susjednim izvorima pitke vode i potencijalnih učinaka na neciljane organizme u površinskim vodama. Utvrđeno je da hormoni, antidepresivi, antimikrobna sredstva i drugi MO iz septičkih ispusta mogu imati višestruke učinke na vodene organizme, uključujući smanjenje sposobnosti bakterija da smanje koncentracije dušika i utječu na fiziologiju i ponašanje riba. Cilj rada autora Phillips et al., 2015 bio je identificirati i dokumentirati koncentracije MO, procijeniti odnos između koncentracija MO i drugih pokazatelja poput koncentracija hranjivih tvari i specifične provodljivosti te povezati dobivene rezultate s različitim demografskim podacima, vrstama septičkih sustava i kemijskim svojstvima MO. Uzorci podzemne vode prikupljeni iz te dvije mreže na sjeveroistoku SAD-a 2011. godine pokazuju učinak septičkih sustava na koncentracije MO (Phillips et al., 2015). U Novoj Engleskoj mreža uključuje septički sustav zdravstvene ustanove, dok u New Yorku mreža obuhvaća gusto naseljeno područje s višestrukim septičkim sustavima. Rezultati predstavljaju početnu procjenu potencijalnog problema MO u podzemnim vodama.

Nadalje, još je jedna zanimljiva studija obrađena u radu autora Duong et al., 2015. Radi se o Vijetnamu, gdje podzemna voda predstavlja glavni izvor pitke vode za više od polovice stanovnika Hanoja i zadovoljava otprilike jednu trećinu ukupnih potreba za vodom građana grada Ho Chi Minh. Međutim, brza urbanizacija i česta ispuštanja nepročišćene gradske otpadne vode u površinske vode doveli su do značajnog onečišćenja vodotoka kemikalijama

koje je stvorio čovjek, što potencijalno može onečistiti podzemne vode. Kao dio tekuće kampanje za prikupljanje osnovnih informacija o prisutnosti organskih MO u vodenom okolišu Vijetnama, u rujnu 2013. i kolovozu 2014. prikupljena su 43 uzorka vode iz 26 bunara podzemne vode u Hanoja-u (22) i Ho Chi Minh (4). Uzorci su analizirani metodom plinske kromatografije u tandemu s masenom spektrometrijom (GC-MS), a dobiveni kromatogrami pretraženi su na prisutnost 940 MO koristeći automatizirani sustav za identifikaciju i kvantifikaciju unutar GC-MS baze podataka. Ukupno je identificirano 74 spoja, s rasponom od 4 do 43 spoja (medijan 18) pronađenih po uzorkovanom mjestu. Razine kontaminacije bile su općenito niske, s više od 89 % otkrivenih koncentracija ispod 0,5 µg/L. Rezultati ukazuju na to da je većina uzorkovanih vodonosnika bila pod utjecajem onečišćenja iz netočkastih izvora. Većina otkrivenih MO trenutno nije regulirana u vodi za piće ili su prisutni u niskim koncentracijama jer ne postoji zakonski propisani monitoring MO i nisu definirane njihove MDK vrijednosti u podzemnim vodama. Procjena zdravstvenog rizika za otkrivene MO sugerira da nema rizika za ljude (Duong et al., 2015). Budući da se studija temeljila na ograničenom broju uzoraka, posebice u Ho Chi Minh-u, potrebne su dodatne, detaljnije studije o prisutnosti organskih MO u podzemnim vodama u Ho Chi Minh-u i potpuna procjena rizika od otkrivenih onečišćujućih tvari.

U Republici Hrvatskoj posljednjih desetak godina također su intenzivirana istraživanja MO u vodama. U 2014. godini istražena je prisutnost i koncentracija 13 herbicida u površinskim, podzemnim i pitkim vodama Zagreba i okolice (Fingler et al., 2016.). Najčešće otkriveni herbicid bio je atrazin, s koncentracijama od 5 do 68 ng/L u pitkoj (84 % uzoraka) i podzemnoj (61 % uzoraka) vodi. U površinskim vodama, najčešće otkriven herbicid bio je metolaklor, s koncentracijama do 887 ng/L, zatim terbutilazin i acetoklor. Sezonske varijacije koncentracija herbicida u površinskim vodama bile su najviše od travnja do kolovoza. Rezultati jednogodišnjeg sustavnog praćenja herbicidnih onečišćenja u različitim vodama jasno ukazuju na utjecaj poljoprivrednih aktivnosti u okolnim područjima na čistoću površinskih, podzemnih i pitkih voda u Zagrebu i njegovim predgrađima. Iako su koncentracije atrazina smanjene u usporedbi s prijašnjim godinama, on je i dalje među najčešće otkrivenim herbicidima, a zamijenili su ga metolaklor i terbutilazin čije su koncentracije također visoke (Fingler et al., 2016.). Česta kontaminacija površinske vode odražava učestalu kontaminaciju podzemnih voda korištenih za javnu vodoopskrbu.

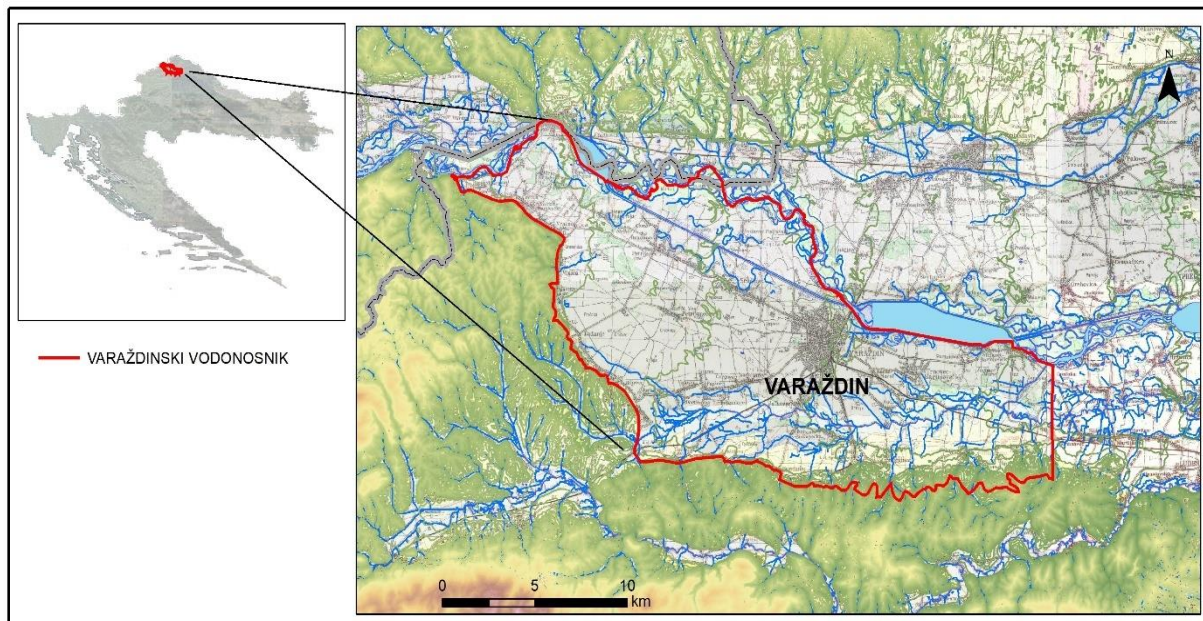
Postoji i objavljeno istraživanje koje nije na području međuzrnskih vodonosnika, ali obuhvaća identifikaciju istih skupina kemijskih tvari u vodama u RH. Istraživanje autora Selak et al., 2024. je ispitivalo prisutnost novih organskih onečišćivala (MO) u vodama slivova izvora Jadro i Žrnovnica u krškom području Hrvatske, pod različitim hidrološkim uvjetima. Najveće koncentracije MO u izvorima zabilježene su nakon jesenskih oborina, dok su tijekom visokih protoka detektirane koncentracije bile ispod granice detekcije zbog razrjeđivanja. U dubokim bunarima, najveće koncentracije MO zabilježene su tijekom niskih protoka, što ukazuje na osjetljivost krškog vodonosnika. Najveća masa MO od 1013 g/dan zabilježena je za metformin (lijek koji se najčešće koristi za liječenje dijabetesa tipa 2 ) u rijeci Cetini tijekom njenog najnižeg protoka. DEET ((N,N-Dietil-meta-toluamid) je kemijski spoj koji se najčešće koristi kao aktivni sastojak u repelentima protiv insekata, a široko je dostupan u različitim formulacijama, uključujući sprejeve, losione i maramice) i 1H-benzotriazol (kemijski spoj koji se koristi kao inhibitor korozije, osobito u industrijskim i automobilskim antifrizima, rashladnim tekućinama i kao stabilizator u nekim plastičnim proizvodima) bili su najčešće detektirani spojevi u svim uzorcima, povezani s različitim hidrološkim uvjetima. U krškim sustavima onečišćenje može prodrijeti kroz ponore i jako okršene dijelove te potencijalno opstati u epikršu i vodonosniku. Procjena rizika za ljudsko zdravlje pokazala je da koncentracije MO u izvorima Jadro i Žrnovnica ne predstavljaju značajan rizik, no dugoročni učinci prisutnosti i interakcija MO u okolišu su nepoznati (Selak et al., 2024.). Ovo istraživanje ističe potrebu za dodatnim istraživanjima i uspostavom rutinskog praćenja MO u osjetljivim krškim vodonosnicima zbog njihove važnosti za opskrbu pitkom vodom.

U Republici Hrvatskoj provedeno je i istraživanje o prisutnosti određenih antibiotika u vodama priobalnog krškog vodonosnika koji je uz to ugrožen prodorom slane morske vode duboko u kopno pri čemu povremeno dolazi do zaslanjenja slatke vode koja se crpi za vodoopskrbu (Plantak, 2024). Radi se o praćenju prisutnosti četiri antibiotika koji se koriste ili u ljudskoj ili u veterinarskoj medicini (amoksisicilin, azitromicin, eritromicin i gentamicin), budući da je na području prihranjivanja vodonosnika prisutno intenzivno stočarstvo (farma goveda). Istraživanje je uključivalo i praćenje ponašanja antibiotika u uvjetima slane vode. Uzorkovala se i analizirala podzemna voda u zdencima za vodoopskrbu, priobalno more i voda na slavini. Detektirani antibiotici bili su prisutni i u vodi za piće, iako u vrlo maloj koncentraciji, no, pokazalo se da su u uvjetima slane vode stabilniji i dulje se zadržavaju u okolišu (Plantak, 2024). Osim toga rađena je i neciljana analiza u kojoj je utvrđen veći broj i drugih organskih onečišćivala koji se tek trebaju potvrditi certificiranim standardima i kvantificirati. Ovim

istraživanjima također se željelo naglasiti važnost praćenja prisutnosti MO u vodi za ljudsku potrošnju, kao i važnost uspostave novih istraživanja kako bi se utvrdilo ponašanje određenih MO u okolišu i identificirao njihov utjecaj na živi svijet.

## 2. OPIS PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

Područje istraživanja obuhvaća varaždinski vodonosnik koji se nalazi u sjeverozapadnom dijelu Republike Hrvatske na širem području grada Varaždina i okolnih naselja. Varaždinski vodonosnik nastao je u dolini rijeke Drave, a prostire se od državne granice sa Slovenijom na zapadu do Legrada, ušća Mure u Dravu s istočne strane. Sjeverna granica mu je rijeka Drava, a na jugu ga omeđuju obronci Ivanščice, Ravne gore te Varaždinsko-Topličkog gorja, dok je na slici 1 prikazano područje istraživanja obuhvaćeno Interreg Central Europe projektom “*Management of urban water resources in Central Europe facing climate change*” - MAURICE.



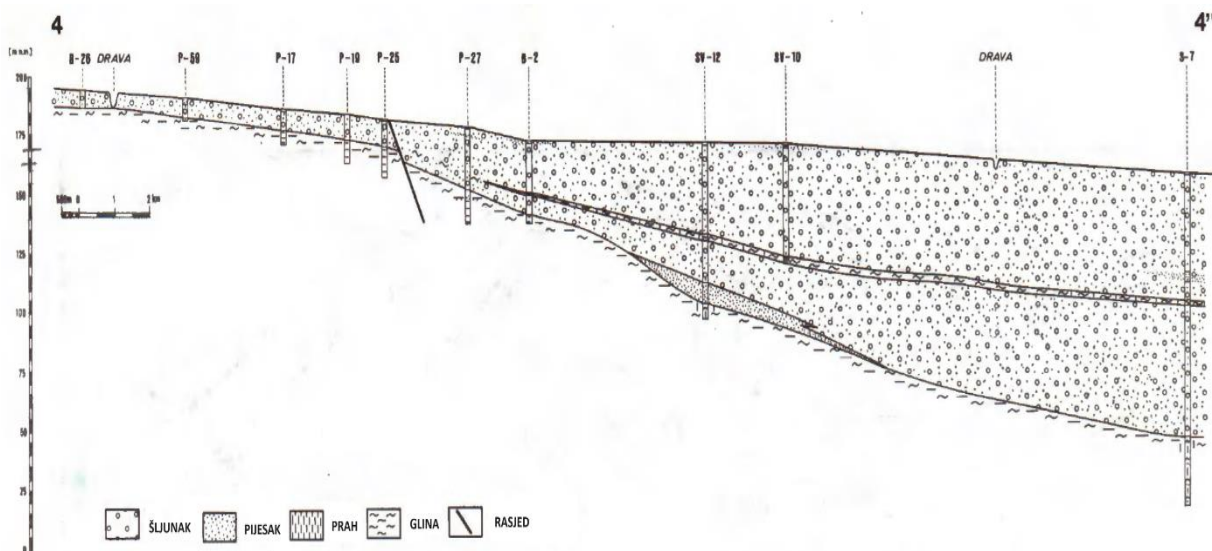
Slika 1. Područje istraživanja varaždinskog vodonosnika u sklopu projekta MAURICE

Grad Varaždin se nalazi na važnom zemljopisnom području, često se naziva "sjeverozapadnim vratima Hrvatske" (Varaždin, 2024). Osim prometne povezanosti poznato je i industrijsko središte, a prema popisu stanovništva iz 2021. godine gustoća naseljenosti ovog područja je 731 st./km<sup>2</sup> (DZS, 2024). Nadmorska visina ovog područja se kreće u rasponu 158 – 190 m n.m. Područje je karakterizirano umjereno kontinentalnom klimom s izraženim sezonskim varijacijama padalina. Varaždinski vodonosnik ima značajnu ulogu u opskrbi stanovništva

Varaždinske županije pitkom vodom, kao i za potrebe navodnjavanja u poljoprivredi te procese u industriji.

## 2.1. GEOLOŠKA GRAĐA VODONOSNIKA

Geološki gledano varaždinski vodonosnik građen je od slojeva pijeska i šljunka koji su taloženi tijekom pleistocena i holocena, a mjestimično i rijetko nalaze se u njemu i slojevi ilovače i gline (Urumović et al, 1990). Gotovo cijelo područje vodonosnika kartografski je prikazano Osnovnom geološkom kartom mjerila 1:100 000 list Varaždin, (Šimunić et al., 1981; 1983), a samo mali sjeverni dio listom Čakovec (Mioč & Marković, 1997, 1998). Debljina vodonosnika najmanja je najzapadnije, kod Ormoža (cca. 5 m), prema istoku se debljina povećava do preko 150 m južno od Preloga. Također, zanimljivost ovog područja je značajan proslojak slabopropusnog materijala (gline, praha, prašinstog pijeska i na mjestima treseta) koji se javlja kod grada Varaždina na otprilike 40 m dubine i dalje se proteže u svim bušotinama istočnije. Taj proslojak dijeli Varaždinski vodonosnik u dva vodonosna sloja (gornji i donji, kao što je prikazano na slici 2.



Slika 2. Uzdužni litološki presjek varaždinskog vodonosnika (Urumović et al., 1990)

Donju granicu vodonosnika, podinu, u najplićem dijelu (na zapadu) grade lapori i pješčenjaci. U središnjem dijelu vodonosnika podina je vrlo šarolika, negdje su na dnu vodonosnika nabušeni glina i prah, na nekim dijelovima prašinsti pijesak, a ponegdje lapor i nešto lignita.

Krovina vodonosnika je također holocenske starosti, najčešće je građena od gline, praha i prašinstog pijeska. Debljina krovinskih naslaga je također promjenjiva, u najvećem dijelu promatranog prostora iznosi 1 do 2 m, oko grada Varaždina i uz rijeku Dravu ta debljina može biti i manja od metra pa se može reći da pokrovnih naslaga gotovo ni nema (Kovač et al., 2017). Nešto deblja krovina nalazi se na južnom dijelu vodonosnika gdje joj debljina ide i do 9 m.

## **2.2. HIDROGEOLOŠKE ZNAČAJKE**

Varaždinski vodonosnik je složeni hidrogeološki sustav izgrađen od dobropropusnih šljunaka i pijesaka kvartarne starosti, pojednostavljenom strukturom razlikuje se gornji i dublji sloj vodonosnika, između kojih je slabo propusni sloj gline. Smjer toka podzemne vode uglavnom je SZ–JI i paralelan je sa smjerom toka rijeke Drave (Marković et al., 2020). Ovaj vodonosnik je ključan za opskrbu pitkom vodom u varaždinskoj regiji, a njegova struktura i karakteristike igraju važnu ulogu u dinamici podzemnih voda. Na području vodonosnika napravljena su tri vodocrpilišta (Vinokovščak, Varaždin, Bartolovec), svaki na svom području ima više zdenaca iz kojih se voda crpi za potrebe vodoopskrbe stanovništva u Varaždinskoj županiji.

Gornji vodonosnik je otvorenog tipa, što znači da nema nepropusnih pokrovnih naslaga već je izravno izložen infiltraciji oborinskih voda. Ovaj sloj se sastoji od šljunka i pijeska, s debljinom koja u određenom dijelu prelazi 100 m. Prosječna hidraulička vodljivost ovog sloja varira od 85 do 340 m po danu, što omogućuje učinkovito kretanje podzemnih voda. Na području vodocrpilišta Vinokovščak, gornji vodonosnik doseže dubinu od 27 m. Zapadno od ovog vodocrpilišta, sloj se proteže do 20 metara, dok jugoistočno može doseći dubine veće od 32 m. Kod vodocrpilišta Varaždin, ovaj sloj doseže 42 m, a kod Bartolovca 52 m (Nakić et al., 2018).

Donji vodonosnik varaždinskog vodonosnika je poluzatvorenog tipa, budući da je između slabopropusni proslojak gline pa to znači da je djelomično zaštićen od površinskih utjecaja. Sastavljen je pretežno od pjeskovitog materijala, a hidraulička vodljivost mu je do 85 m po danu. Na području vodocrpilišta Bartolovec, donji vodonosnik se nalazi na dubinama od 55 do preko 100 m. Na vodocrpilištu Varaždin, ovaj sloj se proteže između 46 i 64 m, dok se na vodocrpilištu Vinokovščak nalazi na dubinama od 22 do 50 m (Rončević, 2020).

Vodonosnik se dominantno napaja oborinama. Akumulacije Ormoškog i Varaždinskog jezera izgrađene na rijeci Dravi uzrokovale su podizanje razine podzemnih voda u okolnim područjima, iako je taj utjecaj smanjen udaljavanjem od akumulacija (Urumović et al 1990).

Transmisivnost vodonosnika se mijenja ovisno o debljini vodonosnika i hidrauličkoj vodljivosti. Kod Varaždina iznosi 7700 m<sup>2</sup>/dan, a kod Bartolovca 21000 m<sup>2</sup>/dan. Zahvaljujući povoljnim hidrogeološkim značajkama i velikoj količini podzemne vode akumulirane u vodonosniku, podzemne vode ovog vodonosnika su svrstane u strateške zalihe podzemnih voda RH (HGI, 2015). Održavanje kvalitete i kvantitete podzemnih voda zahtijeva kontinuirano praćenje i upravljanje, uzimajući u obzir hidrogeološke karakteristike i potencijalne izvore onečišćenja.

### **2.3. HIDROLOŠKE KARAKTERISTIKE**

Hidrologija ovog područja obilježena je rijekom Dravom, a glavne karakteristike definirane su specifičnim klimatskim, geološkim i hidrološkim uvjetima koji zajedno utječu na dinamiku podzemnih i površinskih voda. Rijeka Drava spada u skupinu brzih rijeka s većim opadanjem, zbog čega je bilo moguće izgraditi ukupno 23 hidroelektrane zajedno u Republici Austriji, Republici Sloveniji i Republici Hrvatskoj (tri u RH) (Čuljak et al., 2022).

Područje varaždinskog vodonosnika nalazi se u zoni umjereno kontinentalne klime koja se odlikuje toplim ljetima i hladnim zimama. Prosječna godišnja količina padalina kreće se između 800 i 1200 mm, s najviše oborina u proljetnim i jesenskim mjesecima (Marković et al., 2020). Ove sezonske padaline ključne su za prihranjivanje vodonosnika, dok snježni pokrivač tijekom zime postupno otapanjem doprinosi podzemnim vodama. Rijeka Drava teče paralelno s vodonosnikom i služi kao glavna površinska vodena masa koja utječe na dinamiku podzemnih voda. Drava doprinosi akumulaciji podzemnih voda kroz procese infiltracije, osobito tijekom visokih vodostaja u proljetnim i jesenjim razdobljima. Ova interakcija između rijeke i vodonosnika ključna je za održavanje ravnoteže vodenog ciklusa u regiji. Hidrološki ciklus u području varaždinskog vodonosnika utječe na slijedeće:

- Infiltraciju – oborine prodiru kroz pokrovne naslage i dopijevaju do vodonosnika. Ovaj proces je ključan za prihranjivanje podzemnih voda, osobito tijekom kišnih perioda.

- Transpiraciju i evaporaciju – biljke uzimaju vodu iz tla i vraćaju je u atmosferu kroz transpiraciju, dok isparavanje sa slobodne vodne površine te također s površinskih naslaga tla smanjuju dostupnu vodu za infiltraciju.
- Podzemne tokove – voda unutar zasićenog dijela vodonosnika kreće se prema dubljim dijelovima vodonosnika, slijedeći prirodni nagib terena i hidraulički gradijent. Ovi tokovi su ključni za transport podzemnih voda prema izvorištima i bunarima.
- Izvore i bunare – na mjestima gdje podzemna voda dopijeva na površinu ili gdje je crpljena iz bunara, ona postaje dostupna za korištenje u domaćinstvima, poljoprivredi i industriji (Kovač et al., 2017).

## 2.4. KVALITETA PODZEMNE VODE

Kvaliteta podzemne vode u varaždinskom vodonosniku rezultat je složenih interakcija između klimatskih uvjeta (količine i intenziteta oborina), geološke građe terena (dobro propusnih slojeva u vodonosniku i nepostojanje značajnijih pokrovnih naslaga) te možda najviše ljudskih aktivnosti. Održavanje kvalitete i kvantitete podzemnih voda zahtijeva sustavno praćenje i upravljanje, uzimajući u obzir sve prirodne i antropogene čimbenike koji utječu na ovaj vitalni resurs (Kovač et al., 2017).

Na području varaždinskog vodonosnika identificiran je veliki broj potencijalnih i stvarnih izvora opasnosti koje prijete onečišćenjem podzemnih voda na tom području. Ovo područje je prilično razvijeno, s poljoprivredom i peradarstvom među najvažnijim gospodarskim granama. Industrijska djelatnost je relativno manjeg značaja i gotovo je u potpunosti smještena u gradu Varaždinu koji se nalazi u središtu vodonosnika (Larva et al., 2023). Visoke koncentracije nitrata u podzemnim vodama prvi put su primijećene 1970-ih (Grđan et al., 1991).

Od tri vodocrpilišta koja su prisutna na ovom području dva još rade punim kapacitetom — Bartolovec i Vinokovščak. Vodocrpilište Varaždin nekada glavni izvor pitke vode, napušteno je zbog visokih koncentracija nitrata u podzemnim vodama. Nedavna studija identificirala je odlagališta peradarskog otpada koja se nalaze u priljevnom području vodocrpilišta Varaždin kao glavni izvor onečišćenja nitratima u zdencima na tom vodocrpilištu (Šrajbek et al., 2022).

Međutim, nedavno je uočen trend povećanja koncentracija nitrata u vodi koja se crpi iz gornjeg vodonosnika. Očekuje se da će se ovaj trend nastaviti pod pretpostavkom održavanja



dosadašnje dinamike ispiranja nitrata s površine u podzemne vode, kao što je pokazano numeričkim modeliranjem transporta nitrata (Marković et al., 2020).

Iako su nitrati najviše istraženi i najviše objavljivani tip onečišćenja na ovom području, to svakako nije jedino što može zaprijetiti kakvoći vode u ovom vodonosniku. S obzirom da su aktivnosti koje su u ovim studijama izdvojene kao potencijalni izvori onečišćenja upravo poljoprivreda, industrija i komunalni kanalizacijski sustavi, one su u ranijem dijelu ovoga rada izdvojene i kao potencijalni izvori za MO. Stoga je posebno zanimljivo sagledati to u tom kontekstu.

## **2.5. REGISTAR ONEČIŠĆAVANJA OKOLIŠA I POTENCIJALNI IZVORI MIKROONEČIŠĆIVALA**

Registar onečišćivanja okoliša (ROO) predstavlja informacijski sustav u Republici Hrvatskoj namijenjen prikupljanju, obradi i javnom objavljivanju informacija o emisijama i prijenosima onečišćujućih tvari u okoliš. Registar igra ključnu ulogu u praćenju i upravljanju kvalitetom okoliša, pružajući transparentnost i informiranje javnosti o stanju okoliša. ROO je uspostavljen na temelju Zakona o zaštiti okoliša, a njegova je svrha prikupljanje podataka o emisijama i imisijama štetnih tvari u zrak, vodu i tlo, kao i o prijenosu otpada i onečišćujućih tvari iz industrije i drugih aktivnosti. Podaci se prikupljaju od subjekata koji imaju značajne emisije ili imisije onečišćujućih tvari te su obvezni te podatke prijavljivati. Ti se podaci analiziraju i pohranjuju u bazu podataka iz koje se izrađuju izvještaji o stanju okoliša. Javnosti su ti podaci dostupni putem internetskih platformi, što omogućuje građanima, akademskim ustanovama, vladinim i nevladinim organizacijama za zaštitu okoliša pristup tim informacijama.

ROO je pravno usklađen s relevantnim europskim propisima, uključujući Protokol o registrima ispuštanja i prijenosa onečišćujućih tvari. Podaci dostupni u registru uključuju emisije štetnih tvari u zrak, emisije u vodu, uključujući štetne tvari poput nitrata, fosfata, teških metala; te informacije o vrstama i količinama prijenosa otpada. Osim toga, ROO nudi i prostorne informacije što omogućava smještaj objekata na karti. Korištenje ROO omogućeno je svim građanima s ciljem poticanja svijesti i angažmana u pitanjima zaštite okoliša. Osim toga, Vlada koristi te podatke za razvoj i provedbu politika i zakona o zaštiti okoliša, a podaci se koriste i u znanstvene svrhe (MZOZT, 2024). Za vođenje registra odgovorno je Ministarstvo zaštite

okoliša i zelene tranzicije Republike Hrvatske. S obzirom na sve navedeno, jasno je da ROO predstavlja važan alat u zaštiti okoliša.

Postavljenim upitom na ROO moguće je izdvojiti sve poznate izvore opasnosti za podzemne vode u području varaždinskog vodonosnika. Potencijalni izvori MO mogu biti iz različitih antropogenih izvora onečišćenja, a neki od njih su (Miklec, 2022):

1. Poljoprivreda - Poljoprivredne aktivnosti su jedan od glavnih izvora MO u varaždinskom vodonosniku. Veliki broj peradarskih farmi i odlagališta otpadnog materijala s istih izvor su velikog broja štetnih tvari poput lijekova koji se koriste u veterinarskoj medicini, hormona, dezinficijensa i slično, a koji vrlo lako mogu dospjeti u podzemnu vodu. Također je prisutno i ratarstvo gdje korištenje pesticida, herbicida i umjetnih gnojiva može dovesti do infiltracije tih kemikalija u podzemne vode. Dugotrajna upotreba ovih sredstava može uzrokovati nakupljanje štetnih spojeva u tlu i vodi, što može imati dugoročne negativne učinke na kvalitetu podzemnih voda.
2. Industrijska postrojenja: Industrijske aktivnosti u varaždinskoj regiji također predstavljaju značajan izvor MO. Varaždinski kraj poznat je po prehrambenoj industriji, metalurškoj, tekstilnoj i kožarskoj industriji. Otpadne vode iz industrijskih postrojenja mogu sadržavati razne kemikalije, teške metale i organska zagađivala. Razna otapala, maziva, usporivači gorenja, zaštitna sredstva i slično na taj način mogu dospjeti u podzemnu vodu. Ukoliko se otpadne vode nepropisno tretiraju ili ispuštaju, mogu kontaminirati površinske vode koje potom infiltriraju u podzemne slojeve.
3. Komunalne otpadne vode: Gradske otpadne vode koje nisu adekvatno pročišćene prije ispuštanja u okoliš također mogu biti izvor MO. Grad Varaždin ima uređaj za pročišćavanje otpadnih voda drugog stupnja, no to najčešće nije dovoljno za uklanjanje MO iz vode. Farmaceutski proizvodi, lijekovi, proizvodi za osobnu njegu, sredstva za čišćenje i razni kemijski spojevi prisutni u kućanskom otpadu mogu prodrijeti u podzemne vode, posebno u područjima gdje postoji direktna infiltracija.
4. Promet i infrastruktura: Površinske vode koje dolaze u kontakt s cestama, parkiralištima i drugim urbanim površinama mogu sadržavati razna onečišćivala poput ulja, goriva i metala. Oborine koje ispiru ove površine mogu prenijeti ta onečišćivala u podzemne vode.
5. Deponiji i odlagališta otpada: Nepropisno upravljanje deponijima i odlagalištima otpada može dovesti do curenja procjedne vode, tekućine bogate onečišćujućim tvarima, u tlo

i podzemne vode. Pri tome štetne tvari mogu uključivati teške metale, organske kemikalije i druge opasne tvari, tako i MO.

ROO je ključan za praćenje i kontrolu izvora onečišćenja koji mogu utjecati na kvalitetu podzemnih voda varaždinskog vodonosnika. Identifikacija i upravljanje poljoprivrednim, industrijskim i komunalnim izvorima MO su od presudne važnosti za očuvanje ovog vitalnog resursa. Kroz kombinaciju regulacije, obrazovanja i tehnoloških rješenja, moguće je osigurati dugoročno očuvanje kvalitete podzemnih voda u varaždinskoj županiji.

### 3. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

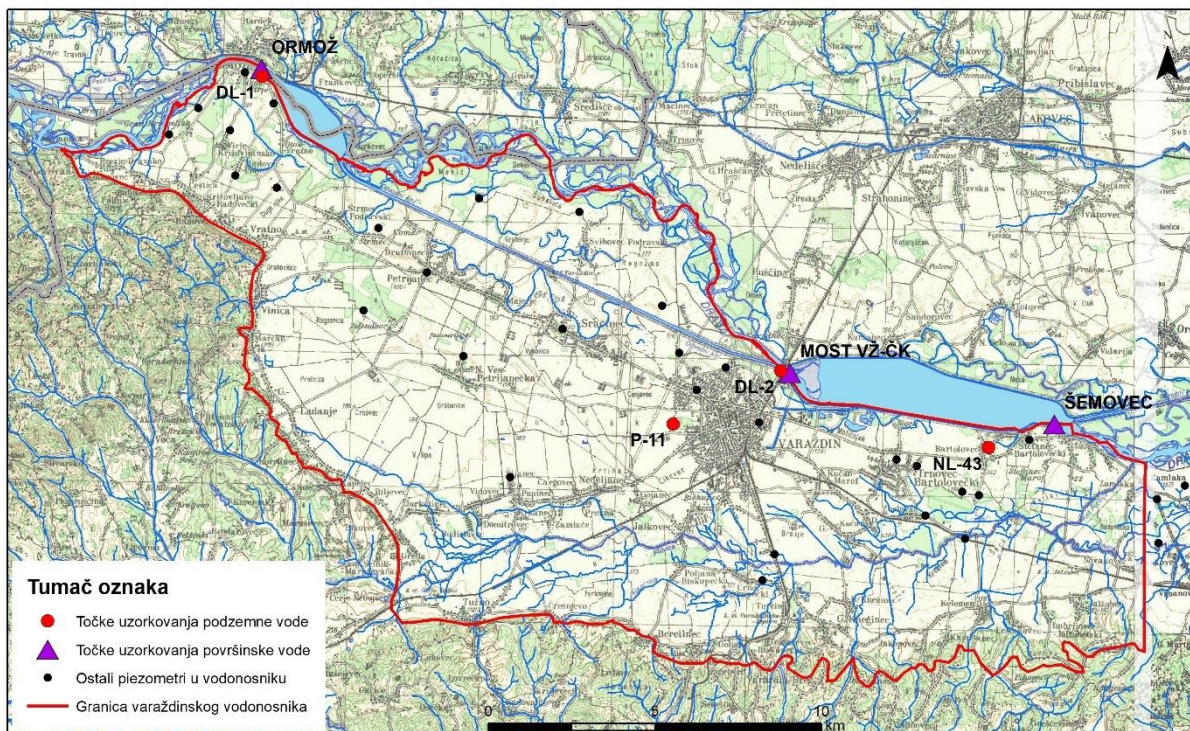
#### 3.1. POSTAVLJANJE MONITORINGA I UZORKOVANJE

Monitoring podzemnih voda u Hrvatskoj uređen je prema nacionalnim i europskim zakonodavnim okvirima, koji u prvom redu uključuje krovni zakon – Zakon o vodama (NN 66/19, 84/21, 47/23) te niz podzakonskih akata i direktiva Europske unije. Glavne i odgovorne institucije za provođenje monitoringa podzemnih voda u Hrvatskoj su Hrvatske vode i Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja. Trenutno ne postoji specifična nacionalna regulativa koja se isključivo bavi MO u podzemnim vodama, ali se prate kroz opće regulative o kvaliteti vode. Direktiva EU o prioritetnim tvarima (2013/39/EU) određuje popis prioritetnih tvari koje treba pratiti u vodama, uključujući određene MO. Nacionalni propisi – Pravilnik o граниčnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN26/2020) definira dozvoljene koncentracije različitih onečišćivala u otpadnim vodama koje mogu indirektno utjecati na podzemne vode. Razni projekti i istraživanja u suradnji s akademskim institucijama i međunarodnim organizacijama bave se identificiranjem i praćenjem MO.

Svaka uspostava monitoringa obuhvaća izradu plana monitoringa unutar kojeg se definiraju: mreže točaka motrenja, frekvencija uzorkovanja te pokazatelji koji se motre. Ukoliko se organizira kontinuirani monitoring to uključuje i postavljanje opreme (senzora) za kontinuirano praćenje kvalitete vode. Pri odabiru točaka motrenja treba obratiti pozornost da su bušotine raspoređene strateški po cijelom vodonosniku kako bi se dobili reprezentativni podaci o stanju podzemnih voda. Oprema koja je postavljena u okviru projekta MAURICE kontinuirano bilježi određene pokazatelje kvalitete vode (pH, temperaturu, vodljivost, razine podzemne vode) (Geotehnički fakultet Varaždin, 2024). Za ovaj diplomski rad nisu korišteni podaci kontinuiranog monitoringa već je uzorkovana podzemna voda iz četiri bušotine te površinska voda s tri lokacije na samoj rijeci Dravi (slika 3) i rađene su kemijske analize.

Za uzorkovanje podzemne vode koristile su se već postojeće bušotine ili piezometri na određenim lokacijama duž vodonosnika. Prva lokacija monitoringa je postaja Ormož, uzet je uzorak površinske vode rijeke Drave s mosta kod Ormoža (oznaka uzorka OD). U neposrednoj blizini te lokacije, iza desnog nasipa akumulacije Ormož uzorkovana je podzemna voda iz piezometra DL–1. Druga točka monitoringa smještena je uz grad Varaždin, kod mosta prema Čakovcu. Uzorkovana je opet površinska voda rijeke Drave odmah ispod mosta (DV) te podzemna voda iz bušotine DL–2 uz sam most. Treća lokacija je nedaleko strojarnice HE

Čakovec, gdje je uzet uzorak Drave iz akumulacije kod Šemovca (DŠ), te podzemna voda iz piezometra NL-43 koji se nalazi u Bartolovcu. Četvrta lokacija smještena je na samom vodocrpilištu Varaždin gdje je uzorkovana voda iz gornjeg vodonosnog sloja na piezometru P-11.



Slika 3. Prostorni smještaj točaka uzorkovanja na području istraživanja

### 3.2. PRIPREMA UZORAKA

Uzorci su prikupljeni u sterilnim posudama i transportirani do laboratorija uz poštivanje svih protokola za sprječavanje kontaminacije. Ponekad se uzorci pripremaju za analizu već na terenu filtriranjem i dodavanjem konzervansa prema potrebi kako bi se spriječila promjena kemijskog stanja uzorka do analize, ali s obzirom na pokazatelje koji su se u ovom slučaju pratili i kratko vrijeme do analize uzorci nisu konzervirani, a sva priprema odrađena je u laboratoriju.

Kod uzorkovanja podzemnih voda, na svakoj lokaciji najprije je izmjerena dubina do podzemne vode (slika 4) te je prije uzorkovanja pumpom ispumpan trostruki volumen samog piezometra, a zatim se uzorak zahvatio u staklenu bocu s plastičnim čepom volumena jedne litre (slika 5) koja se adekvatno pohranila u vozilo do završetka monitoringa na terenu.



*Slika 4. Mjerenje razine podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin*



*Slika 5. Uzimanje uzorka na piezometru NL – 43 kod Bartolovca*

Površinska voda uzorkovana je izravno spuštanjem staklene boce u vodotok (slika 6 a i b ). Na kraju su uzorci pohranjeni u hladnjak u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša sve do početka pripreme uzoraka i analize (slika 7 ).



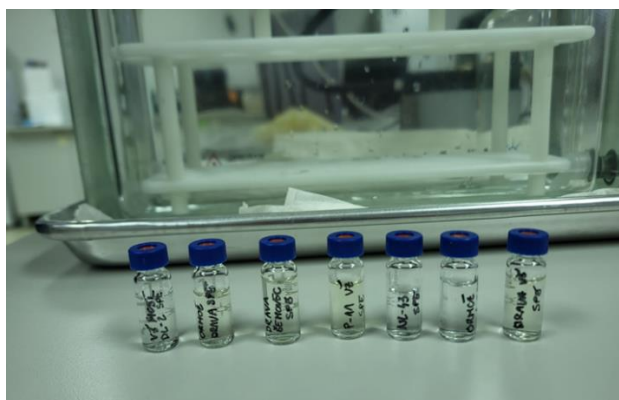
*Slika 6. Uzorkovanje rijeke Drave a) kod Ormoža, b) kod Varaždina*



*Slika 7. Uzorci s terena prije početka pripreme*

Prije same analize važno je uzorke pripremiti na odgovarajući način sukladno analizi koja se planira provesti. Postupci koji se primjenjuju na određenom uzorku ovise o vrsti uzorka, ciljnim spojevima koji se žele detektirati, vrsti analitičke opreme i tipu korištene kolone. Ovi postupci

su propisani metodologijom koja se koristi za provedbu analitičkog postupka. Izuzetno je važno koristiti laboratorijsko posuđe i otopine visoke čistoće. Deterdženti se nikada ne koriste za pranje posuđa; umjesto toga, sve se ispiru u odgovarajućim otapalima i potom u demineraliziranoj vodi, ovisno o korištenom otapalu u analitičkom postupku. Uzorci su pripremljeni na način da su potpuno otopljeni, profiltrirani kroz filter veličine 0,45 mikrona zbog veće količine suspendiranih čestica te je odrađena ekstrakcija na čvrstoj fazi, eng. *Solid Phase Extraction* (SPE) i pripremljeni u specijalne viala za automatsko uzorkovanje (slika 8). Pravilno izvedena priprema uzorka osigurava da će rezultati MS analize biti pouzdani i precizni, omogućujući preciznu identifikaciju i kvantifikaciju komponenti unutar složenih smjesa. Uzorci se često filtriraju, razrjeđuju i pripremaju pomoću metoda ekstrakcije kako bi se uklonile interferirajuće tvari i koncentrirali ciljani spojevi.



Slika 8. Viala

Ekstrakcija na čvrstoj fazi važna je jer su očekivane vrijednosti MO u uzorcima male pa je uzorak potrebno ukoncentrirati (Plantak, 2024). Svi uzorci prikupljeni u postupku uzorkovanja najprije su profiltrirani pomoću filtera proizvođača FilterBio (materijal: najlon, veličina pora: 0,45  $\mu\text{m}$ ). Pripravljene su otopine za kondicioniranje (5% metanola (MeOH) u vodi) i ispiranje (0,1% FA (mravlja kiselina) u vodi), nakon čega je provedena ekstrakcija čvrste faze (SPE) na sljedeći način (slika 9):

1. kondicioniranje s 3 ml MeOH i 3 mL H<sub>2</sub>O
2. propuštanje 400 ml uzorka
3. ispiranje s 5% MeOH u H<sub>2</sub>O
4. eluiranje u 1 ml MeOH





*Slika 9. Provođenje ekstrakcija čvrste faze*

Nakon pripreme uzoraka, analiza je izvršena na uređaju Agilent 6530 LC/MS Q - TOF. Priprema uzorka je ključni korak u ne ciljanoj analizi, a važno je očuvati što više različitih spojeva iz originalnog uzorka. Ne ciljano analiza koristi LC/MS Q - ToF za identifikaciju i kvantifikaciju prisutnih MO u uzorcima. Ova metoda omogućuje otkrivanje širokog spektra spojeva čak i u vrlo niskim koncentracijama.

Metoda je uključivala upotrebu mobilnih faza koje se standardno pripremaju u bocama označenima slovima A (0,1% FA u H<sub>2</sub>O) i B (0,1% FA u acetonitrilu (ACN)). Svaka boca imala je zasebnu cijev za protok, a udio toka i vrijeme miješanja otopina definirani su gradijentom opisanom u korištenoj metodi. Koristila se kolona Poroshell C-18, dimenzija 3 x 100 mm, s veličinom pora od 2,7 μm.

Rezultati analize prikazani su u obliku kromatograma, gdje su detektirane komponente identificirane i kvantificirane na temelju njihovih specifičnih vremena zadržavanja i masenih spektra. Korištenje LC/MS Q - ToF tehnologije omogućilo je visoko preciznu analizu i identifikaciju različitih kemijskih spojeva prisutnih u uzorcima rijeke Drave i podzemnih voda.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. REZULTATI LABORATORIJSKIH ANALIZA

Na svim uzorcima odmah na terenu izmjerena je temperatura, a u laboratoriju je najprije izmjerena pH vrijednost i električna vodljivost (slika 10). Rezultati svih mjerenja prikazani su u Tablici 1.

Tablica 1. Rezultati mjerenja pH i električne vodljivosti

Lokacija	Oznaka	pH	Električna vodljivost ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
Ormož – rijeka Drava	OD	7,43	337
Drava Šemovec	DŠ	7,33	313
Drava – Varaždin (kod mosta)	DV	7,14	320
Varaždin crpilište	P - 11	7,40	740
Piezometar u Bartolovcu	NL - 43	7,15	513
Piezometar Varaždin kod mosta	DL – 2	7,35	333
Piezometar kod jezera Ormož	DL - 1	7,27	632

Kao što je vidljivo iz Tablice 1., nema većih međusobnih odstupanja u mjerenim vrijednostima pH i električne vodljivosti.



Slika 10. Mjerenje pH i električne vodljivosti

## 4.2. REZULTATI ANALIZE NA LC/MS Q - TOF-u

Interpretacija rezultata ovisi o vrsti analize koja se provodi. U slučaju ciljane analize, gdje su specifični spojevi unaprijed određeni, postupak započinje pripremom otopine sa standardom poznate koncentracije koja se prvo snimi. Nakon toga, na isti način se pripremi i analizira uzorak. Analiza i tumačenje podataka vrše se pomoću softvera Agilent MassHunter. U ovom procesu, kromatogrami dobiveni snimanjem standarda uspoređuju se s kromatogramima uzorka. Prate se izotopske mase i vremena zadržavanja te se bilježi omjer dva prijelaza, što povećava točnost detekcije.

Kod neciljane analize, koja ima za cilj identificirati sve moguće spojeve u pripremljenom uzorku, koristi se softver Agilent MassHunter Qualitative Analysis (Qual). Podaci se analiziraju funkcijom *eng. Find by Formula* i pomoću Agilent biblioteke spremljenih podataka o ciljanim spojevima (Agilent Water PCDL). Ova biblioteka sadrži informacije poput naziva spojeva, njihove mase, vremena leta, molekulske formule i izgleda molekule. Važno je definirati kriterije prihvatljivosti koji uključuju:

- podudaranje vremena zadržavanja (unutar 0,015 minuta)
- odgovarajući izotopski razmak
- točnost mase (unutar 5 ppm)
- podudaranje spektralne biblioteke MS/MS.

Ovi kriteriji osiguravaju visoku preciznost i pouzdanost u identifikaciji spojeva tijekom analize (Vugrin., 2021).

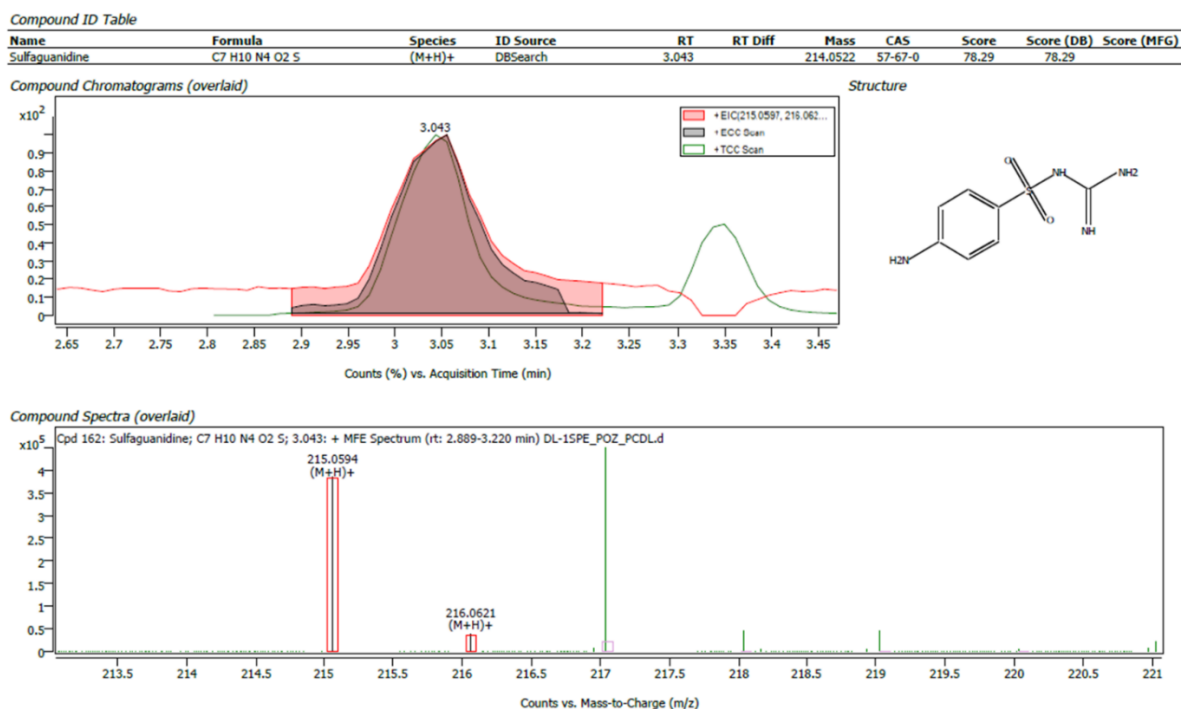
### 4.2.1. Rezultati za DL – 1 Piezometar kod jezera Ormož

Za svaku lokaciju uzorkovanja najprije je u tablici prikazan popis svih identificiranih spojeva, a nakon toga su prikazani rezultati za najistaknutije spojeve i objašnjen njihov mogući izvor. Za piezometar DL-1 rezultati neciljane analize nalaze se u tablici 2.

Tablica 2. Detektirani spojevi na lokaciji DL-1 Ormož

DL-1 ORMOŽ	
3,4,5-Trimethacarb	$C_{11}H_{15}NO_2$
4-Aminoantipyrine (Ampyrone)	$C_{11}H_{13}N_3O$
6-Acetylmorphine-d3	$C_{19}H_{18}D_3NO_4$
Acetophenone	$C_8H_8O$
Aniline	$C_6H_7N$
Azithromycin	$C_{38}H_{72}N_2O_{12}$
Betamethasone	$C_{22}H_{29}FO_5$
BZP/Benzylpiperazine	$C_{11}H_{16}N_2$
Clinafloxacin	$C_{17}H_{17}ClFN_3O_3$
Clopidol	$C_7H_7C_{12}NO$
DBP/Di-nbutylphthalate (Dibutyl phthalate)	$C_{16}H_{22}O_4$
EHT/Ethylhexyl triazone (Octyl triazone)	$C_{48}H_{66}N_6O_6$
Erythrohydrobupropion	$C_{13}H_{20}ClNO$
Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate	$C_{11}H_{21}NO_3$
Hexazinone	$C_{12}H_{20}N_4O_2$
Isoborneol	$C_{10}H_{18}O$
Kanamycin	$C_{18}H_{36}N_4O_{11}$
MDA/4,4'-Methylenedianiline	$C_{13}H_{14}N_2$
Melamine	$C_3H_6N_6$
Metamitron	$C_{10}H_{10}N_4O$
o-Toluidine	$C_7H_9N$
Picaridin (Bayrepel) (Icaridin)	$C_{12}H_{23}NO_3$
Pirimicarb	$C_{11}H_{18}N_4O_2$
Sertraline	$C_{17}H_{17}C_{12}N$
Sulfaguanidine	$C_7H_{10}N_4O_2S$
TCCP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate	$C_9H_{18}Cl_3O_4$
Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole)	$C_7H_7N_3$
Triethyl citrate	$C_{12}H_{20}O_7$
Zopiclone	$C_{17}H_{17}ClN_6O_3$

Nakon analize u softveru Agilent MassHunter Qualitative Analysis za prvu lokaciju otkriveni su brojni spojevi, no dva se posebno ističu zbog uočenih najviših pikova na dobivenom grafu (slika 11). Prvi spoj koji je uočen je sulfagvanidin, kemijske formule  $C_7H_{10}N_4O_2S$ , molekulske mase 214.25 g/mol. Sulfagvanidin je antimikrobni lijek iz grupe sulfonamida. Sulfonamidi su poznati po svojoj sposobnosti da inhibiraju rast bakterija. Koristi se u veterinarskoj i ljudskoj medicini za liječenje različitih bakterijskih infekcija. Djeluje protiv gram – pozitivnih i gram – negativnih bakterija. Što se tiče fizičko – kemijskih svojstva spoj je umjereno topljiv u vodi, ali njegova topljivost može varirati ovisno o pH vrijednosti otopine. Stabilan je pri sobnoj temperaturi, ali može se razgraditi pri izloženosti ekstremnim uvjetima kao što su visoka temperatura ili ekstremni pH (FENGCHEN GROUP CO. LTD, 2024).



Slika 11. Rezultati softvera *Qual* za postaju DL - 1

Drugi spoj koji se najviše ističe (slika 12) u analizi je heksazinon, kemijske formule  $C_{12}H_{20}N_4O_2$ , molekulske mase 252.32 g/mol. Heksazinon je herbicid iz klase triazinona, široko korišten u poljoprivredi za kontrolu širokog spektra korova. Fizičko – kemijska svojstva heksazinona je topljivost u vodi i organskim otapalima kao što su aceton i metanol. Stabilan je pri normalnim uvjetima skladištenja, ali može se razgraditi pod ekstremnim uvjetima poput visoke temperature ili pH ekstremnih vrijednosti. Heksazinon se široko koristi za suzbijanje korova u poljoprivrednim i šumskim gospodarstvima. Primjenjuje se na tlo ili folijarno, ovisno o ciljanim vrstama korova i fazi rasta. Njegova učinkovitost i širok spektar djelovanja čine ga popularnim izborom u upravljanju korovom. Treba slijediti sve propisane smjernice za uporabu i skladištenje kako bi se osigurala sigurnost i učinkovitost (NATURSIM, 2024).

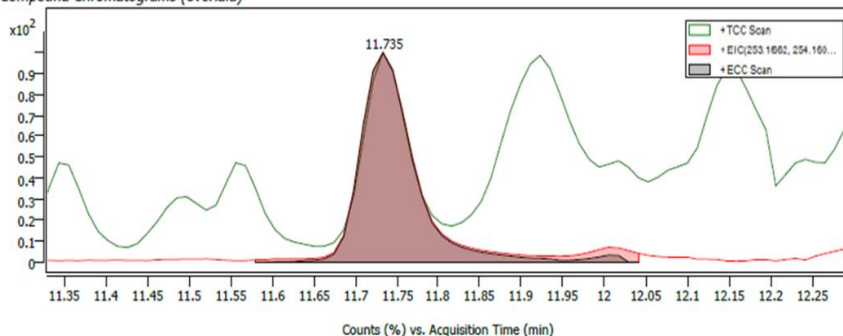
## Cpd. 530: Hexazinone

Name	Formula	RT	RI	Mass	CAS	ID Source	Score	Algorithm	Lib/DB
Hexazinone	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11.735		252.1581	51235-04-2	DBSearch	95.89	MFE	
Species	m/z	Score (Lib)	Num Spectra	Score (DB)	Hits	Score (MFG)	Score (RT)		
(M+Na) <sup>+</sup>	275.1472		3	95.89	1				

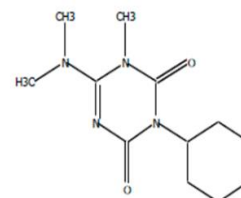
## Compound ID Table

Name	Formula	Species	ID Source	RT	RT Diff	Mass	CAS	Score	Score (DB)	Score (MFG)
Hexazinone	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	DBSearch	11.735		252.1581	51235-04-2	95.89	95.89	95.89

## Compound Chromatograms (overlaid)



## Structure



Slika 12. Rezultati softvera Qual za postaju DL – 1

## 4.2.2. Rezultati za lokaciju Drava Ormož

Za uzorak površinske vode uzeti na mostu kod Ormoža (lokacija Drava Ormož) rezultati neciljane analize nalaze se u tablici 3.

Tablica 3. Detektirani spojevi na lokaciji Drava Ormož

DRAVA ORMOŽ	
17beta-Estradiol (E2) C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Cumene hydroperoxide C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
4-Aminoantipyrine (Ampyrone) C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	Cymoxanil (Curzate) C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Enrofloxacin C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	DBP/Di-nbutylphthalate C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
Tulobuterol C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO	DEP/Diethyl phthalate C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
2-tert-Butyl-4-methoxyphenol (Butylated hydroxyanisole) C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Ethinylestradiol (EE2) C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N O <sub>3</sub>
6-Acetylmorphine-d3 C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	Flutamide C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ampicillin C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	Gabapentin C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
Aniline C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	Hexazinone C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Bensulfuron-methyl (Bianmihuanglong) C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S	Hydromorphone-d3 C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>
BZP/Benzylpiperazine C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	MDA/4,4'- Methylene dianiline C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
Clofentezine C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Melengestrol acetate C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>
	Mesocarb C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
	Metamitron C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O

Minoxidil C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O
Napropamide C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>
n-Heptylphenol C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O
o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N
PFPeA/Perfluoropentanoic acid C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>
Phendimetrazine C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO
Phenmetrazine C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO
Picaridin (Bayrepel) (Icaridin) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>
Pirimicarb C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Pyrithyldione C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Sulfamethoxazole-13C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> [13C] <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S

Tapentadol C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO
TBP/Tributylphosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P
TCCP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
Terbutylazine-desethyl-2-OH C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O
Tolazamide C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>
Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Trimethoprim-d9 C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> D <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Vildagliptin C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>

Spoj koji se ističe na postaji Drava Ormož je klofentezin, kemijske formule C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> te molekulske mase 319.15 g/mol (slika 13). Klofentezin je akaricid, kemijski spoj koji se koristi za suzbijanje grinja u poljoprivredi. Ovaj spoj posebno je učinkovit protiv crvenih pauka (*Tetranychus* spp.) i drugih štetnih grinja koje napadaju voćke, povrće i ukrasne biljke. Fizičko – kemijska svojstva klofentezina je slaba topivost u vodi, ali dobro otapanje u organskim otapalima kao što su aceton i etanol. Stabilan je pri normalnim uvjetima skladištenja, ali može biti osjetljiv na razgradnju pri izloženosti visokim temperaturama ili jakom svjetlu. Klofentezin ima nisku toksičnost za sisavce i korisne insekte, što ga čini sigurnim za upotrebu u poljoprivredi kada se koristi prema propisanim uputama (PLANT HORMONES, 2024). Međutim, kao i kod svih pesticida, važno je pažljivo upravljati njegovom primjenom kako bi se minimalizirali negativni utjecaji na okoliš .

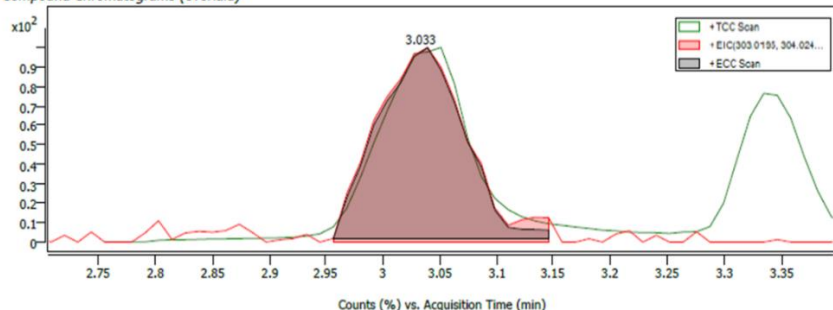
## Cpd. 42: Clofentezine

Name	Formula	RT	RI	Mass	CAS	ID Source	Score	Algorithm	Lib/DB
Clofentezine	C14 H8 Cl2 N4	3.033		302.0139	74115-24-5	DBSearch	62.14	MFE	
Species	m/z	Score (Lib)	Num Spectra	Score (DB)	Hits	Score (MFG)	Score (RT)		
(M+H) <sup>+</sup>	303.0208		3	62.14	1				

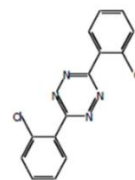
## Compound ID Table

Name	Formula	Species	ID Source	RT	RT Diff	Mass	CAS	Score	Score (DB)	Score (MFG)
Clofentezine	C14 H8 Cl2 N4	(M+H) <sup>+</sup>	DBSearch	3.033		302.0139	74115-24-5	62.14	62.14	

## Compound Chromatograms (overlaid)



## Structure



Slika 13. Rezultati softvera Qual za postaju Drava Ormož

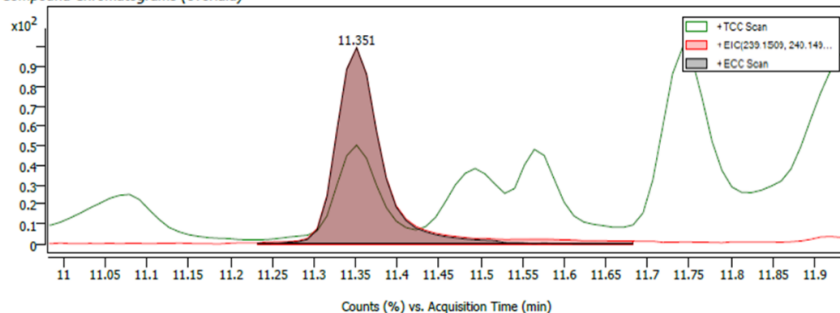
Idući spoj kojeg je važno istaknuti nakon provedene analize jest pirimikarb, kemijske formule  $C_{11}H_{18}N_4O_2$ , molekulske mase 238.29 g/mol (slika 14). Pirimikarb je karbamatni insekticid koji se koristi za suzbijanje različitih vrsta lisnih uši u poljoprivredi. Zbog svoje specifičnosti i učinkovitosti, pirimikarb se široko koristi u zaštiti usjeva kao što su voće, povrće i ukrasne biljke. Fizičko – kemijska svojstva pirimikarba je umjerena topivost u vodi i dobro topiv u organskim otapalima kao što su metanol i aceton. Stabilan je pri normalnim uvjetima skladištenja, ali može se razgraditi pri izloženosti visokim temperaturama ili ekstremnim pH vrijednostima. Pirimikarb ima umjerenu toksičnost za sisavce, ali nisku toksičnost za mnoge korisne insekte poput oprašivača (MPRH - FIS, 2024). Ipak, potrebno je pažljivo upravljati njegovom primjenom kako bi se smanjio rizik za neciljane organizme i okoliš. Treba slijediti sve propisane smjernice za uporabu i skladištenje.



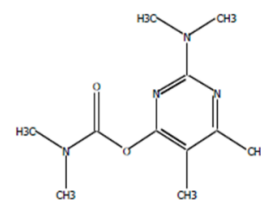
Compound ID Table

Name	Formula	Species	ID Source	RT	RT Diff	Mass	CAS	Score	Score (DB)	Score (MFG)
Pirimicarb	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	DBSearch	11.351	3.076	238.1421	23103-98-2	94.29	94.29	

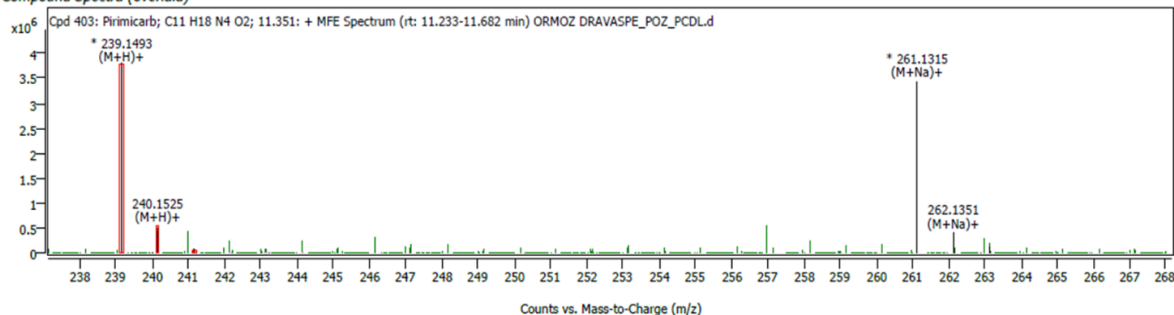
Compound Chromatograms (overlaid)



Structure



Compound Spectra (overlaid)



Slika 14. Rezultati softvera Qual za postaju Drava Ormož

#### 4.2.3. Rezultati za piezometar DL-2

Za uzorak podzemne vode uzeti u piezometru DL-2 koji se nalazi ispod mosta Varaždin – Čakovec rezultati neciljane analize nalaze se u tablici 4.

Tablica 4. Detektirani spojevi na lokaciji DL-2 Varaždin

DL-2 VARAŽDIN	
17beta-Estradiol (E2) C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Cymoxanil (Curzate) C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
2,6-Xylidine (Lidocaine-M)	DEP / Diethyl phthalate C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
(Dimethylaniline) C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	Ethinylestradiol (EE2) C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate
4-Aminoantipyrine (Ampyrone) C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>
6-Acetylmorphine-d3 C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	Fluocinolone acetonide C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> F <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Acetophenone C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Flutamide C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Betamethasone C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> FO <sub>5</sub>	Gabapentin C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
BTA/Benzotriazole C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	Hexazinone C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Ciprofloxacin C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	MDEA (MDE) C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
Cumene hydroperoxide C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Metamitron C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O
	Napropamide C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>

o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N
PFBS/Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS) C <sub>4</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S
PFPeA/Perfluoropentanoic acid C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>
Phendimetrazine C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO
Phenmetrazine C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO
Picaridin (Bayrepel) (Icaridin) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>
Pirimicarb C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Sucralose C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Sulfamethoxazole-13C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> [13C] <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S

TBP/Tributylphosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P
T CPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
Tolazamide C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>
TPPA/Triphenyl phosphate C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P
Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Zopiclone C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub>

Na ovoj lokaciji istaknuo se spoj cimoksanil, kemijske formule C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, molekulske mase 198.18 g/mol (slika 15). Cimoksanil je sistemski fungicid koji se koristi za zaštitu biljaka od gljivičnih bolesti, posebno plamenjače koja napada krumpir i rajčicu. Što se tiče fizičko – kemijskih svojstva cimoksanil je slabo topiv u vodi, ali dobro topiv u organskim otapalima kao što su aceton i metanol. Stabilan je pri normalnim uvjetima skladištenja, ali može se razgraditi pri izloženosti visokim temperaturama ili jakom svjetlu. Cimoksanil ima umjerenu toksičnost za sisavce, ali nisku toksičnost za mnoge korisne insekte i oprašivače. Ipak, važno je slijediti propisane smjernice za primjenu kako bi se minimalizirao utjecaj na okoliš (SYNGENTA HRVATSKA, 2024). Treba izbjegavati prskanje u blizini vodenih tijela kako bi se spriječila kontaminacija vodnih ekosustava.

Također jedan od istaknutih spojeva na tom području je 3, 4, 5 - trimetakarb, kemijske formule C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>, molekulske mase 193.24 g/mol (slika 16). 3, 4, 5 - trimetakarb je kemijski spoj koji pripada klasi karbamata. Karbamati su poznati po svojoj upotrebi kao pesticidi i insekticidi, ali 3, 4, 5 - trimetakarb može imati specifične primjene ovisno o njegovim kemijskim i fizičkim svojstvima. Spoj je umjereno topiv u vodi i organskim otapalima poput etanola i metanola. Stabilan je pri normalnim uvjetima skladištenja, ali može se razgraditi pod ekstremnim uvjetima kao što su visoke temperature ili ekstremni pH. Karbamati, uključujući 3, 4, 5 - trimetakarb, mogu imati toksične učinke na ne - ciljane organizme, uključujući korisne insekte, ptice i vodene organizme (NCBI, 2024d). Stoga je važno pažljivo upravljati primjenom kako bi se minimizirali negativni utjecaji na okoliš. Pridržavanje propisanih smjernica za uporabu i izbjegavanje prekomjernih doza ključno je za osiguranje sigurnosti.

## Compound Details

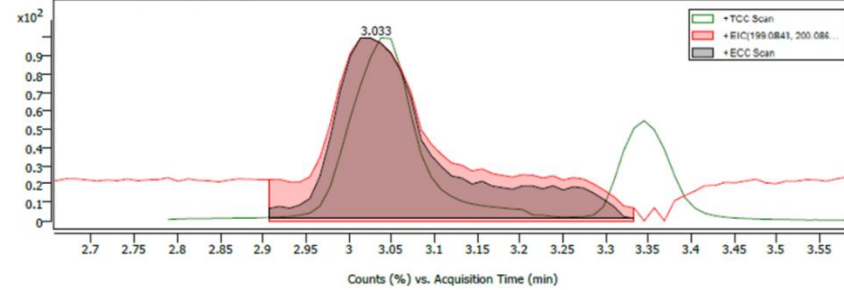
### Cpd. 24: Cymoxanil (Curzate)

Name	Formula	RT	RT	Mass	CAS	ID Source	Score	Algorithm	Lib/DB
Cymoxanil (Curzate)	C7 H10 N4 O3	3.033		198.0757	57966-95-7	DBSearch	62.59	MFE	
Species	m/z	Score (Lib)	Num Spectra	Score (DB)	Hits	Score (MFG)	Score (RT)		
(M+H)+	199.0831		3	62.59	1				

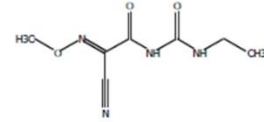
### Compound ID Table

Name	Formula	Species	ID Source	RT	RT Diff	Mass	CAS	Score	Score (DB)	Score (MFG)
Cymoxanil (Curzate)	C7 H10 N4 O3	(M+H)+	DBSearch	3.033	-5.068	198.0757	57966-95-7	62.59	62.59	62.59

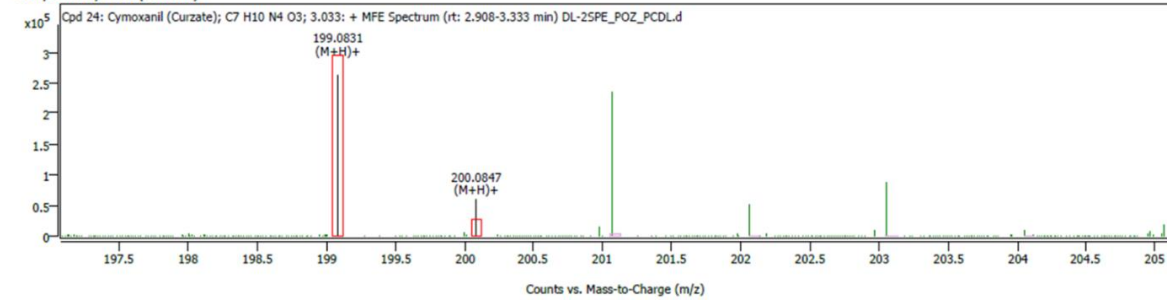
### Compound Chromatograms (overlaid)



### Structure



### Compound Spectra (overlaid)

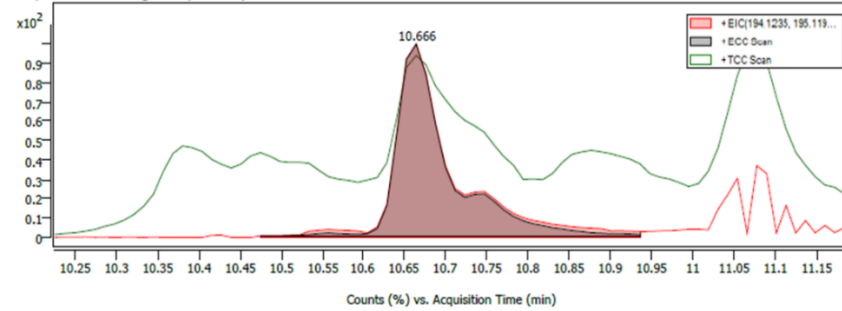


Slika 15. Rezultati softvera Qual za postaju DL – 2

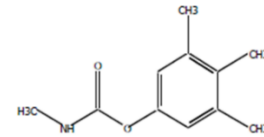
## Compound Discovery Report



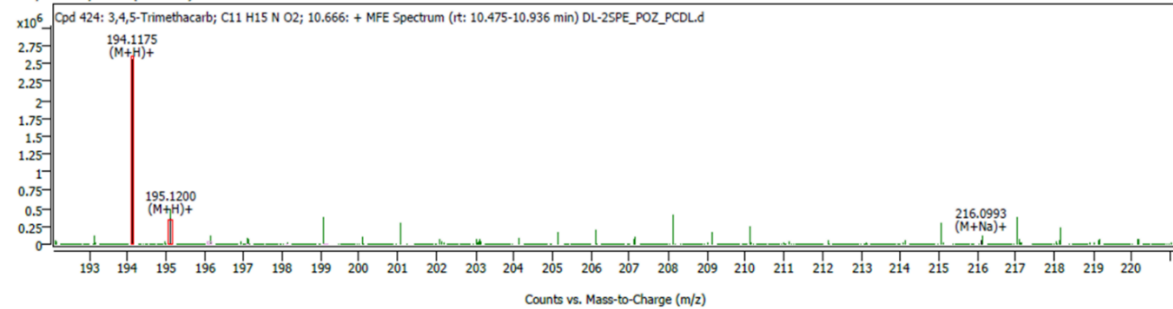
### Compound Chromatograms (overlaid)



### Structure



### Compound Spectra (overlaid)



Slika 16. Rezultati softvera Qual za postaju DL – 2

#### 4.2.4. Rezultati za lokaciju Drava Varaždin

Za uzorak površinske vode uzeti iz rijeke Drave ispod cestovnog mosta Varaždin - Čakovec (lokacija Drava Varaždin) rezultati neciljane analize nalaze se u tablici 5.

Tablica 5. Detektirani spojevi na lokaciji Drava Varaždin

DRAVA VARAŽDIN	
17 beta-Estradiol (E2) C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	MDEA (MDE) C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	Metamitron C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O
4-Formylaminoantipyrine C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Minoxidil C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O
6-Acetylmorphine-d3 C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	Naphazoline C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
Acetophenone C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	NMP/Nmethylpyrrolidone C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO
Aniline C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N
Betamethasone C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> FO <sub>5</sub>	Penciclovir C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
BTA/Benzotriazole C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	Phenazone (Antipyrine) C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
Celecoxib C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	Phendimetrazine C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO
Chlortoluron (Chlorotoluron) C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O	Phenmetrazine C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO
DBP/Di-nbutylphthalate (Dibutyl phthalate) C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Picaridin (Bayrepel) (Icaridin) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>
Demeton-Smethylsulfoxide C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	Pirimicarb-desmethylformamido C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Digoxin C <sub>41</sub> H <sub>64</sub> O <sub>14</sub>	Propoxur C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>
Dioxybenzone (Benzophenone-8) C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Spiroxamine C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub>
Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	Sulfaguanidine C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S
Fenazaquin C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	TBEP/Tris (2-butoxyethyl) phosphate C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>7</sub> P
Fleroxacin C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	TBP/Tributylphosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P
Fluocinolone acetonide C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> F <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	TCPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
Flutamide C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>
Gemfibrozil C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	TPPA/Triphenyl phosphate C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P
Heroin C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub>	Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Hexazinone C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Tri-iso-butyl phosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P
Hinokitiol C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Trinexapac-ethyl C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>
MDA/4,4'-Methylenedianiline C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	Zopiclone C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub>

Spoj koji se ističe na lokaciji Drava Varaždin je demeton – S – metil sulfoksid, kemijske formule C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>, molekulske mase 246.29 g/mol (slika 17). Demeton – S – metil sulfoksid

je organofosforni insekticid i akaricid koji se koristi za suzbijanje širokog spektra insekata i grinja u poljoprivredi. Ovaj spoj je poznat po svojoj učinkovitosti u kontroli štetnika na različitim usjevima, uključujući voće, povrće i žitarice. Fizičko – kemijska svojstva demeton – S – metil sulfoksid je topivost u vodi i organskim otapalima poput acetona i metanola, te stabilnost pri normalnim uvjetima skladištenja, ali može se razgraditi pri visokim temperaturama i ekstremnim pH vrijednostima. Demeton – S – metil sulfoksid ima umjerenu do visoku toksičnost za sisavce i može biti opasan za vodene organizme i korisne insekte poput pčela. Stoga je važno pažljivo upravljati njegovom primjenom, slijediti propisane smjernice za uporabu i poduzeti mjere opreza kako bi se minimizirali negativni utjecaji na okoliš. Izbjegavajte prskanje u blizini vodenih tijela i tijekom cvatnje biljaka kako bi se smanjio rizik za oprašivače (NCBI, 2024a).

**Cpd. 290: Demeton-S-methylsulfoxide**

Name	Formula	RT	RI	Mass	CAS	ID Source	Score	Algorithm	Lib/DB
Demeton-S-methylsulfoxide	C6 H15 O4 P S2	3.342		246.0149	301-12-2	DBSearch	67.24	MFE	

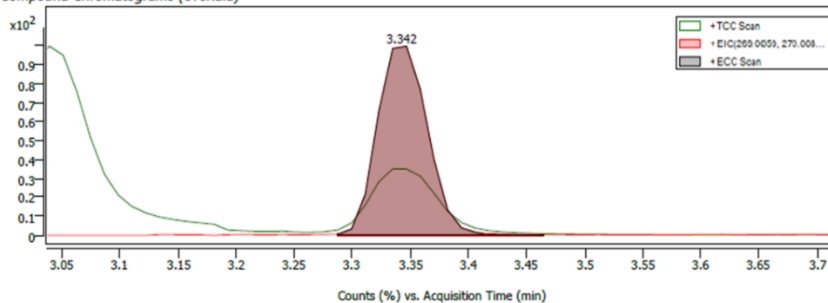
  

Species	m/z	Score (Lib)	Num Spectra	Score (DB)	Hits	Score (MFG)	Score (RT)
(M+Na)+	269.0041		3	67.24	1		

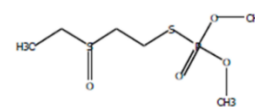
**Compound ID Table**

Name	Formula	Species	ID Source	RT	RT Diff	Mass	CAS	Score	Score (DB)	Score (MFG)
Demeton-S-methylsulfoxide	C6 H15 O4 P S2	(M+Na)+	DBSearch	3.342		246.0149	301-12-2	67.24	67.24	

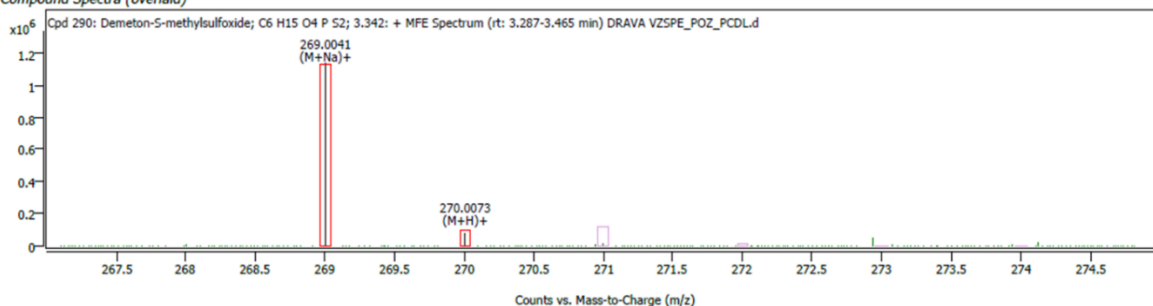
**Compound Chromatograms (overlaid)**



**Structure**



**Compound Spectra (overlaid)**



Slika 17. Rezultati softvera Qual za postaju Drava Varaždin

#### 4.2.5. Rezultati za lokaciju P – 11

Za uzorak podzemne vode uzeti iz piezometra P - 11 (lokacija na vodocrpilištu Varaždin) rezultati neciljane analize nalaze se u tablici 6.

Tablica 6. Detektirani spojevi na lokaciji P-11 Varaždin crpilište

P-11 VARAŽDIN CRPILIŠTE	
4-Aminoantipyrine (Ampyrone) C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	Dihydrocodeine-d6 C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> D <sub>6</sub> NO <sub>3</sub>
Aminopyrine (Aminophenazone) C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	Dioxybenzone (Benzophenone-8) C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
Picaridin (Bayrepel) (Icaridin) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	Diphenhydramine C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO
Propranolol C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	EHT/Ethylhexyl triazone (Octyl triazone) C <sub>48</sub> H <sub>66</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
TCMTB (Busan (30)) C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Erythrohydrobupropion C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO
(Ethylenedioxy) dimethanol C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Erythromycin A dihydrate (Erythromycin anhydrate) C <sub>37</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>13</sub>
3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>
4-Acetylaminoantipyrine (Nacetylaminophenazone) C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Fentanyl-d5 C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> D <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O
4-Formylaminoantipyrine C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Fludioxonil C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
6-Acetylmorphine-d3 C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	Fluoxetine-d5 C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> D <sub>6</sub> F <sub>3</sub> NO
Acebutolol C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fluvastatin C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> FNO <sub>4</sub>
Acetophenone C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Gentamicin (Gentamycin C1) C <sub>21</sub> H <sub>43</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Alprenolol C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	Hexazinone C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Alprostadil (PGE1) C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	Loperamide C <sub>29</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Aniline C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	MDEA (MDE) C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
Atrazine-2-hydroxy (Hydroxyatrazine) C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O	Melamine C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>
Azithromycin C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	Metamitron C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O
Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	Methyltestosterone C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Carbamazepine C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	Metoprolol C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>
Chloroxylenol C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ClO	Mianserin C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>
Cumene hydroperoxide C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Microcystin-HiLR C <sub>50</sub> H <sub>76</sub> N <sub>10</sub> O <sub>12</sub>
Desalkylflurazepam C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ClFN <sub>2</sub> O	Microcystin-LR C <sub>49</sub> H <sub>74</sub> N <sub>10</sub> O <sub>12</sub>
Desoximetasone C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> FO <sub>4</sub>	Mometasone furoate C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Digoxigenin C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	Monensin C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub>
Digoxin C <sub>41</sub> H <sub>64</sub> O <sub>14</sub>	Naphyrone C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO
	NMP/Nmethylpyrrolidone C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO
	o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N

Parathion C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> PS
Penciclovir C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
PFDA/Perfluorodecanoic acid C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>
Phendimetrazine C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO
Phenmetrazine C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO
Propazine C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>
Prosulfocarb C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NOS
Quinidine C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ramipril C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Repaglinide C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Spiramycin II C <sub>45</sub> H <sub>76</sub> N <sub>2</sub> O <sub>15</sub>
Spirolactone C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S
Sulfaguanidine C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S
TBEP/Tris(2-butoxyethyl) phosphate C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>7</sub> P
TBP/Tributylphosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P

TCPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
Tebufenozide C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
TEHP/Tris(2-ethylhexyl) phosphate C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P
Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>
TPPA / Triphenylphosphate C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P
Tramadol-N-oxide C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>
trans-10,11-Dihydroxy-10,11- dihydrocarbapazine C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Valsartan C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Zidovudine C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
Zolpidem C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O
Zopiclone C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub>

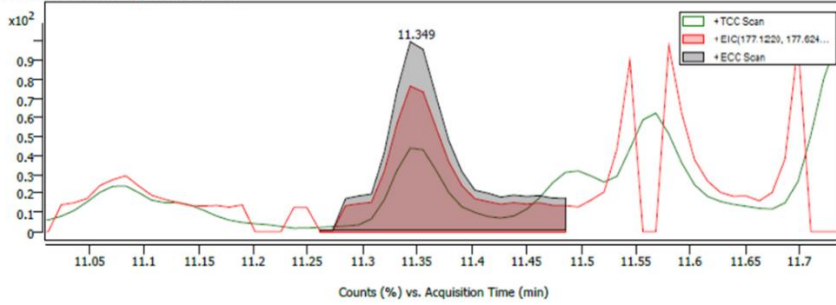
Na području crpilišta Varaždin u analizi je pronađen spoj tebufenozid, kemijske formule C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, molekulske mase 352.48 g/mol (slika 18). Tebufenozid je insekticid koji pripada klasi diacilhidrazina. Ovaj spoj koristi se za kontrolu štetnika u poljoprivredi, posebno gusjenica iz porodice Lepidoptera koje napadaju različite usjeve poput voća, povrća i ukrasnih biljaka. Tebufenozid je slabo topiv u vodi, ali dobro topiv u organskim otapalima poput metanola i acetona, te stabilan je pri normalnim uvjetima skladištenja i upotrebe, ali može se razgraditi pri visokim temperaturama ili ekstremnim pH vrijednostima. Tebufenozid ima nisku toksičnost za sisavce, ptice, ribe i korisne insekte poput pčela (NCBI, 2024b; AGROKLUB, 2024). Međutim, kao i kod svih pesticida, važno je pažljivo upravljati njegovom primjenom kako bi se smanjio rizik za okoliš. Pridržavanje propisanih smjernica za uporabu i izbjegavanje prekomjernih doza ključni su za osiguranje sigurnosti.

Drugi spoj koji se najviše ističe (slika 19) u analizi je heksazinon, spoj koji je već prethodnog u tekstu opisan.

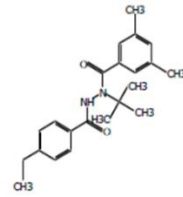
Compound ID Table

Name	Formula	Species	ID Source	RT	RT Diff	Mass	CAS	Score	Score (DB)	Score (MFG)
Tebufenozide	C22 H28 N2 O2	(M+2H)+2	DBSearch	11.349		352.2140	112410-23-8	54.20	54.20	

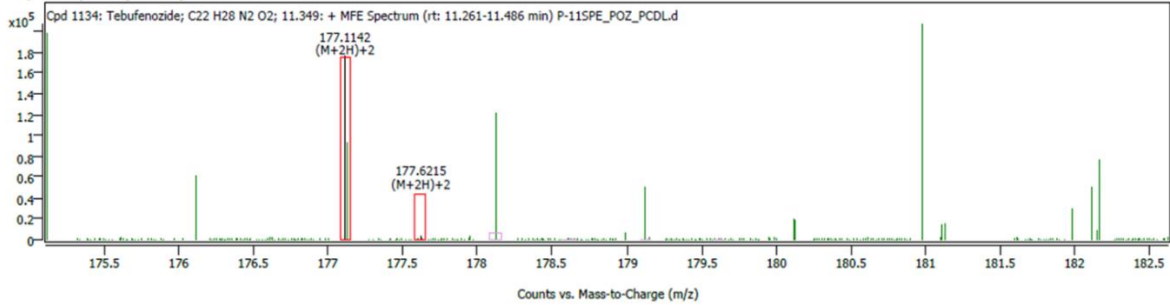
Compound Chromatograms (overlaid)



Structure



Compound Spectra (overlaid)

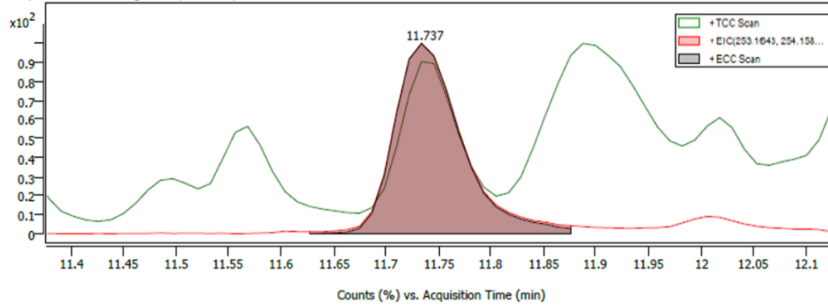


Slika 18. Rezultati softvera Qual za postaju P – 11

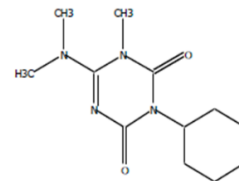
## Compound Discovery Report



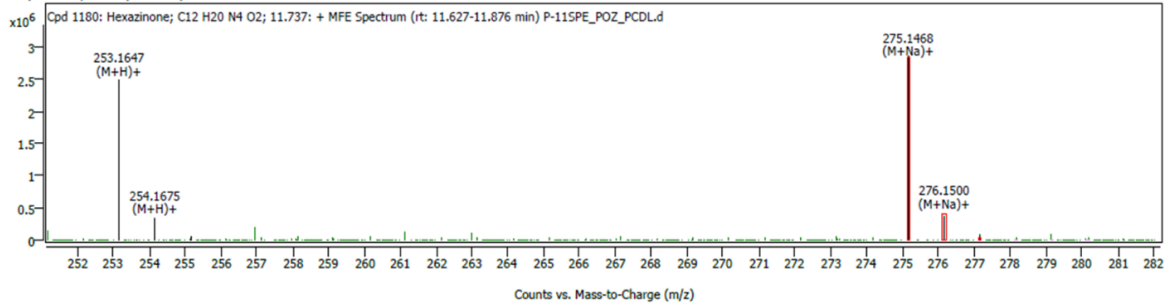
Compound Chromatograms (overlaid)



Structure



Compound Spectra (overlaid)



Slika 19. Rezultati softvera Qual za postaju P – 11



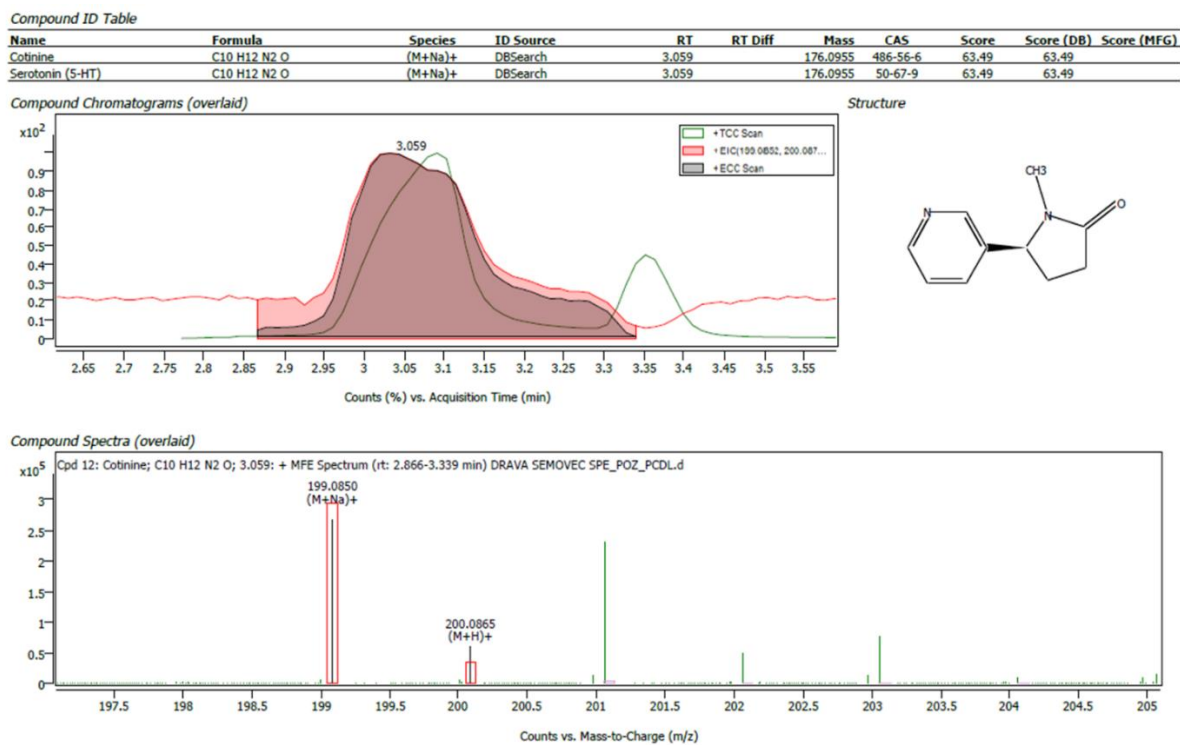
#### 4.2.6. Rezultati za lokaciju Drava Šemovec

Za uzorak površinske vode uzeti na lokacije Drava Šemovec rezultati neciljane analize nalaze se u tablici 7.

Tablica 7. Detektirani spojevi na lokaciji Drava Šemovec

DRAVA ŠEMOVEC	
2-tert-Butyl-4-methoxyphenol (Butylated hydroxyanisole) C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Gabapentin C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
Bisoprolol C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>4</sub>	Hexazinone C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	Hydroxy bupropion C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub>
THC-d3/delta9-Tetrahydrocannabinol-d3 (Δ9-THC-d3) C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> D <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Isoborneol C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O
17beta-Estradiol (E2) C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	MDEA (MDE) C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
1-Hydroxy Ibuprofen C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Melamine C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>
3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	Metamitron C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O
4-Aminoantipyrine (Ampyrone) C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	Methadone C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> NO
Aniline C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	Oxolinic acid C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub>
Celecoxib C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	Phenmetrazine C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO
Codeine-d3 C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	Picaridin (Bayrepel) (Icaridin) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>
Cotinine C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	Pirimicarb C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Cumene hydroperoxide C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Pravastatin C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> O <sub>7</sub>
DBP/Di-nbutylphthalate (Dibutyl phthalate) C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Prosulfocarb C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NOS
DEP/Diethyl phthalate C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Sucralose C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Difethialone C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> BrO <sub>2</sub> S	Sulfamethoxazole-13C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> [13C] <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Digoxin C <sub>41</sub> H <sub>64</sub> O <sub>14</sub>	TBP/Tributylphosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P
EHT/Ethylhexyl triazone (Octyl triazone) C <sub>48</sub> H <sub>66</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	T CPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
Ethinylestradiol (EE2) C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Tebufenozide C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>
	Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
	Trimipramine C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>
	Tulobuterol C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO
	Zopiclone C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub>

Spoj koji se u analizi na lokaciji Drava Šemovec istaknuo jest kotinin, kemijske formule  $C_{10}H_{12}N_2O$ , molekulske mase 176.22 g/mol (slika 20). Kotinin je primarni metabolit nikotina, glavnog alkaloida prisutnog u duhanu. Nakon konzumacije nikotina, kotinin nastaje u jetri putem oksidacije nikotina. Zbog svog dugog poluživota u ljudskom tijelu, kotinin se često koristi kao biomarker za izloženost duhanskom dimu. Kotinin sam po sebi nema značajnu farmakološku aktivnost poput nikotina. Međutim, njegova prisutnost u krvi, mokraći ili slini koristi se za procjenu izloženosti nikotinu. Kotinin se veže na različite receptore u tijelu, ali s mnogo manjom afinitetom nego nikotin. Kotinin je umjereno topiv u vodi i topljiv u organskim otapalima poput etanola. Stabilan je pri normalnim uvjetima skladištenja i otporan na razgradnju u biološkim uzorcima, što ga čini pouzdanim biomarkerom (NCBI, 2024c). Kotinin nema značajnu ekotoksičnost. Međutim, kao i svi biološki aktivni spojevi, njegova prisutnost u okolišu treba biti pažljivo praćena kako bi se spriječila potencijalna kontaminacija vodnih tijela.



Slika 20. Rezultati softvera Qual za postaju Drava Šemovec

Također jedan od istaknutih spojeva na tom području je 3, 4, 5 – trimetakarb.

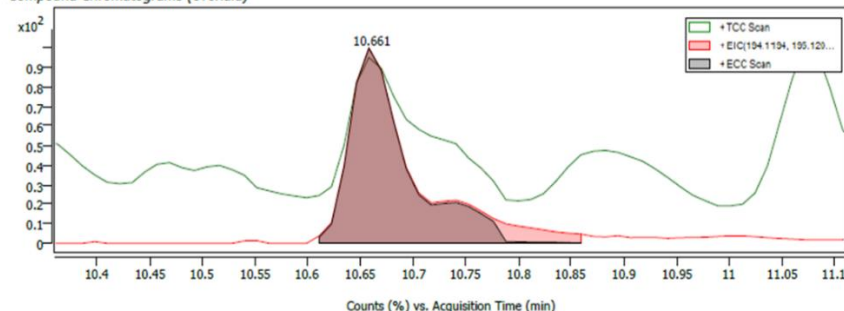
Cpd. 428: 3,4,5-Trimethacarb

Name	Formula	RT	RI	Mass	CAS	ID Source	Score	Algorithm	Lib/DB
3,4,5-Trimethacarb	C11 H15 N O2	10.661		193.1106	2686-99-9	DBSearch	85.59	MFE	
Species	m/z	Score (Lib)	Num Spectra	Score (DB)	Hits	Score (MFG)	Score (RT)		
(M+H)+	194.1180		0	85.59	5				

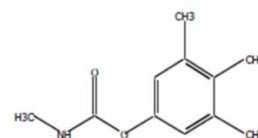
Compound ID Table

Name	Formula	Species	ID Source	RT	RT Diff	Mass	CAS	Score	Score (DB)	Score (MFG)
3,4,5-Trimethacarb	C11 H15 N O2	(M+H)+	DBSearch	10.661	5.684	193.1106	2686-99-9	85.59	85.59	
Metolachlor CGA 37735	C11 H15 N O2	(M+H)+	DBSearch	10.661		193.1106	97055-05-5	85.59	85.59	
Isoprocarb	C11 H15 N O2	(M+H)+	DBSearch	10.661		193.1106	2631-40-5	85.59	85.59	
3,4-MDMA / Methylenedioxyamphetamine (Methylenedioxyamphetamine)	C11 H15 N O2	(M+H)+	DBSearch	10.661		193.1106	42542-10-9	85.59	85.59	
Butamben (Butyl 4-aminobenzoate)	C11 H15 N O2	(M+H)+	DBSearch	10.661		193.1106	94-25-7	85.59	85.59	

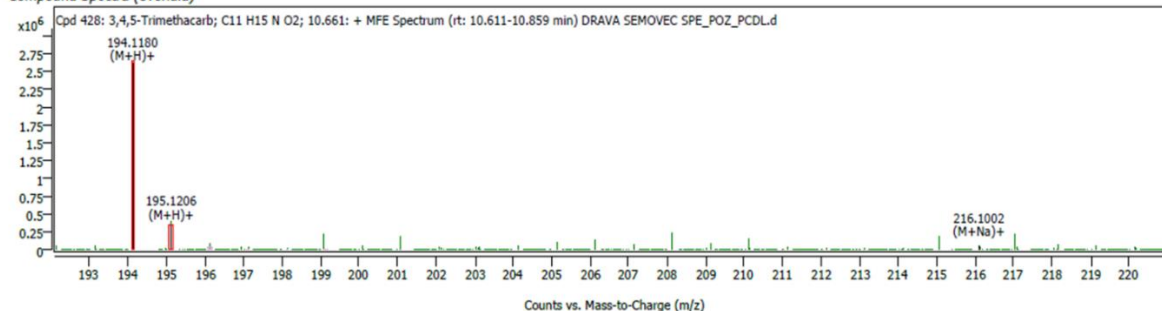
Compound Chromatograms (overlaid)



Structure



Compound Spectra (overlaid)



Slika 21. Rezultati softvera Qual za postaju Drava Šemovec

#### 4.2.7. Rezultati za lokaciju NL – 43

Za uzorak podzemne vode uzeti na NL-43 (piezometar u Bartolovcu) rezultati neciljane analize nalaze se u tablici 8.

Tablica 8. Svi detektirani spojevi na lokaciji NL-43 Bartolovec

NL-43 Bartolovec	
4-Aminoantipyrine (Ampyrone) C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
4-Octylphenoxy acetic acid C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	6-Acetylmorphine-d <sub>3</sub> C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>
Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	8-Hydroxychinolin (8-Hydroxyquinoline) C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO
Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	Acetophenone C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O
17beta-Estradiol (E2) C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Cymoxanil (Curzate) C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
2-Pentylphenol C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	DBP/Di-nbutylphthalate (Dibutyl phthalate) C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>

Demeton-Smethysulfoxide C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>
Diquat (Deiquat) C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>
EDDP-d3 (metabolite of Methadone) C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> D <sub>3</sub> N
Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>
Fenazaquin C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O
Fleroxacin C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Florasulam C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S
Fluocinolone acetonide C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> F <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Flutamide C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Gabapentin C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
Lovastatin C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub>
MDEA (MDE) C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
Meprobamate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Methylphenidate (Ritalin) C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>
o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N

Penciclovir C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Phendimetrazine C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO
Picaridin (Bayrepel) (Icaridin) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>
Propoxur C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>
Ritalinic acid C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
Streptomycin C <sub>21</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
Sulfamethoxazole-13C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> [13C] <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Sulfaquinoxaline C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S
TBP/Tributylphosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P
TCPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> C <sub>13</sub> O <sub>4</sub> P
Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N
TPPA/Triphenylphosphate C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P
Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Ursodeoxycholic acid C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>
Zopiclone C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub>

Na postaji NL – 43 Bartolovec analiza je pokazala istaknutost spoja Demeton – S - metilsulfoksid kemijske formule C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (slika 22) i Tributilfosfat C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>P (slika 23). Tributilfosfat je organski spoj s formulom (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>3</sub>PO, molekulske mase 266.32 g/mol. To je bezbojna tekućina s blagim mirisom, netopiv u vodi, ali topljiv u mnogim organskim otapalima i široko se koristi u industriji i laboratorijima. Neophodan je u procesima ekstrakcije metala, gdje se koristi za izdvajanje urana, torija i drugih rijetkih metala iz njihovih ruda. Osim te ključne uloge u metalurgiji, nezamjenjiv je u industriji plastike i gume. Često se koristi i kao otapalo u raznim kemijskim reakcijama i sintezama, uključujući proizvodnju lijekova i pesticida. Spoj može izazvati dugotrajne štetne učinke na vodene organizme pa je pravilno odlaganje i upravljanje otpadom koji sadrži tributilfosfat ključno za sprečavanje onečišćenja okoliša (EAGLE SKY TECHNOLOGY CO. LTD, 2024).

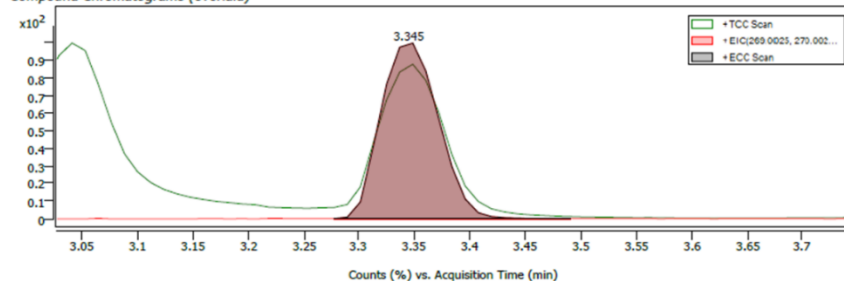
Cpd. 180: Demeton-S-methylsulfoxide

Name	Formula	RT	RT	Mass	CAS	ID Source	Score	Algorithm	Lib/DB
Demeton-S-methylsulfoxide	C6 H15 O4 P S2	3.345		246.0154	301-12-2	DBSearch	83.74	MFE	
Species	m/z	Score (Lib)	Num Spectra	Score (DB)	Hits	Score (MFG)	Score (RT)		
(M+Na)+	269.0046		3	83.74	1				

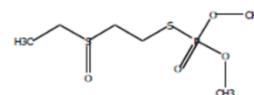
Compound ID Table

Name	Formula	Species	ID Source	RT	RT Diff	Mass	CAS	Score	Score (DB)	Score (MFG)
Demeton-S-methylsulfoxide	C6 H15 O4 P S2	(M+Na)+	DBSearch	3.345		246.0154	301-12-2	83.74	83.74	83.74

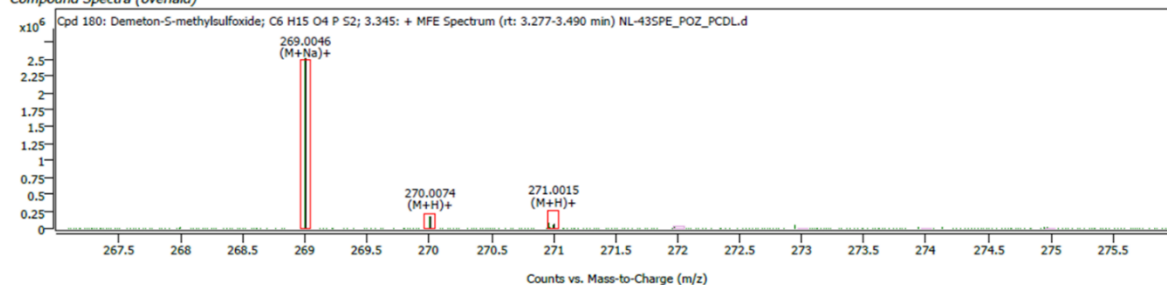
Compound Chromatograms (overlaid)



Structure



Compound Spectra (overlaid)

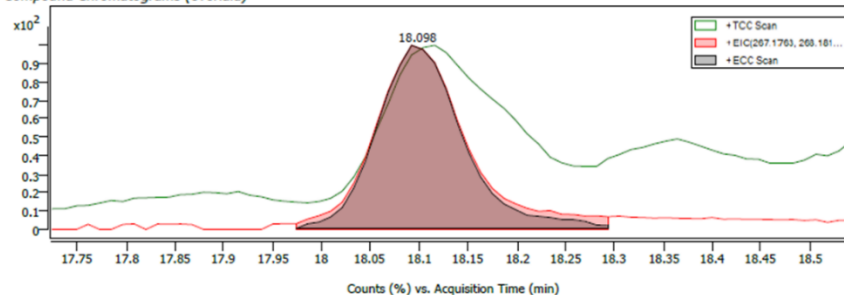


Slika 22. Rezultati softvera Qual za postaju NL – 43

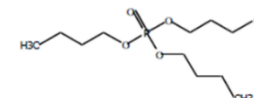
## Compound Discovery Report



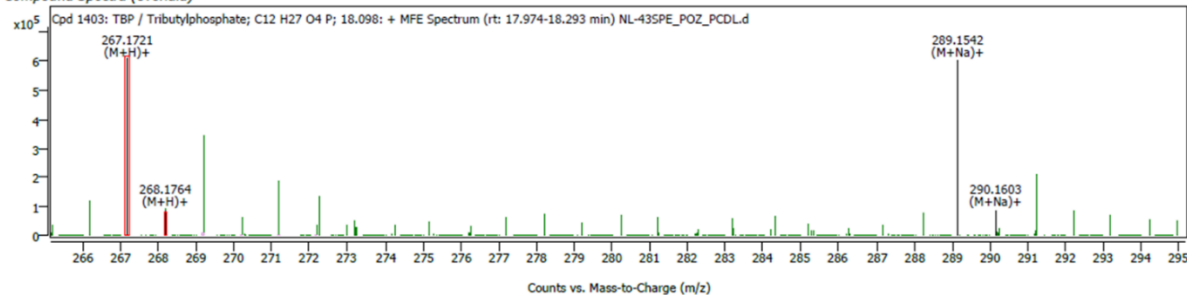
Compound Chromatograms (overlaid)



Structure



Compound Spectra (overlaid)



Slika 23. Rezultati softvera Qual za postaju NL – 43

### 4.3. USPOREDBA DOBIVENIH MO U PODZEMNOJ I POVRŠINSKOJ VODI

Ukoliko se rezultati provedenih neciljanih analiza na organska MO međusobno usporede (Tablica 9, Tablica 10 i Tablica 11) može se lakše izvući zaključak o ponašanju pojedinih tvari u površinskim i u podzemnim vodama. Također, analizom lokacija mogu se donijeti zaključci o utjecaju otpadnih voda iz urbanih sredina na vodne resurse u okolišu. U tablicama 9, 10 i 11 su žutom bojom označeni spojevi koji su u prethodnom poglavlju predstavljani kao najistaknutiji.

Tablica 9. Usporedni prikaz identificiranih spojeva na lokacijama Drava Ormož i DL-1

<b>DRAVA ORMOŽ</b>	<b>DL-1</b>
17beta-Estradiol (E2) C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
4-Aminoantipyrine (Ampyrone) C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	4-Aminoantipyrine (Ampyrone) C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O
Enrofloxacin C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	6-Acetylmorphine-d <sub>3</sub> C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>
Tulobuterol C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO	Acetophenone C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O
2-tert-Butyl-4-methoxyphenol (Butylated hydroxyanisole) C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Aniline C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	Azithromycin C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
6-Acetylmorphine-d <sub>3</sub> C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	Betamethasone C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> FO <sub>5</sub>
Ampicillin C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	BZP/Benzylpiperazine C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>
Aniline C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	Clinafloxacin C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClFN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Bensulfuron-methyl (Bianmihuanglong) C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S	Clopidol C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> C <sub>12</sub> NO
BZP/Benzylpiperazine C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	DBP/Di-nbutylphthalate C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
Clofentezine C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> - AKARICID	EHT/Ethylhexyl triazone (Octyl triazone) C <sub>48</sub> H <sub>66</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Cumene hydroperoxide C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Erythrohydrobupropion C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO
Cymoxanil (Curzate) C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>
DBP/Di-nbutylphthalate C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Hexazinone C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> - HERBICID
DEP/Diethyl phthalate C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Isoborneol C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O
Ethinylestradiol (EE2) C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Kanamycin C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N O <sub>3</sub>	MDA/4,4'-Methylenedianiline C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
Flutamide C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Melamine C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>
Gabapentin C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	Metamitron C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O
Hexazinone C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N

<b>DRAVA ORMOŽ</b>	<b>DL-1</b>
Hydromorphone-d3 C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	Picaridin (Bayrepel) (Icaridin) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>
MDA/4,4'- Methyleneedianiline C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	Pirimicarb C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Melengestrol acetate C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	Sertraline C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>12</sub> N
Mesocarb C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Sulfaguanidine C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S - LIJEK
Metamitron C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	TCPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Minoxidil C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O	Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>
Napropamide C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
n-Heptylphenol C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	Zopiclone C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	
PFPeA/Perfluoropentanoic acid C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	
Phendimetrazine C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	
Phenmetrazine C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO	
Picaridin (Bayrepel) (Icaridin) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	
Pirimicarb C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> - INSEKTICID	
Pyrithyldione C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	
Sulfamethoxazole-13C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> [13C] <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	
Tapentadol C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO	
TBP/Tributylphosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	
TCPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	
Terbutylazine-desethyl-2-OH C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O	
Tolazamide C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	
Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	
Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	
Trimethoprim-d9 C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> D <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	
Vildagliptin C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	

Na lokaciji kod Ormoža (Tablica 9) vidljivo je da je u površinskim vodama izdvojeno 17 spojeva više nego u podzemnoj vodi. Od ukupno izdvojenih, 12 spojeva nalaze se i u uzorku podzemne i površinske vode, a to su: 4-Aminoantipirin; 6-Acilmorfin-d3; Anilin; 3,4,5-Trimetakarb; BZP/Benzilpiperazin; DBP/Di-nbutilftalat; Etil N-acetil-N-butil-β-alaninat; Heksazinon; MDA/4,4'-Metilenedianiline; Pirimikarb; TCPP/Tri-(2-kloroizopropil) fosfat i Trimetil-citrat. Najčešći MO su aktivne tvari u pesticidima ili farmaceuticima.

Tablica 10. Usporedni prikaz identificiranih spojeva na lokacijama Drava Vž, DL - 2 i P - 11

DRAVA VARAŽDIN	DL-2	P-11
17 beta-Estradiol (E2) C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	17beta-Estradiol (E2) C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	4-Aminoantipyrine C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O
3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	2,6-Xylidine (Lidocaine-M) (Dimethylaniline) C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	Aminopyrine (Aminophenazone) C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O
4-Formylaminoantipyrine C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> - PESTICID	Picaridin (Bayrepel) (Icaridin) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>
6-Acetylmorphine-d3 C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	4-Aminoantipyrine (Ampyrone) C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	Propranolol C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>
Acetophenone C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	6-Acetylmorphine-d3 C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	TCMTB (Busan (30)) C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Aniline C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	Acetophenone C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	(Ethylenedioxy) dimethanol C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
Betamethasone C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> FO <sub>5</sub>	Betamethasone C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> FO <sub>5</sub>	3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
BTA/Benzotriazole C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	BTA/Benzotriazole C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	4-Acetylaminoantipyrine C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Celecoxib C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	Ciprofloxacin C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	4-Formylaminoantipyrine C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Chlortoluron C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O	Cumene hydroperoxide C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	6-Acetylmorphine-d3 C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>
DBP/Di-nbutylphthalate (Dibutyl phthalate) C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Cymoxanil (Curzate) C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> - FUNGICID	Acebutolol C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Demeton-Smethyloxide C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub> - INSEKTICID	DEP / Diethyl phthalate C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Acetophenone C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O
Digoxin C <sub>41</sub> H <sub>64</sub> O <sub>14</sub>	Ethinylestradiol (EE2) C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Alprenolol C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>
Dioxybenzone (Benzophenone-8) C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	Alprostadil (PGE1) C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>
Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	Fluocinolone acetonide C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> F <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Aniline C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
Fenazaquin C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	Flutamide C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Atrazine-2-hydroxy (Hydroxyatrazine) C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O
Fleroxacin C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Gabapentin C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	Azithromycin C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
Fluocinolone acetonide C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> F <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Hexazinone C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
Flutamide C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MDEA (MDE) C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	Carbamazepine C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
Gemfibrozil C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	Metamitron C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	Chloroxylenol C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ClO
Heroin C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub>	Napropamide C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	Cumene hydroperoxide C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Hexazinone C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	Desalkylflurazepam C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ClFN <sub>2</sub> O
Hinokitiol C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	PFBS/Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS) C <sub>4</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	Desoximetasone C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> FO <sub>4</sub>



DRAVA VARAŽDIN	DL-2	P-11
MDA/4,4'-Methylenedianiline C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	PFPeA/Perfluoropentanoic acid C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	Digoxigenin C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>
MDEA (MDE) C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	Phendimetrazine C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	Digoxin C <sub>41</sub> H <sub>64</sub> O <sub>14</sub>
Metamitron C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	Phenmetrazine C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO	Dihydrocodeine-d6 C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> D <sub>6</sub> NO <sub>3</sub>
Minoxidil C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O	Picaridin (Bayrepel) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	Dioxybenzone C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
Naphazoline C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	Pirimicarb C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Diphenhydramine C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO
NMP/Nmethylpyrrolidone C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	Sucralose C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	EHT/Ethylhexyl triazone (Octyl triazone) C <sub>48</sub> H <sub>66</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	Sulfamethoxazole- 13C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> [13C] <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	Erythrohydrobupropion C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO
Penciclovir C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	TBP/Tributylphosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	Erythromycin A dihydrate C <sub>37</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>13</sub>
Phenazone (Antipyrine) C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	TCPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>
Phendimetrazine C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	Tolazamide C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	Fentanyl-d5 C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> D <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O
Phenmetrazine C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO	Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	Fludioxonil C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Picaridin (Bayrepel) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	TPPA/Triphenyl phosphate C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	Fluoxetine-d5 C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> D <sub>6</sub> F <sub>3</sub> NO
Pirimicarb-esmethylformamido C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	Fluvastatin C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> FNO <sub>4</sub>
Propoxur C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	Zopiclone C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Gentamicin C <sub>21</sub> H <sub>43</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Spiroxamine C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub>		Hexazinone C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Sulfaguanidine C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S		Loperamide C <sub>29</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
TBEP/Tris phosphate C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>7</sub> P		MDEA (MDE) C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
TBP/Tributylphosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P		Melamine C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>
TCPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P		Metamitron C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O
Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>		Methyltestosterone C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
TPPA/Triphenyl phosphate C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P		Metoprolol C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>
Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>		Mianserin C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>
Tri-iso-butyl phosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P		Microcystin-HilR C <sub>50</sub> H <sub>76</sub> N <sub>10</sub> O <sub>12</sub>
Trinexapac-ethyl C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>		Microcystin-LR C <sub>49</sub> H <sub>74</sub> N <sub>10</sub> O <sub>12</sub>
Zopiclone C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		Mometasone furoate C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
		Monensin C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub>

DRAVA VARAŽDIN	DL-2	P-11
		Naphyrone C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO
		NMP/Nmethylpyrrolidone C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO
		o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N
		Parathion C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> PS
		Penciclovir C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
		PFDA/Perfluorodecanoic acid C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>
		Phendimetrazine C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO
		Phenmetrazine C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO
		Propazine C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>
		Prosulfocarb C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NOS
		Quinidine C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		Ramipril C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		Repaglinide C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		Spiramycin II C <sub>45</sub> H <sub>76</sub> N <sub>2</sub> O <sub>15</sub>
		Spirolactone C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S
		Sulfaguanidine C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S
		TBEP/Tris(2-butoxyethyl) phosphate C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>7</sub> P
		TCPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
		Tebufenozide C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - INSEKTICID
		TEHP/Tris(2-ethylhexyl) phosphate C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P
		Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>
		TPPA / Triphenylphosphate C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P
		Tramadol-N-oxide C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>
		trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbazepine C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
		Valsartan C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
		Zidovudine C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
		Zolpidem C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O
		Zopiclone C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub>

Uspoređujući rezultate neciljane analize na lokaciji unutar urbane sredine grada Varaždina (Tablica 10), dobiveni su zanimljivi rezultati. Najmanje spojeva identificirano je u uzorku podzemne vode na piezometru DL-2 koji je kod dravskog mosta, zatim je po broju izdvojenih spojeva uzorak površinske vode rijeke Drave kod mosta Varaždin – Čakovec dok je najviše izdvojenih spojeva u uzorku podzemne vode na piezometru P-11. Neki spojevi javljaju samo na lokaciji P-11 i nigdje drugdje, gledajući ne samo lokaciju Varaždin već sve tri lokacije (svih sedam uzoraka) usporedno. Na primjer, na P-11 izdvojen je Atrazin, herbicid koji se dugo vremena koristio za suzbijanje korova, ali je dokazano njegovo štetno djelovanje kao endokrinog disruptora pa je njegova upotreba zakonom zabranjena. Zatim Gentamicin koji je antibiotik korišten u veterinarskoj medicini, Karbamazepin koji je neurolijek i Propanolol koji je lijek za srce. Jedino na piezometru P-11 izdvojene su i dvije vrste Mikrocistina. To je toksin koji luče neke vrste algi u eutroficiranim vodama, a moguća je i njihova pojava u podzemnim vodama kad dolazi do procjeđivanja u vodonosnik. Takva se pojava uglavnom događa zbog otjecanja hranjivih tvari iz poljoprivrede i nastavlja se pogoršavati zbog globalnih klimatskih promjena, rasta ljudske populacije i industrijalizacije (Melaram et al, 2022). Sve to može ukazivati na situaciju o kojoj je i ranije bilo riječi, da je vodocrpilište Varaždin pod velikim utjecajem i gradske kanalizacije i poljoprivredne proizvodnje i obližnjih farmi, a budući da se voda već jedno vrijeme ne crpi moguće je da je došlo do značajnog zadržavanja i akumuliranja spojeva na ovoj lokaciji.

Spoj BTA-benzotriazol koji se koristi za sprječavanje hrđe, dodatak je antifriz tekućinama i uljima za podmazivanje, a izdvojen je samo na lokacijama Drava Varaždin i piezometar DL-2 i nema ga ni na jednoj drugoj lokaciji. To bi se moglo tumačiti utjecajem vrlo prometnog i cestovnog i željezničkog mosta koji je u neposrednoj blizini ove lokacije uzorkovanja, što opet svjedoči o utjecaju urbane sredine, u ovom slučaju intenzivnog prometa i izravnog procjeđivanja oborinske vode koja ispire prometne površine kako u površinske tokove tako i podzemnu vodu.

Jedino u uzorku površinske vode na lokaciji Drava Varaždin izdvojen je Heroin i Gemfibrozil (lijek koji se koristi za regulaciju masnoća u krvi) što može ukazivati na životne navike stanovništva urbane sredine vidljive u komunalnim otpadnim vodama. Moguće je da u okolišnim uvjetima ovi spojevi nisu postojani u tom obliku pa ih zato nema u uzorcima podzemne vode niti na nizvodnoj lokaciji površinske vode. U uzorku podzemne vode na DL-2 izdvojen je Ciprofloksacin koji nije nađen ni na jednoj drugoj lokaciji. To je antibiotik koji se

vrlo često koristi i u humanoj i u veterinarskoj medicini, a u podzemne vode može doći ili procjeđivanjem iz kanalizacijskog sustava, pogotovo bolničkih otpadnih voda ili ispiranjem površina na kojima ima životinjskog otpada (Timofeeva et al., 2022).

Tablica 11. Usporedni prikaz identificiranih spojeva na lokacijama Drava Šemovec i NL - 43

<b>DRAVA ŠEMOVEC</b>	<b>NL-43</b>
2-tert-Butyl-4-methoxyphenol (Butylated hydroxyanisole) C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	4-Aminoantipyrine (Ampyrone) C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O
Bisoprolol C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>4</sub>	4-Octylphenoxy acetic acid C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>
o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>
THC-d3/delta9-Tetrahydrocannabinol-d3 (Δ9-THC-d3) C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> D <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
17beta-Estradiol (E2) C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	17beta-Estradiol (E2) C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
1-Hydroxy Ibuprofen C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	2-Pentylphenol C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O
<b>3,4,5-Trimethacarb C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> - PESTICID</b>	3,4,5-Trimethacarb C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
4-Aminoantipyrine (Ampyrone) C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	6-Acetylmorphine-d3 C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>
Aniline C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	8-Hydroxychinolin (8-Hydroxyquinoline) C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO
Celecoxib C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	Acetophenone C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O
Codeine-d3 C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	Cymoxanil (Curzate) C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
<b>Cotinine C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O - NIKOTIN</b>	DBP/Di-nbutylphthalate (Dibutyl phthalate) C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
Cumene hydroperoxide C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	<b>Demeton-Smethysulfoxide C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> - INSEKTICID</b>
DBP/Di-nbutylphthalate (Dibutyl phthalate) C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Diquat (Deiquat) C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>
DEP/Diethyl phthalate C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	EDDP-d3 (metabolite of Methadone) C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> D <sub>3</sub> N
Difethialone C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> BrO <sub>2</sub> S	Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>
Digoxin C <sub>41</sub> H <sub>64</sub> O <sub>14</sub>	Fenazaquin C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O
EHT/Ethylhexyl triazone (Octyl triazone) C <sub>48</sub> H <sub>66</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Fleroxacin C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Ethinylestradiol (EE2) C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Florasulam C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S
Ethyl N-acetyl-N-butyl-β-alaninate C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	Fluocinolone acetonide C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> F <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Gabapentin C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	Flutamide C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hexazinone C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gabapentin C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>

DRAVA ŠEMOVEC	NL-43
Hydroxy bupropion C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub>	Lovastatin C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub>
Isoborneol C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	MDEA (MDE) C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
MDEA (MDE) C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	Meprobamate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Melamine C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>	Methylphenidate (Ritalin) C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>
Metamitron C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	o-Toluidine C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N
Methadone C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> NO	Penciclovir C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Oxolinic acid C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub>	Phendimetrazine C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO
Phenmetrazine C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO	Picaridin (Bayrepel) (Icaridin) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>
Picaridin (Bayrepel) (Icaridin) C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	Propoxur C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>
Pirimicarb C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Ritalinic acid C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
Pravastatin C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> O <sub>7</sub>	Streptomycin C <sub>21</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
Prosulfocarb C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NOS	Sulfamethoxazole-13C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> [13C] <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Sucralose C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Sulfaquinoxaline C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S
Sulfamethoxazole-13C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> [13C] <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	TBP/Tributylphosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P - PLASTIFIKATOR
TBP/Tributylphosphate C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	TCPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
TCPP/Tri-(2-chloroisopropyl) phosphate C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N
Tebufenozide C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TPPA/Triphenylphosphate C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P
Tolyltriazole (1-Methylbenzotriazole) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Triethyl citrate C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	Ursodeoxycholic acid C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>
Trimipramine C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>	Zopiclone C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Tulobuterol C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO	
Zopiclone C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	

Na lokaciji nizvodno od grada Varaždina (Tablica 11), tj. nizvodno i nedaleko od mjesta gdje se nalazi ispust iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Varaždina, u uzorcima površinske i podzemne vode identificiran je gotovo isti broj spojeva (samo dva više u površinskoj vodi Drava Šemovec). Iako je u Dravi Šemovec pronađeno skoro isti broj spojeva kao i u ostalim površinskim uzorcima, ipak je podudarnost spojeva manja, (samo 9 spojeva je zajedničko i jednom i drugom uzorku) što govori o velikoj raznolikosti utjecaja na ovoj lokaciji, bilo urbane kanalizacije, poljoprivrede ili industrije.

Ako se međusobno uspoređi svih sedam uzoraka, vidljivo je da je u vodi iz piezometra DL-1 kod Ormoža identificiran najmanji, a u vodi iz piezometra P-11 (koji je u sklopu crpilišta Varaždin), identificiran najveći broj različitih organskih MO. Već je ranije objašnjeno da je mogući razlog toj povećanoj koncentraciji MO peradarnica. Također, iz tablica 9, 10 i 11 se vidi da je spoj 3, 4, 5 – trimetakarb, pesticid koji je na dvije obrađene lokacije imao najizraženiji pik ustvari prisutan u uzorcima sa svih lokacija i podzemne i površinske vode što znači da je vrlo postojan u svim uvjetima. Također, slično je i s heksazinonom koji je imao pik u podzemnoj vodi kod Ormoža i na vodocrpilištu Varaždin ustvari prisutan u svim uzorcima osim na piezometru NL-43. U baš svim uzorcima identificiran je i Trietil citrat koji je vrlo često korišten spoj kao dodatak sredstvima za čišćenje, u farmaceutskim premazima i u plastici koja se koristi za hranu (pakiranja, plastične čaše i pribor, kapsule za kavu iz aparata i sl.) kao i spoj o-Toluidin koji se koristi u proizvodnji tekstilnih boja, kemikalija za gumu, lijekova i pesticida što svjedoči o njihovoj vrlo raširenoj upotrebi i postojanosti u okolišu. Tributilfosfat, koji je također plastifikator i ima značajan pik u piezometru NL-43 nađen je i u Dravi Ormož. Spojevi 17 beta estradiol i Flutamid koji se koriste u hormonalnoj terapiji menopauze i kod liječenja raka prostate učestali su i u površinskoj i u podzemnoj vodi (ni 17 beta estradiol ni Flutamida nema u piezometrima D-1 i P-11, a Flutamida ni u Dravi Šemovec). Zopiklon je lijek protiv nesаницe i nađen je u svim uzorcima osim u Dravi Ormož. Još je jedna specifičnost jasna ako se promatraju sve lokacije uzorkovanja usporedno, u izdvojenim spojevima uočljiv je utjecaj urbane sredine i životnog stila, čemu svjedoče prisutnost heroína u površinskoj vodi Drave Varaždin te njegovih metabolita (6-acetilmorfin-d3) u uzorcima podzemne vode nizvodno od ove lokacije. U svim uzorcima podzemne i površinske vode nađen je spoj MDEA (MDE) koji spada u psihoaktivne droge te THC (iz kanabisa) i kotinin (iz nikotina) u uzorku Drava Šemovec pa se može zaključiti da pročišćavanje otpadne vode prvog i drugog stupnja koji se rade na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda grada Varaždina ne izdvaja takve spojeve.

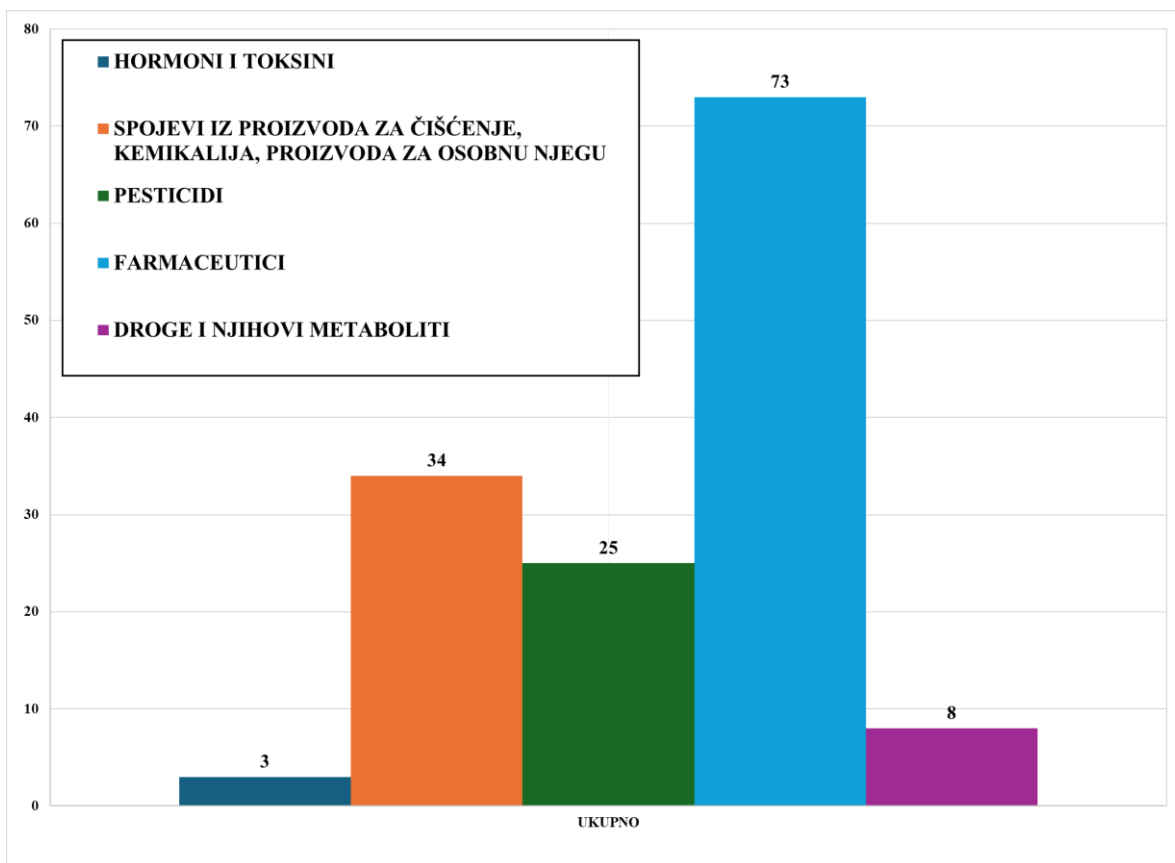
Općenito govoreći, na uzvodnom dijelu, samom ulazu u varaždinski vodonosnik prema izdvojenim spojevima dominantno se vidi utjecaj poljoprivrede. Poljoprivredne aktivnosti često uzrokuju povećane koncentracije nitrata (rezultat upotrebe dušičnih gnojiva, koja se lako ispiru u podzemne vode), zatim fosfata iz fosfornih gnojiva te pesticida i herbicida. U gradskoj sredini vidljiv je utjecaj urbanizacije i prometa gdje se pojavljuju organske kemikalije koje dolaze iz industrijskog i komunalnog otpada uključujući i farmaceutske proizvode te fekalne bakterije koje su prisutne zbog urbanih kanalizacija. Nizvodno od grada Varaždina vidljiv je kombinirani utjecaj poljoprivrednog, urbanog i industrijskog onečišćenja. Prisutnost pročišćavača otpadnih

voda nizvodno od grada može smanjiti koncentracije nekih onečišćivala, ali neki spojevi mogu ostati prisutni u okolišu i dalje. Usporedba kvalitete vode na različitim lokacijama varaždinskog vodonosnika jasno ukazuje na povezanost površinskih i podzemnih voda koje se miješaju ovisno o različitim hidrološkim uvjetima te je nemoguće štititi podzemnu vodu koja se koristi za piće bez odgovornog ponašanja prema površinskim vodama. Također, ukazuje na specifične izvore onečišćenja duž toka rijeke Drave, pružajući pri tome složenu sliku kvalitete vode koja zahtijeva pažljivo praćenje i upravljanje kako bi se osigurala zaštita okoliša i zdravlje ljudi.

#### **4.4. DISKUSIJA O DOBIVENIM REZULTATIMA I INFORMACIJAMA IZ ROO**

Potrebno je naglasiti da je provedena analiza rezultirala detekcijom prikazanih spojeva na navedenim lokacijama te nije određena njihova koncentracija za koju se očekuje da je vrlo niska. Također, provedeno je jedno uzorkovanje i za potvrdu o prisutnosti detektiranih spojeva u uzorcima podzemnih voda i površinske vode potrebno bi bilo odraditi nekoliko uzastopnih uzorkovanja u svrhu smanjenja pogrešaka i interferencija te radi postojanja mogućnosti utjecaja različitih hidroloških uvjeta na detekciju samih spojeva. Da bi se potvrdili detektirani spojevi i odredila njihova koncentracija potrebno je odraditi dodatna istraživanja i analizirati certificirane standarde tih spojeva, što nadilazi ovaj diplomski rad. Svrha ovog rada bila je analizirati značajke podzemnih voda varaždinskog vodonosnika, detektirati onečišćenja i povezanosti istih u uzorcima podzemnih voda i površinske vode te analiza mogućih izvora detektiranih spojeva. Diskusija se fokusira na povezanost rezultata analize s poznatim izvorima MO iz ROO.

Utvrđeno je da određeni industrijski izvori i poljoprivredne aktivnosti značajno doprinose prisutnosti MO u podzemnim vodama na istraživanom području. Na slici 24 prikazan je grafikon distribucije svih identificiranih MO u svim uzorcima podzemnih i površinske vode.



Slika 24. Prikaz svih pronađenih spojeva

Iz grafikona se može vidjeti značajna prisutnost farmaceutskih proizvoda u uzorcima koji se mogu povezati s različitim vrstama djelatnosti koje doprinose njihovoj pojavi u varaždinskom vodonosniku. Prema ROO u Varaždinskoj županiji, izvori onečišćenja farmaceutskim proizvodima mogu biti različiti subjekti, uključujući farmaceutske tvornice, bolnice, veterinarske klinike, ljekarne i druge ustanove koje se bave proizvodnjom, upotrebom ili zbrinjavanjem farmaceutskih proizvoda, a također doprinose i otpadne vode iz kućanstva.

Može se prepoznati i visoka prisutnost proizvoda za čišćenje, kemijskih proizvoda, proizvoda za osobnu njegu te plastifikatora najčešće iz tvornica koje proizvode ili koriste deterdžente i sredstva za čišćenje. Mogu se pojaviti kao supstance koje se nalaze u proizvodima za njegu, čišćenje, aditivima, ljepilima, baterijama, bojama, lakovima, plastifikatorima ispuštenih tijekom proizvodnje, upotrebe i odlaganja. Tvornice koje proizvode plastiku i plastifikatore (kemijske spojeve koji se dodaju plastici da bi postala fleksibilnija) su također izvori onečišćenja. To uključuje proizvodne procese kao i otpad koji nastaje tijekom i nakon proizvodnje. Širi sektor kemijske industrije, koji uključuje proizvodnju različitih kemijskih spojeva i proizvoda, također može značajno doprinijeti onečišćenju okoliša.



Također, u analizi se može primijetiti i visoki udio pesticida zbog poljoprivrednih gospodarstava koja koriste pesticide za zaštitu usjeva od štetnika i bolesti. Ovo može uključivati velike poljoprivredne tvrtke, kao i manje individualne proizvođače koji često ne koriste proizvode sukladno deklaraciji već po svojoj osobnoj procjeni što također doprinosi onečišćenju vode.

Na grafikonu se vidi manja količina droga i njezinih supstanca koje najčešće potječu iz ljudske upotrebe, poput heroina i nikotina. No, to su i opijati koji se koriste u veterinarskim ambulancama. U analizi također najmanji postotak u onečišćenju vode zauzimaju hormoni i otrovi no nisu nikako zanemarivi. Izvori onečišćenja hormonima i otrovima uključuju industrijska postrojenja i zdravstvene ustanove. Podaci u registru pokazuju da su ti izvori povezani s različitim industrijskim procesima i medicinskim aktivnostima koje uključuju upotrebu ili proizvodnju kemijskih spojeva koji mogu sadržavati hormone i otrove.

Dobiveni rezultati ne znače da je površinska voda i podzemna voda varaždinskog vodonosnika onečišćena, ali potencijalno postoji opravdana zabrinutost da bi akumulacija MO u vodenom okolišu u budućnosti mogla predstavljati ekološki rizik i utjecati na funkcioniranje živih organizama, uključujući čovjeka. Voda koja se koristi za vodoopskrbu stanovništva ovog područja je zdravstveno ispravna za piće, sukladno Pravilniku o izmjenama i dopunama pravilnika o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringa i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 39/20). Ono što je važno još spomenuti, ne postoje regulative koje propisuju monitoring i MDK MO u podzemnim vodama, već samo lista prioriternih onečišćujućih tvari u okviru Okvirne direktive o vodama za površinske vode (ODV, 2000). Stoga su projekti i istraživanja MO u podzemnim vodama vrlo važni kako bi se znao njihov utjecaj na vodeni okoliš i uspostavili pravni okviri u budućnosti.

## 5. ZAKLJUČAK

Istraživanje je pokazalo da varaždinski vodonosnik sadrži mikroonečišćivala koje je potrebno istražiti i pratiti jer potencijalno mogu imati utjecaj na kvalitetu podzemnih voda ako se akumuliraju u vodonosniku. Redovito praćenje, evaluacija i implementacija mjera za smanjenje izvora onečišćenja ključne su za očuvanje kvalitete vode u ovom području.

Nove vrste onečišćivala sve više su prisutne u okolišu zbog njihovog sastava u mnoštvu svakodnevnih proizvoda. Iako su te tvari donijele velike koristi čovječanstvu i napredak suvremenih tehnologija, njihov negativan utjecaj na ljude te biljni i životinjski svijet tek treba potpuno istražiti. Farmaceutski proizvodi su produljili ljudski životni vijek i olakšali uzgoj životinja, no njihovo prisustvo u vodi već je izraženo, što je moguće vidjeti kroz provedenu analizu. Pesticidi su doprinijeli poljoprivrednom razvoju, ali su istovremeno sveprisutni u vodenom okolišu. Mnogi industrijski spojevi djeluju kao endokrini disruptori, povezani s poremećajima reprodukcije, psihosomatskog razvoja, pažnje, hiperaktivnosti i autizma, što se ne smije zanemariti.

Nužno je poboljšati postojeće metode obrade otpadnih voda i unaprijediti pročistače otpadnih voda kako bi se smanjila koncentracija mikroonečišćivala, osiguravajući time čišće površinske i podzemne vode, kao i okoliš općenito. Bitno je sustavno pratiti i analizirati MO u okolišu kako bi se precizno odredila njihova prisutnost i potencijalni negativni utjecaji te razmotrilo ograničavanje uporabe ili traženje odgovarajuće zamjene.

Na kraju, ključno je educirati kadar koji će se posvetiti ovakvim onečišćivalima i njihovom utjecaju u vodenom okolišu i moći predložiti odgovarajuće mjere, educirati širu javnost i donijeti propise koji će obuhvaćati maksimalno dopuštene koncentracije mikroonečišćivala i u podzemnim vodama.

## 6. LITERATURA

Allen, D. R., & McWhinney, B. C. (2019). Quadrupole time-of-flight mass spectrometry: a paradigm shift in toxicology screening applications. *The Clinical Biochemist Reviews*, 40(3), 135.

Agroklub. Tebufenozid. Preuzeto 10.6.2024. s <https://www.agroklub.com/zastitna-sredstva/aktivne-tvari/tebufenozid-168/>

Baćani, A. (2006). Hidrogeologija I. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, RGN fakultet. 198 str.

Bokulić, A., Budinščak, Ž., Čelig, D., Deždek, B., Hamel, D., Ivić, D., ... & Turk, R. (2015). Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja.

Briški, F. (2016). Zaštita okoliša. I. izdanje. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, ELEMENT doo, Zagreb.

Cindrić, M., Marković, A., & Horvatić, A. (2009). Spregnute tehnike tekućinski kromatograf–spektrometar masa: osnove metodologije i primjene. *Medicina Fluminensis: Medicina Fluminensis*, 45(3), 218-232.

Čuljak, A., Antunović, S., Benković-Lačić, T., Mirosavljević, K., Japundžić-Palenkić, B., & Benković, R. (2022). Utjecaj izgradnje hidroelektrana na rijeku Dravu. Nova mehanizacija šumarstva: Časopis za teoriju i praksu šumarskoga inženjerstva, 43(1), 51-65.

Direktiva EU o prioritetnim tvarima (2013/39/EU) Preuzeto s: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=celex%3A32013L0039>

Duong, H. T., Kadokami, K., Chau, H. T. C., Nguyen, T. Q., Nguyen, T. T., & Kong, L. (2015). Groundwater screening for 940 organic micro-pollutants in Hanoi and Ho Chi Minh City, Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 19835-19847.

Državni zavod za statistiku (DZS) 2024. Preuzeto s: <https://dzs.gov.hr/vijesti/objavljeni-konacni-rezultati-popisa-2021/1270>

Eagle sky technology CO., LTD. Tributyl fosfat. Preuzeto 8.7.2024. s <http://hr.eagleschemar.com/extractant/rare-metals-extractant/tributyl-phosphate-tbp-cas-no-126-73-8-used.html>

Fengchen group CO., LTD., Sulfagvanidin. Preuzeto 14.6.2024. s <http://ba.fengchengroup.org/vet-api-and-premix/veterinary-antibiotics/china-sulfaguanidine-suppliers-china.html>

Fingler, S., Mendaš, G., Dvoršćak, M., Stipičević, S., Vasilić, Ž., & Drevenkar, V. (2017). Herbicide micropollutants in surface, ground and drinking waters within and near the area of Zagreb, Croatia. *Environmental science and pollution research*, 24, 11017-11030.

Geotehnički fakultet Varaždin. Maurice. Preuzeto 1.9.2024. s <https://www.gfv.unizg.hr/static/maurice>

Grđan, D., Durman, P., & Kovačev-Marinčić, B. (1991). Odnos promjene režima i kvalitete podzemnih voda na crpilištima Varaždin i Bartolovec. *Geološki vjesnik*, 44, 301-308.

Hrvatski geološki institut (2015): Stanje podzemnih voda na vodnom području rijeke Dunav s obzirom na prirodan sadržaj metala i njihov antropogeni utjecaj. <https://voda.hr/sites/default/files/dokumenti/PUVP2%20-%20PV%20-%200005.pdf>

Kovač, I., Kovačev-Marinčić, B., Novotni-Horčička, N., Mesec, J., & Vugrinec, J. (2017). Komparativna analiza koncentracije nitrata u gornjem i donjem sloju Varaždinskog vodonosnika. *Radovi Zavoda za znanstveni rad HAZU Varaždin*, (28), 41-57.

Larva, O., Brkić, Ž., & Marković, T. (2023). Vulnerability and Risk of Contamination of the Varaždin Aquifer System, NW Croatia. *Sustainability*, 15(23), 16502.

Marković, T., Karlović, I., Perčec Tadić, M., & Larva, O. (2020). Application of stable water isotopes to improve conceptual model of alluvial aquifer in the Varaždin area. *Water*, 12(2), 379.

Melaram, R., Newton, A. R., & Chafin, J. (2022). Microcystin contamination and toxicity: implications for agriculture and public health. *Toxins*, 14(5), 350.

Miklec, K., Toth, S., Loborec, J., & Grčić, I. (2022). Mikroonečišćivača u površinskim i podzemnim vodama Europe. *Hrvatske vode*, 30 (120), 95-106.

Ministarstvo poljoprivrede Republika Hrvatska, Fitosanitarni informacijski sustav. MPRH – FIS (2024). Pirimor. Preuzeto 13.6.2024. s <https://fis.mps.hr/fis/javna-trazilica-szb/pregled/502>

Ministarstvo zaštite okoliša i zelene tranzicije - MZOZT (2024). Registar onečišćivača okoliša. Preuzeto 2.6.2024. s <https://roo.azo.hr/rpt.html>

Mioč, P. & Marković, S. (1998): Osnovna geološka karta Republike Hrvatske i Republike Slovenije 1:100.000, List Čakovec L33–57. – Inštitut za geologiju geotehniko in geofiziko, Ljubljana; Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1997).

Mioč, P. & Marković, S. (1998): Osnovna geološka karta Republike Hrvatske i Republike Slovenije 1:100.000, Tumač za list Čakovec L33–57. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb; Inštitut za geologiju geotehniko in geofiziko, Ljubljana, 69 str.

Nacionalni centar za biotehnološke informacije - NCBI (2024a) PubChem. Demeton – S – metil. Preuzeto 10.6.2024. s <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Demeton-S-methyl#section=Use-and-Manufacturing>

Nacionalni centar za biotehnološke informacije - NCBI (2024b). Tebufenozid. Preuzeto 10.6.2024. s <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/319126764#section=Related-Records>

Nacionalni centar za biotehnološke informacije - NCBI (2024c). Kotinin. Preuzeto 10.6.2023. s <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cotinine>

Nacionalni centar za biotehnološke informacije – NCBI (2024d). 3,4,5-trimetakarb. Preuzeto 10.6.2024. s [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3\\_4\\_5-Trimethylphenyl-methylcarbamate](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3_4_5-Trimethylphenyl-methylcarbamate)

Nakić, Z., Parlov, J., Perković, D., Kovač, Z., Buškulić, P., Špoljarić, D., ... & Stanek, D. (2018). Definiranje kriterija za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske.

Natursim pesticide, *Heksazinon*. Preuzeto 1.6.2024. s <http://ba.natursimpesticide.com/herbicide/hexazinone.html>

ODV: Okvirna direktiva o vodama. Direktiva 2000/60/EZ – okvir za djelovanje Zajednice u području vodne politike 2000. Preuzeto 10.7.2024. s <https://eur-lex.europa.eu/HR/legal-content/summary/good-quality-water-in-europe-eu-water-directive.html>

Phillips, P. J., Schubert, C., Argue, D., Fisher, I., Furlong, E. T., Foreman, W., ... & Chalmers, A. (2015). Concentrations of hormones, pharmaceuticals and other micropollutants in groundwater affected by septic systems in New England and New York. *Science of the Total Environment*, 512, 43-54.

Plantak, L. (2024). Dinamika organskoga onečišćenja antibioticima u krškim priobalnim vodonosnicima pod utjecajem intruzije morske vode (Doctoral dissertation, University of Zagreb. Faculty of Geotechnical Engineering).

Plant hormones, Acaricidni klofentezin. Pruzeto 14.6.2024. s <https://hr.plant-growth-regulator.com/insecticide/acaricide-clofentezine-insecticide-98-tc-50.html>

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN26/2020) Preuzeto s: [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020\\_03\\_26\\_622.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html)

Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023). Dostupno na: [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023\\_06\\_64\\_1057.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023_06_64_1057.html)

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 (NN125/17)

Pravilnik o izmjenama i dopunama pravilnika o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringa i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 39/20)

Rončević M. (2020.) *Hidrogeološke i hidrokemijske značajke varaždinskog vodonosnog sustava* (Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko – geološko – naftni fakultet). Preuzeto s <https://repositorij.rgn.unizg.hr/islandora/object/rgn%3A1330/datastream/PDF/view>

Selak, A., Reberski, J. L., Boljat, I., & Terzić, J. (2024). Characterizing occurrence of emerging organic contaminants in Dinaric karst catchment of Jadro and Žrnovnica springs, Croatia. *Emerging Contaminants*, 100327.

spektrometrija masa. Hrvatska enciklopedija , mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013. – 2024. Pristupljeno 15.7.2024. s <https://www.enciklopedija.hr/clanak/spektrometrija-masa>

Syngenta Hrvatska. Cimoksanil. Preuzeto 14.6.2024. s <https://www.syngenta.hr/product/crop-protection/fungicid/carial-flex>

Šimunić, A., Pikija, M. & Hećimović, I. (1983): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Varaždin L33–69. – Geološki zavod, Zagreb, (1971–1978); Savezni geološki institut, Beograd.

Šimunić, A., Pikija, M., Hećimović, I. & Šimunić, Al. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Varaždin L33–69. – Geološki zavod, Zagreb (1982); Savezni geološki institut, Beograd, 75 str.

Šrajbek, M.; Kranjčević, L.; Kovač, I.; Biondić, R. (2022): Groundwater Nitrate Pollution Sources Assessment for Contaminated Wellfield. *Water*, 14, 255.

Timofeeva, S. S., Tyukalova, O. V., & Timofeev, S. S. (2022, July). Environmental risk and possibilities of ciprofloxacin phytoremediation. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 1061, No. 1, p. 012025). IOP Publishing.

Urumović K., Hlevnjak B., Prelogović E. & Mayer D. (1990) Hidrogeološki uvjeti Varaždinskog vodonosnika. *Geol. vjesnik*, 43, 149-158, Zagreb. Preuzeto s [https://geoloski-vjesnik.hgi-cgs.hr/wp-content/uploads/2022/08/1990\\_Urumovic-Hlevnjak-Prelogovic-Mayer\\_984.pdf](https://geoloski-vjesnik.hgi-cgs.hr/wp-content/uploads/2022/08/1990_Urumovic-Hlevnjak-Prelogovic-Mayer_984.pdf)

Vugrin, K. (2021). *Mikroonečišćivala u površinskim vodama SZ Hrvatske* (Diplomski rad). Varaždin: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet. Preuzeto 27.5.2024. s <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:427899>

Varaždin, Zemljopisni položaj Varaždina, preuzeto 29.6.2024. s <https://varazdin.hr/zemljopisni-polozaj-varazdina/>

Yang, Y. Y., Toor, G. S., Wilson, P. C., & Williams, C. F. (2017). Micropollutants in groundwater from septic systems: Transformations, transport mechanisms, and human health risk assessment. *Water research*, 123, 258-267.

Zakon o vodama (NN 66/19, 84/21, 47/23) Preuzeto s: <https://www.zakon.hr/z/124/Zakon-o-vodama>

## 7. POPIS SLIKA

Slika 1. Područje istraživanja varaždinskog vodonosnika u sklopu projekta MAURICE .....	11
Slika 2. Uzdužni litološki presjek varaždinskog vodonosnika (Urumović et al., 1990) .....	12
Slika 3. Prostorni smještaj točaka uzorkovanja na području istraživanja .....	20
Slika 4. Mjerenje razine podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin .....	21
Slika 5. Uzimanje uzorka na piezometru NL – 43 kod Bartolovca.....	21
Slika 6. Uzorkovanje rijeke Drave a) kod Ormoža, b) kod Varaždina .....	22
Slika 7. Uzorci s terena prije početka pripreme .....	22
Slika 8. Viale .....	23
Slika 9. Provođenje ekstrakcija čvrste faze .....	24
Slika 10. Mjerenje pH i električne vodljivosti .....	25
Slika 11. Rezultati softvera Qual za postaju DL - 1 .....	28
Slika 12. Rezultati softvera Qual za postaju DL – 1 .....	29
Slika 13. Rezultati softvera Qual za postaju Drava Ormož.....	31
Slika 14. Rezultati softvera Qual za postaju Drava Ormož.....	32
Slika 15. Rezultati softvera Qual za postaju DL – 2 .....	34
Slika 16. Rezultati softvera Qual za postaju DL – 2 .....	34
Slika 17. Rezultati softvera Qual za postaju Drava Varaždin.....	36
Slika 18. Rezultati softvera Qual za postaju P – 11.....	39
Slika 19. Rezultati softvera Qual za postaju P – 11.....	39
Slika 20. Rezultati softvera Qual za postaju Drava Šemovec .....	41
Slika 21. Rezultati softvera Qual za postaju Drava Šemovec .....	42
Slika 22. Rezultati softvera Qual za postaju NL – 43 .....	44
Slika 23. Rezultati softvera Qual za postaju NL – 43 .....	44
Slika 24. Prikaz svih pronađenih spojeva.....	55



## 8. POPIS TABLICA

Tablica 1. Rezultati mjerenja pH i električne vodljivosti .....	25
Tablica 2. Detektirani spojevi na lokaciji DL-1 Ormož .....	27
Tablica 3. Detektirani spojevi na lokaciji Drava Ormož .....	29
Tablica 4. Detektirani spojevi na lokaciji DL-2 Varaždin .....	32
Tablica 5. Detektirani spojevi na lokaciji Drava Varaždin .....	35
Tablica 6. Detektirani spojevi na lokaciji P-11 Varaždin crpilište .....	37
Tablica 7. Detektirani spojevi na lokaciji Drava Šemovec .....	40
Tablica 8. Svi detektirani spojevi na lokaciji NL-43 Bartolovec .....	42
Tablica 9. Usporedni prikaz identificiranih spojeva na lokacijama Drava Ormož i DL-1.....	45
Tablica 10. Usporedni prikaz identificiranih spojeva na lokacijama Drava Vž, DL - 2 i P - 11 .....	47
Tablica 11. Usporedni prikaz identificiranih spojeva na lokacijama Drava Šemovec i NL - 43 .....	51