

# GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE VODA MEĐIMURSKE ŽUPANIJE

---

Kozjak, Laura

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:239835>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Laura Kozjak

**GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE VODA MEĐIMURSKE  
ŽUPANIJE**

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Laura Kozjak

**GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE VODA MEĐIMURSKE  
ŽUPANIJE**

Diplomski rad  
predložen Geološkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
magistar/magistra geologije

Mentori:  
Prof. dr. sc. Gordana Medunić  
Doc. dr. sc. Željka Fiket

Zagreb, 2021.

## ZAHVALA

Veliku zahvalu, najprije, dugujem svojim mentoricama prof. dr. sc. Gordani Medunić i doc. dr. sc. Željki Fiket na nesebičnoj pomoći, vodstvu i prenesenom znanju prilikom oblikovanja ideje i izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem svim prijateljima koji su bili uz mene tijekom studija i učinili ove godine nezaboravnima.

Najveća hvala mojim roditeljima i obitelji koji su vjerovali i kad ja nisam. Hvala na bezuvjetnoj podršci, razumijevanju i motivaciji, bez vas ovo ne bi bilo moguće.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

### Diplomski rad

## GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE VODA MEĐIMURSKE ŽUPANIJE

Laura Kozjak

**Rad je izrađen** na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

#### Sažetak:

Međimurje je najsjeverniji dio Hrvatske, prirodno omeđen rijekama Murom na sjeveru i Dravom na jugu čineći pritom granicu između alpske i panonske geomorfološke cjeline. Na većini područja prevladavaju šume i poljoprivredne površine, no cijela je regija pod pritiskom onečišćivača raznih grana industrije. U ovom radu analizirane su otopljene koncentracije 27 elemenata u površinskoj vodi rijeka Mure i Drave prikupljene na ukupno 14 lokacija kako bi se uspoređivanjem sa zakonskim normama dobio uvid u stanje voda. Analiza je napravljena tehnikom spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu. Iako obje rijeke u Hrvatsku ulaze djelomično onečišćene, rezultati pokazuju niske koncentracije većine elemenata što se poklapa s trendom redukcije onečišćenja. Analiza je pokazala da je sumpor u svim uzorcima, kao i bakar na tri lokacije, bio izrazito povišen. S obzirom na nedostatak radova o kvaliteti površinskih voda i ograničen broj uzoraka prilikom izrade ovog rada, potreban je daljnji monitoring za shvaćanje konkretnih uzroka povišenih koncentracija.

**Ključne riječi:** geokemijske značajke, Mura, Drava, zakonska regulativa

**Rad sadrži:** 31+V stranica, 14 slika, 6 tablica, 32 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

**Mentor(i):** Prof. dr. sc. Gordana Medunić, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Željka Fiket, znanstveni suradnik, IRB, Zagreb

**Ocjenjivači:** Prof. dr. sc. Gordana Medunić, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Željka Fiket, znanstveni suradnik, IRB, Zagreb

Doc. dr. sc. Kristina Pikelj, PMF, Zagreb

**Datum završnog ispita:** 21.09.2021

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Geology

### Graduate Thesis

## GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MEĐIMURJE COUNTY WATER

Laura Kozjak

**Thesis completed in** Division of Mineralogy and Petrology, Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95

#### Abstract:

Međimurje is the northernmost part of Croatia, naturally bordered by the rivers Mura in the north and the Drava in the south, forming the border between Alpine and Pannonian geomorphological units. Forests and agricultural areas predominate in most areas, but the whole region is under pressure from pollutants from various industries. In this paper, the dissolved concentrations of 27 elements in the surface water of the Mura and Drava rivers collected at a total of 14 locations were analyzed in order to obtain an insight into the water status by comparing it with legal norms. The analysis was performed by the technique of high-resolution mass spectrometry with inductively coupled plasma. Although both rivers enter Croatia partially polluted, the results show low concentrations of majority of elements, which coincides with the trend of decreasing pollution. The analysis showed that sulfur in all samples, as well as copper at three locations, was markedly elevated. Given the lack of articles on surface water quality and the limited number of samples in the preparation of this paper, further oversight is needed to understand the specific causes of elevated concentrations.

**Keywords:** geochemical characteristics, Mura, Drava, legislation

**Thesis contains:** 31+V pages, 14 figures, 6 tables, 32 references

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** Central Library of Geology, Department of Geology, Faculty of Science

**Supervisor(s):** Gordana Medunić, Ph.D., Full Professor, PMF, Zagreb

Željka Fiket, Ph.D., research associate, IRB, Zagreb

**Reviewers:** Gordana Medunić, Ph.D., Full Professor, PMF, Zagreb

Željka Fiket, Ph.D., research associate, IRB, Zagreb

Kristina Pikelj, Ph.D., Assistant professor, PMF, Zagreb

**Date of the final exam:** September 21, 2021

## **SADRŽAJ**

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED .....	3
2.1. GEOLOGIJA I HIDROLOGIJA PODRUČJA .....	3
2.1.1. GEOLOŠKE ZNAČAJKE.....	3
2.1.2. HIDROLOŠKE ZNAČAJKE .....	4
2.1.3. GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE .....	5
2.2. ZAKONSKA REGULATIVA I STANDARD KAKVOĆE VODA .....	6
2.3. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA.....	10
3. MATERIJALI I METODE RADA .....	12
3.1. TERENSKI RAD .....	13
3.2. LABORATORIJSKI RAD.....	18
4. REZULTATI.....	19
5. RASPRAVA.....	25
6. ZAKLJUČAK .....	29
7. LITERATURA.....	30
8. POPIS PRILOGA.....	V

## 1. UVOD

Međimurje je najsjevernije područje Hrvatske prirodno omeđeno rijekama Murom na sjeveru i Dravom na jugu. Zapadni dio područja Međimurja pripada obroncima Alpa, dok središnji i istočni pripadaju Panonskoj nizini te se prema tome razlikuju i dvije velike geomorfološke cjeline; brežuljkasto gornje Međimurje i nizinsko donje. Prostor Međimurja relativno je otvoren prema Panonskoj nizini pa su panonski utjecaji nešto snažniji od alpskih što se primjećuje prvenstveno u klimi. Klima je kontinentalna s prosječnim padalinama od 900 do 1000 mm u gornjem Međimurju i 800 do 900 mm u donjem Međimurju. Iako u prirodi nije strogo postavljena, za granicu između spomenutih cjelina uzima se terenska izohipsa od 300 metara nadmorske visine. S obzirom na prirodnu omeđenost predstavlja i jedinstvenu hidrografsku cjelinu na površini od oko 735 km<sup>2</sup> [1,2,3,4,5].

Na većini regije prevladavaju poljoprivredne površine i šume (75%), koje su glavna gospodarska osnova. Na manjem dijelu nalaze se vodene površine koje su pod pritiskom raznih onečišćivala privrednih grana industrije, primjerice metaloprerađivačke, građevinske i rudarske [2,4]. Međimurje je također važno prometno i trgovačko središte povezujući Europu s turističkim destinacijama, ali i trgovačkim lukama duž Jadranske obale [2].

Vrlo je malo znanstvenih podataka i studija o kemizmu vode u regiji kao i geokemijskih podataka istraživanog područja. Monitoring voda obavezan je iz dva razloga, zbog proglašenja Regionalnog parka Mura – Drava koji mora zadovoljavati određene uvjete, ali i zbog obaveze koju Republika Hrvatska ima od ulaska u Europsku uniju. Preduvjet za održavanje dobrog ekološkog stanja je održavanje dobrog zdravstvenog stanja rijeka i vodenih sustava na što se može reagirati samo kontinuiranim praćenjem.

Spektar onečišćenja koji zahvaća površinske vode izrazito je širok zbog sedimentacije iz zraka, direktnog ispuštanja otpadnih voda i iznenadnih događaja. Specifično onečišćenje koje najviše djeluje na živi svijet oko rijeka i u rijekama su teški metali. Dijele se na esencijalne (bakar, cink, mangan, željezo, molibden, selen) koji omogućuju pravilno funkcioniranje organizma i neesencijalne (olovo, živa, kadmij, arsen, aluminij, kositar, kobalt, paladij, platina) koji u većim koncentracijama ili kroz duži period izlaganja postaju toksični za organizam. Tako na primjer kod čovjeka arsen i živa izazivaju upalu probavnog trakta, olovo se veže na enzime u organizmu i sprječava pravilan rad metabolizma, a kadmij oštećuje bubrege i pluća. Selen je mikroelement nužan u organizmu kao antioksidans jer tvori netopljive komplekse s drugim teškim metalima i sprječava njihov negativan utjecaj, no veća



koncentracija dovodi do disfunkcije štitnjače, dok poremećaj nužne koncentracije željeza u organizmu dovodi do niza bolesti, od anemije do neurodegenerativnih bolesti [6].

Ovaj diplomski rad pisan je s ciljem analize površinske vode rijeka Mure i Drave s obzirom na otopljene koncentracije elemenata, u svrhu utvrđivanja općeg stanja vode. Koncentracije analiziranih elemenata uspoređene su sa zakonskim normama navedenima u *Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* (NN 125/2013) i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije.

## 2. LITERATURNI PREGLED

U prvim potpoglavljima dan je pregled geologije i hidrologije područja s bitnim specifikacijama te poznate geokemijske značajke. Slijedi ih pregled zakonskih normi i regulativa vezanih uz vodu i korištenje vode, a na kraju literaturnog pregleda izdvojena su dosadašnja istraživanja na području rijeka Mure i Drave.

### 2.1. GEOLOGIJA I HIDROLOGIJA PODRUČJA

Područje Međimurja nalazi se uz zapadni rub Panonskog bazena prekriveno isključivo sedimentima [2,7,8]. Intenzivnija geološka istraživanja u Međimurju započela su nakon otkrića nafte i plina na području Peklenice i Selnice, dok su najdetaljnija istraživanja provedena u okviru izrade Osnovne geološke karte [8].

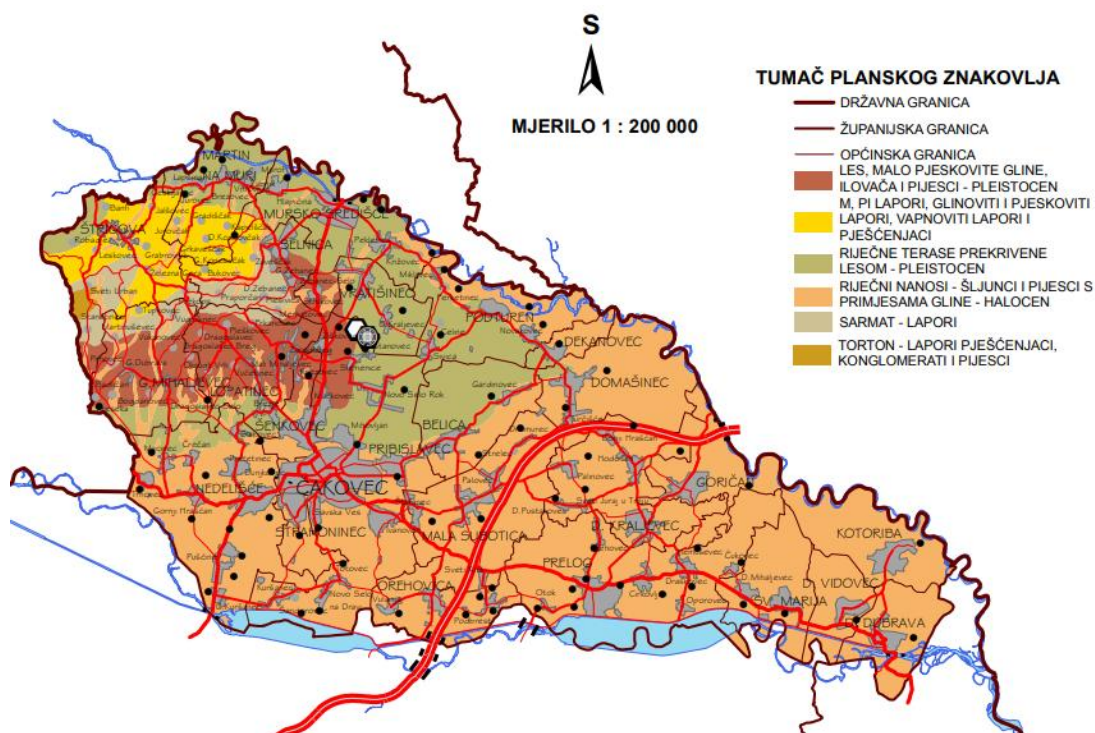
U geološkom smislu primarna značajka Međimurja su sedimentne stijene prisutne na površini. Najviša točka je vrh Mohokos s 344 metra nadmorske visine, dok nizinski prostor ne prelazi 150 metara nadmorske visine. U hidrološkom smislu, značajnije je donje Međimurje predstavljeno aluvijalnim naslagama nagnutih prema istoku, odnosno, u smjeru otjecanja glavnih vodotoka [2,5]. Vodonosnici s područja Međimurja zbog velike propusnosti u izravnoj su opasnosti od pada kvalitete vode i osiguranja dostatnih količina pitke vode u budućnosti zbog urbanizacije, prometnica, industrije i poljoprivrede [9].

#### 2.1.1. GEOLOŠKE ZNAČAJKE

U geotektonskom smislu, Međimurje pripada Murskoj potolini, zapadnom dijelu Panonskog bazena, dok granicu prema Dravskoj potolini čini Legradski prag. Murska potolina sastoji se od dvije tektonske jedinice, Međimurskih gorica i Varaždinske depresije. U Međimurskim goricama postoje dva rasjedna sustava od kojih se jedan proteže pravcem SI-JZ (Donački rasjed, rasjed Dravsko Središće-Mursko Središće i rasjed Peklenica-Šenkovec), a drugi sustav su poprečni rasjedi pružanja SZ-JI koji dijele primarne strukture na manje blokove [7,8,10].

Najstarije naslage Međimurja su s područja Međimurskih gorica i izgrađene su od badenskih pješćanih, laporovitih i glinovitih sedimenata. Pijesci i lapori sarmata, kao i lapori, pjeskoviti lapori i vapnenci panona, kontinuirano se nastavljaju jedan na drugog. Pontski pijesci i pjeskoviti lapori konkordantno naliježu na panon [2,8,10]. Pjeskoviti lapori s izmjenom šljunaka, pješćenjaka, lapora i glina također se nalaze i na cijelom području Varaždinske depresije gdje su prekriveni mlađim naslagama. Pjeskovite i šljunkovite naslage

pliokvartara diskordantno naliježu na pontske. Kvartarne naslage su izrazito heterogeno razvijene zbog tektonskih, morfoloških i klimatskih uvjeta koji su tada vladali (slika 1) [2,8].



Slika 1: Rasprostranjenost sedimenata na području Međimurja (izvor: URL1 )

Murska i Dravska depresija izgrađene su od šljunkovitih i pjeskovito-glinovitih sedimenata. Debljina murskog aluvija kreće se od 25 do 60 metara, dok se debljina dravskog aluvija kreće od 5 do 15 metara [2,8].

### 2.1.2. HIDROLOŠKE ZNAČAJKE

Cjelokupni prostor Međimurja prirodno je omeđeno područje rijekama Murom i Dravom te se stoga smatra jedinstvenom hidrografskom cjelinom [4,5,10]. Nizine Murske i Dravske depresije oblikovane su tijekom pleistocena i holocena erozijom i akumulacijom navedenih rijeka [10].

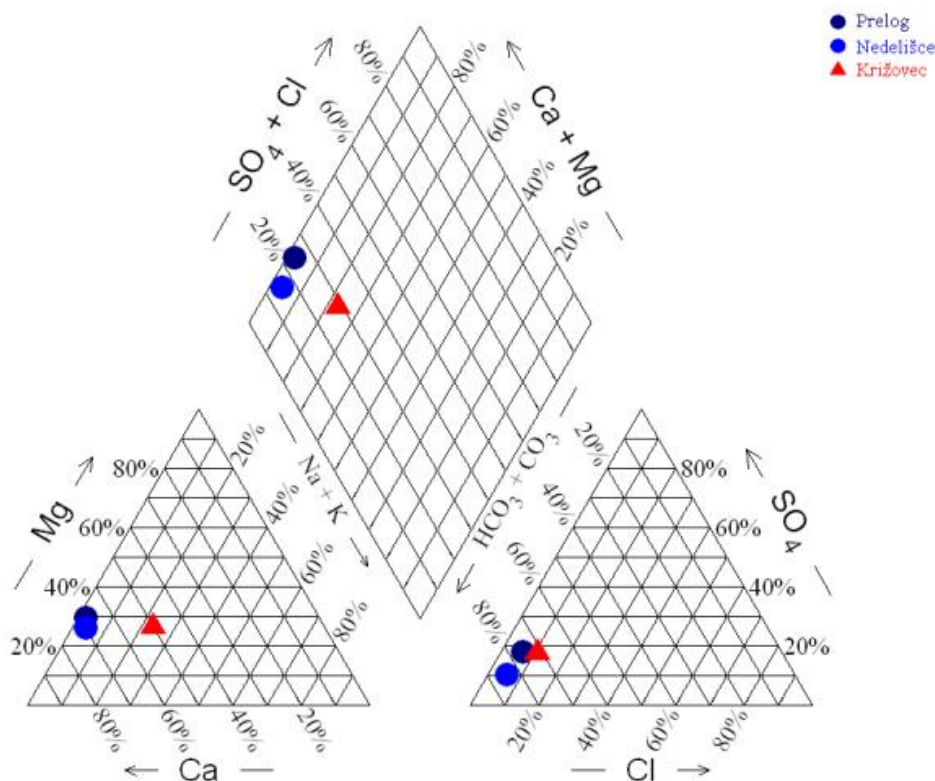
Središnji grebeni Slovenskih i Međimurskih ravnica protežu se relativno paralelno s rijekama Murom i Dravom čineći vododjelnicu [2,8]. Sama hidrografska mreža je dobro

razgranata; okomito na grebene razvila se mreža potoka koji otječu prema nekoj od rijeka, a na što je utjecala geološka podloga, tektonske i geomorfološke karakteristike i klimatski uvjeti. Cijelo područje, bogato površinskom i podzemnom vodom, odvodnjavaju rijeke Mura i Drava [8].

Vodonosni sustav na području Međimurja geotektonski pripada Varaždinskoj depresiji, a izgrađen je od tercijarnih i kvartarnih šljunkovito-pjeskovitih naslaga. Unutar tercijarnog kompleksa važni su karbonatni vodonosnici gornjeg badena koje karakterizira međuzrnska, pukotinska i djelomično pukotinsko-kavernozna poroznost i slaba propusnost. Na sjeveru, oko rijeke Mure, vodonosnik je izdužen paralelno toku rijeke, a prostire se do utoka Mure u Dravu gdje se dva vodonosnika spajaju. Vodonosni sustav razmjerno je male površine i izgrađuje vršne dijelove gorskih predjela. Njegova maksimalna debljina je izmjerena južno od grada Preloga i prelazi 150 metara. Unutar sustava postoje dva vodonosna sloja odjeljenja slabopropusnim međuslojem. Prvi vodonosni sloj sastoji se od šljunkovito-pjeskovitih naslaga debljine 20 do 32 metra. Slabopropusni sloj čine glina i prah u različitim omjerima, debljine do 5 metara. Drugi vodonosni sloj, debljine 35 do 90 metara predstavljen je šljuncima i pijescima sa sitnozrnatim materijalom [4, 5, 7, 9].

### **2.1.3. GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE**

Hidrokemijski facijes voda Međimurja (slika 2) upućuje na dominantno otapanje karbonatnih minerala u vodonosnicima. Temperature voda odražavaju vrijednosti srednjih godišnjih temperatura zraka koje se kreću od 12 do 13.5°C. pH vrijednosti pokazuju slabo kisele, neutralne do slabo alkalne vode. S obzirom na parametre kakvoće vode (arsen, kadmij, olovo, živa, amonijev ion, kloridi, sulfati, trikloretilen, tetrakloretilen i pH-vrijednost), voda Međimurja je dobre kakvoće, no zapaža se opterećenje nitratima oko crpilišta Prelog i mikrobiološkim pokazateljima u plićim dijelovima vodonosnika [9].



Slika 2: Piperov dijagram voda u vodnom tijelu Međimurje [9]

## 2.2. ZAKONSKA REGULATIVA I STANDARD KAKVOĆE VODA

Riječni tokovi Mure i Drave izuzetnih su prirodnih vrijednosti i čine prekogranične ekološke sustave. Središnji dio riječnog sustava nalazi se u granicama Republike Hrvatske te je zbog toga 2011. godine proglašen Regionalnim parkom Mura-Drava. Regionalni park je područje velike bioraznolikosti i georaznolikosti, s vrijednim ekološkim obilježjima i krajobraznim vrijednostima, unutar kojeg su dopuštene gospodarske i druge djelatnosti koje ne ugrožavaju bitna obilježja i uloge [11].

Zaštita voda zasniva se na načelu održivog razvoja i jedinstva vodnog sustava radi osiguravanja količine i kvalitete vode za sadašnje generacije, ali bez ugrožavanja prava i mogućnosti budućih generacija da isto ostvare za sebe [12, 13]. Kontrola vode za ljudsku upotrebu regulira se Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju, Direktivom Komisije (EU) 2015/1787, Direktivom Vijeća 98/83/EZ o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju, a uz to mora zadovoljavati parametre propisane *Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode te vođenju registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe* [14, 15].

Površinske vode dijele se u kategorije rijeka, prijelaznih voda, priobalnih voda i teritorijalnog mora te se opisuju svojim ekološkim i kemijskim stanjem. Stanje površinskih voda općeniti je pojam određen ekološkim i kemijskim stanjem vodnog tijela, ovisno o tome koje je lošije [16]. Dobro kemijsko stanje podrazumijeva zadovoljavanje unaprijed definiranih ciljeva kakvoće, odnosno, koncentracije onečišćujućih tvari ne smiju prelaziti propisane granice [12].

Kakvoća vode općenito se dijeli na 5 skupina ovisno o pokazateljima - kakvoća prema metalima, organskoj tvari i radioaktivnosti i kakvoća prema fizikalno-kemijskim, biološkim, mikrobiološkim pokazateljima, hranjivim tvarima i režimu kisika (slike 3,4).

SKUPINE POKAZATELJA	POKAZATELJI MJERNA JEDINICA	I VRSTA	II VRSTA	III VRSTA	IV VRSTA	V VRSTA
METALI F	Bakar $\mu\text{gCu/l}$	<2	2-10	10-15	15-20	>20
	Cink $\mu\text{gZn/l}$	<50	50-80	80-100	100-200	>200
	Kadmij $\mu\text{gCd/l}$	<0,1	0,1-0,5	0,5-2,0	2,0-5,0	>5,0
	Krom, $\mu\text{gCr/l}$	<1	1-6	6-15	15-20	>20
	Nikal $\mu\text{gNi/l}$	<15	15-30	30-50	50-200	>200
	Olovo $\mu\text{gPb/l}$	<0,1	0,1-2,0	2,0-5,0	5,0-80,0	>80,0
	Živa $\mu\text{gHg/l}$	<0,005	0,005-0,02	0,02-0,10	0,10-1,00	>1,00
ORGANSKI SPOJEVI G	Mineralna ulja $\text{mg/l}$	<0,02	0,02-0,05	0,05-0,10	0,10-0,25	>0,25
	Fenoli ukupno $\text{mg/l}$	<0,001	0,001-0,005	0,005-0,01	0,01-0,025	>0,025
	PCB $\mu\text{g/l}$	<0,01	0,01-0,02	0,02-0,04	0,04-0,2	>0,2
	Lindan $\mu\text{g/l}$	<0,01	0,01-0,02	0,02-0,10	0,10-0,20	>0,20
	DDT $\mu\text{g/l}$	<0,001	0,001-0,005	0,005-0,01	0,01-0,05	>0,05
RADIOAKTIVNOST H	Ukupna $\beta$ radioaktivnost, $\text{mBq/l}$	<200	200-500	500-1000	1000-2500	>2500

Slika 3: Vrste kakvoće vode prema metalima, organskim spojevima i radioaktivnosti [17]

SKUPINE POKAZATELJA	POKAZATELJI mjerna jedinica	I VRSTA	II VRSTA	III VRSTA	IV VRSTA	V VRSTA
FIZIKALNO- KEMIJSKI  A	pH	8,5-6,5	6,5-6,3 8,5-9,0	6,3-6,0 9,0-9,3	6,0-5,3 9,3-9,5	<5,3 >9,5
	Alkalitet * mg CaCO <sub>3</sub> /l	>200	200-100	100-20	20-10	<10
	Električna vodljivost μScm <sup>-1</sup>	<500	500-700	700-1000	1000-2000	>2000
REŽIM KISIKA	Otopljeni kisik ** mgO <sub>2</sub> /l	>7	7-6	6-4	4-3	<3
B	Zasićenje kisikom ** %					
	tekućice:	80-110	70-80 110-120	50-70 120-140	20-50 140-150	<20 >150
	stajaćice: -epilimnij	90-110	70-90 110-120	50-70 120-130	30-50 130-150	<30 >150
	-hipolimnij	90-70	70-50	50-30	30-10	<10
	KPK -Mn mgO <sub>2</sub> /l	<4	4-8	8-15	15-30	>30
BPK <sub>5</sub> mgO <sub>2</sub> /l	<2	2-4	4-8	8-15	>15	
HRANJIVE TVARI  C	Amonij mgN/l	<0,10	0,10-0,25	0,25-0,60	0,60-1,50	>1,50
	Nitriti mgN/l	<0,01	0,01-0,03	0,03-0,10	0,10-0,20	>0,20
	Nitrati ** mgN/l	<0,5	0,5-1,5	1,5-4,0	4,0-10,0	>10,0
	Ukupni dušik mgN/l	<1,0	1,0-3,0	3,0-10,0	10,0-20,0	>20,0
	Ukupni fosfor mgP/l					
tekućice:	<C 10	0,10-0,25	0,25-0,60	0,60-1,5	>1,5	
stajaćice:	<C 01	0,01-0,025	0,025-0,06	0,06-0,15	>0,15	
MIKROBIOLOŠKI  D	Broj koliformnih bakt UK/l	<5x10 <sup>2</sup>	5x10 <sup>2</sup> -5x10 <sup>3</sup>	5x10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>	>10 <sup>6</sup>
	Broj fekalnih koliforma FK/l	<2x10 <sup>2</sup>	2x10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>
	Broj aerobnih bakterija BK/ml	<10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup> -7,5x10 <sup>5</sup>	>7,5x10 <sup>5</sup>
BIOLOŠKI  E	P-B indeks saprobnosti (S) **	1,0-1,8	1,8-2,3	2,3-2,7	2,7-3,2	3,2-4,0
	Biotički indeks **	<10	8-9	6-7	4-5	<4
	Stupanj trofije **	oligotrofan	mezotrofan	umjereno eutrofan	eutrofan	hipertrofan

Slika 4: Vrste kakvoće vode prema fizikalno-kemijskim pokazateljima, režimu kisika, hranjivim tvarima, mikrobiološkim i biološkim pokazateljima [17]

Kakvoća, odnosno kvaliteta vode ispituje se prema preporukama i pravilnicima mjerodavnih institucija. *Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode* propisuje se zdravstvena ispravnost vode za piće, način i učestalost uzorkovanja i postupci analize. Dodatno, *Uredba o maksimalno dopuštenim koncentracijama opasnih tvari u vodama* propisuje granične vrijednosti pojedinih elemenata koje ne čine štetu ljudskom zdravlju [18] (Tablica 1).

Tablica 1: Maksimalno dopuštene koncentracije elemenata u vodi za ljudsku potrošnju (modificirano prema *Pravilniku o parametrima sukladnosti* i *Uredbi o standardu kakvoće voda*)

POKAZATELJ	JEDINICA	MAKSIMALNA DOPUŠTENA KONCENTRACIJA	NAPOMENA
arsen	µg/l	10	
bakar	mg/l	2,0	-vrijednost se odnosi na uzorak koji predstavlja prosjek tjednog unosa
kadmij	µg/l	5,0	
olovo	µg/l	10	-vrijednost se odnosi na uzorak koji predstavlja prosjek tjednog unosa -za ljudsku potrošnju, osim vode u boci ili drugoj ambalaži
živa	µg/l	1,0	
nikal	µg/l	20	-vrijednost se odnosi na uzorak koji predstavlja prosjek tjednog unosa
barij	µg/l	700	
kobalt	µg/l		-za tumačenje rezultata koriste se preporuke WHO
krom	µg/l	50	
fosfor (fosfati)	µgP/l	300	
vanadij	V µg/l	5,0	
cink	µg/l	3000	



Teški metali kao specifične onečišćujuće tvari, zbog svojstava toksičnosti, sposobnosti bioakumulacije i biomagnifikacije te sudjelovanja u biogeokemijskim ciklusima, potencijalno mogu ugroziti čovjeka tako da narušavaju homeostazu organizma. Prirodno se javljaju u malim količinama, npr. ispiranjem minerala, pa svaki antropogeni unos (izgaranje fosilnih goriva, kemijska i naftna industrija, mineralna gnojiva) dovodi do povećanja koncentracija [19,20]. Ovisno o učestalosti pojavljivanja i toksičnosti možemo ih podijeliti u tri skupine: neopasne za okoliš, toksične i relativno dostupne i toksične, ali rijetke i/ili vrlo slabo topljive [22]. Najčešći teški metali u vodi su olovo koje onečišćuje vodu njenim prolaskom kroz olovne cijevi vodovoda te živa koja dopijeva u vodu najčešće u područjima s razvijenom poljoprivredom [18].

Kako bi se procijenila opterećenost pojedinog vodenog sustava i u konačnici postiglo dobro kemijsko stanje vode, potrebno je poznavati prirodne koncentracije hidrogeokemijskih pokazatelja pa se zbog toga rade mnoga lokalna, nacionalna i međudržavna istraživanja.

### **2.3. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA**

Područje sjeverne (i središnje) Hrvatske pripada Crnomorskom slivu pa na prostoru dominiraju ravnice Drave i Save. Rijeka Drava izuzetno je bitna za očuvanje bioraznolikosti, ne samo u Hrvatskoj, nego i na europskoj razini, te se stoga često prati njeno stanje [19].

Na poplavnom području rijeke Drave onečišćenje teškim metalima prisutno je na gotovo svim izloženim lokacijama, osim oko HE Dubrava zbog visoke obale odvodnog kanala [23]. Dostupni podaci ukazuju na povišene koncentracije olova (Pb), kadmija (Cd), nikla (Ni), cinka (Zn) i bakra (Cu) u odnosu na zakonski zadane maksimalne koncentracije, dok su krom (Cr) i živa (Hg) unutar granica. Takav visok stupanj onečišćenja uzrokovan je otpadnim komunalnim i industrijskim vodama uzvodnih gradova od Klagenfurta, Maribora, Ptuja do Varaždina, a značajan dio povišene koncentracije žive dolazi od prometa i izgaranja fosilnih goriva [20,23,24]. Industrijsko onečišćenje transportirano zrakom također pridonosi sedimentaciji teškim metalima u Dravu, ponajviše nizvodno od akumulacijskih jezera HE Fomin, HE Varaždin i HE Dubrava. Dakako, ne smije se zanemariti geogeno porijeklo teških metala erodiranih i transportiranih Dravom i njenim pritocima [23]. Na kakvoću Drave utječe i kakvoća rijeke Mure s obzirom na to da je njena pritoka kod mjesta Legrad.

Prema dostupnim podacima iz 2002. godine, Drava je cijelim svojim tokom spadala u II. kategoriju stanja vode, a prema najtoksičnijim metalima u III. Ona u Hrvatsku ulazi već

onečišćena što se može pripisati prekograničnim izvorima onečišćenja (kategorije prema NN 77/1998) [17,20]. Također, njeno stanje varira od I. do III. vrste ovisno o godišnjem dobu, no nakon pročišćavanja, voda bi mogla biti korištena za piće i industriju [21]. Noviji podaci o fizikalno-kemijskim parametrima kakvoće za donji tok Drave ukazuju na vodu I vrste, režim kisika ovisno o godišnjem dobu I do III vrste, a nutrijenti svrstavaju Dravu u I i II skupinu [21].

Za rijeku Muru na području Hrvatske općenito nedostaje znanstvene literature. U nekim od dostupnih radova istražuje se biodiverzitet bakterija u Austriji. Pretpostavlja se da je zagađenje bakterijama uzrokovano ispuštanjem fekalnih otpadnih voda, a budući da je Mura poznata po rekreaciji i sportu, autori ne preporučuju direktni kontakt s vodom [25, 26]. Prema istraživanju kvalitete Mure u Sloveniji od 1996. do 2009. godine, trend koncentracija amonijaka, nitrata, nitrita i ortofosfata je u padu [27]. Na mjernoj postaji Goričani kroz period od 14 godina analizirali su se fizikalno-kemijski pokazatelji kvalitete vode. Prema dobivenim podacima, pH ne prelazi zakonom zadane granice i nema negativan utjecaj na živi svijet. Stanje Mure s obzirom na režim kisika također se može ocijeniti dobrim, iako se primjećuje rastući trend, a isto vrijedi i za suspendirane tvari u rijeci [28].

Obje su rijeke izmijenjene u svom toku ponajprije izgradnjom hidroelektrana. Uz primarnu funkciju opskrbe električnom energijom, omogućuju navodnjavanje poljoprivrednih površina i kontrolu riječnog toka što posljedično dovodi do antropogenog onečišćenja. Rijeke na teritorij Hrvatske ulaze i djelomično onečišćene zbog koncentrirane urbanizacije u višim dijelovima njihovog toka, no prema podacima Hrvatskih voda, cjelokupno vodno tijelo MEĐIMURJE je kemijski i količinski ocijenjeno kao "dobro" [10].

### 3. MATERIJALI I METODE RADA

Voda korištena za analizu u svrhu diplomskog rada uzorkovana je na 14 mjesta; pet na rijeci Muri, pet na rijeci Dravi, tri iz gradskih vodovoda (Čakovec, Prelog, Mursko Središće) te iz jednog bunara. U Tablici 2 navedene su oznake i koordinate uzorkovanja svakog od prikupljenih uzoraka.

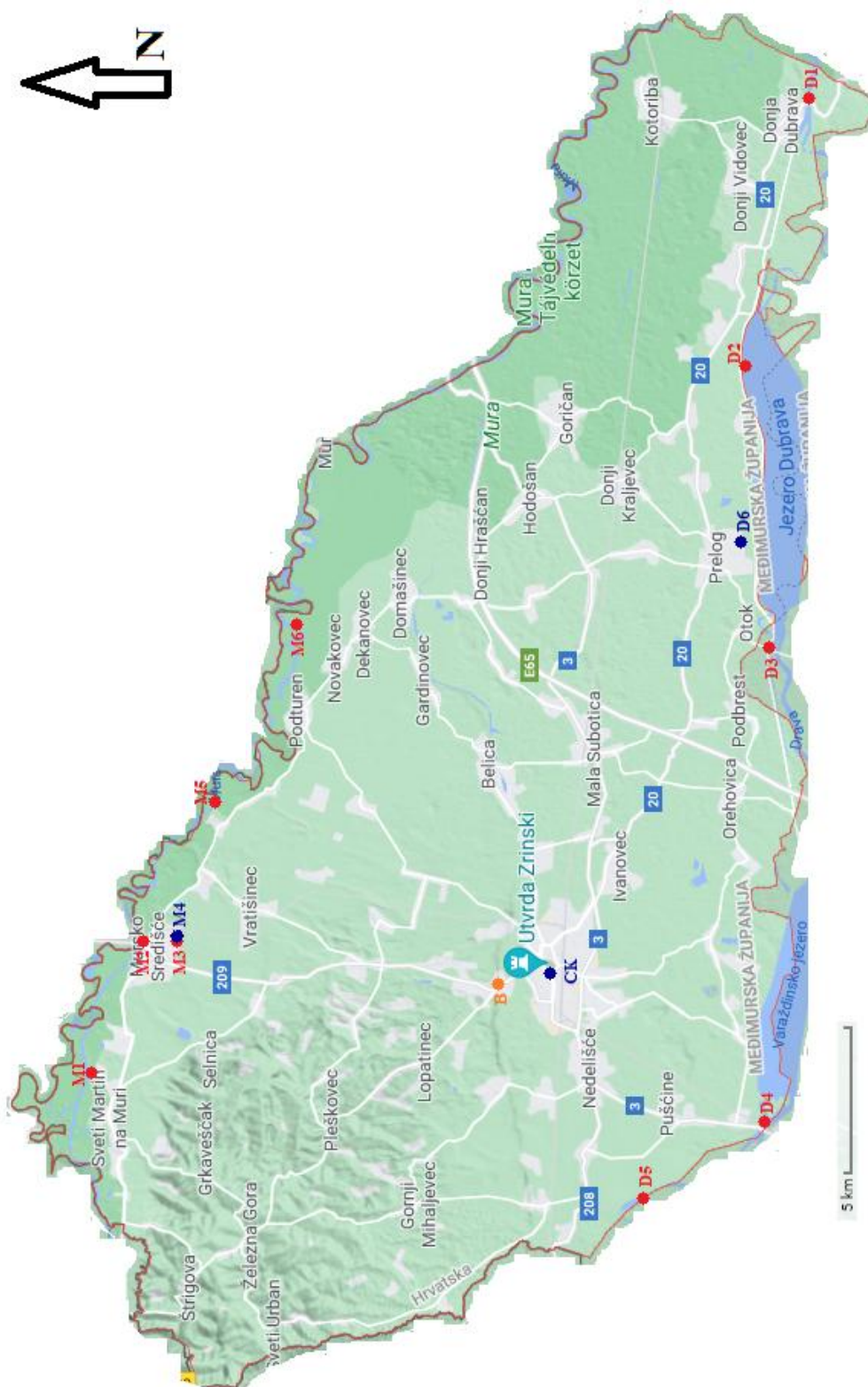
Tablica 2: Oznake uzoraka i GPS lokacija uzorkovanja

UZORAK	GPS LOKACIJA
<b>M1</b>	G9JJ+F2 (Žabnik)
<b>M2</b>	GC7Q+RX (Mursko Središće)
<b>M3</b>	GC3Q+M6 (Mursko Središće)
<b>M4</b>	GC3Q+M6 (Slatine 6, Mursko Središće)
<b>M5</b>	FGV2+2V (Križovec)
<b>M6</b>	FH8M+H3 (Novakovec)
<b>D1</b>	8R59+H9 (Donja Dubrava)
<b>D2</b>	8PH2+HF (Oporovec)
<b>D3</b>	8FRR8HCC+7V
<b>D4</b>	89C5+WV (Gornji Kuršanec)
<b>D5</b>	8FRR986G+86
<b>D6</b>	Jug 2/50, Prelog
<b>CK</b>	Miroslava Magdalenića 1a, Čakovec
<b>B</b>	M. Tita 58, Šenkovec

### **3.1. TERENSKI RAD**

Terenski dio izveden je u listopadu 2020. godine. Za uzorkovanje vode korištene su bočice od 250 mililitara koje su prethodno očišćene 10%-tnom nitratnom kiselinom ( $\text{HNO}_3$  v/v) te isprane ultra čistom MQ vodom. Bočice su na svakoj točki uzorkovanja 3 puta isprane vodom koja se uzorkuje i tek tada je uzorak prikupljen. Do dolaska u laboratorij, uzorci su čuvani u hladnjaku.

Na topografskoj karti označene su točke uzorkovanja svakog uzorka, bojama označavajući skupinu; crvene – uzorci iz rijeka, plave – uzorci iz gradskih vodovoda, narančasta – uzorak bunarske vode (slika 3).



Slika 5: Karta Medimurja s točkama uzorkovanja; crvene – uzorci iz rijeka, plave – uzorci iz gradskih vodovoda, narančasta – uzorak bunarske vode

Mjesta uzorkovanja na rijekama, osim D3, vidljiva su na slikama 4-12.



Slika 6: Mjesto uzorkovanja uzorka M1



Slika 7: Mjesto uzorkovanja uzorka M2



Slika 8: Mjesto uzorkovanja uzorka M3

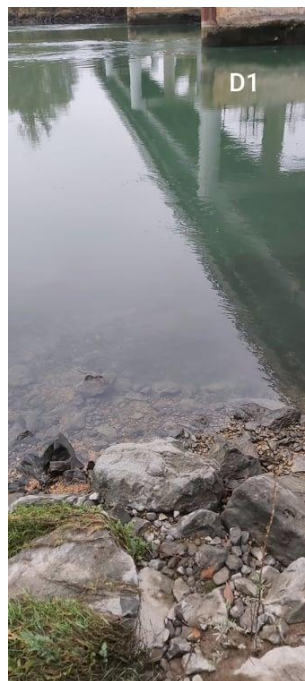


Slika 9: Mjesto uzorkovanja uzorka M5





Slika 10: Mjesto uzorkovanja uzorka M6



Slika 11: Mjesto uzorkovanja uzorka D1



Slika 12: Mjesto uzorkovanja uzorka D2



Slika 13: Mjesto uzorkovanja uzorka D4



Slika 14: Mjesto uzorkovanja uzorka D5

Uzorci s točke M1-M3 na rijeci Muri uzorkovani su u kanaliziranom koritu rijeke, dijelom uz izgrađenu šetnicu. Uzorci s točaka M5 i M6 uzorkovani su na toku rijeke u prirodnom koritu. Uzorak D5 na rijeci Dravi također je iz prirodnog korita, a uzorak s točke D2 je iz akumulacijskog jezera HE Dubrava. Uzorak D1 je iz kanaliziranog dijela toka ispod mosta, uzorci D3 i D4 su iz derivacijskih kanala akumulacijskih jezera. Uzorci M4, D6 i CK su uzorci vode iz gradskih vodovoda, redom, grada Mursko Središće, Preloga i Čakovca, a uzorak B je bunarska voda s oko 8 metara dubine iz naselja Šenkovec.



### 3.2. LABORATORIJSKI RAD

Uzorkovana voda je prvo filtrirana kroz 0,45  $\mu\text{m}$  membranski (acetatni) filter u novu bočicu kako bi se uklonile eventualne nečistoće i dobila otopljena frakcija. Za svaki uzorak korišten je novi filter. Za stabilizaciju je korišteno 100  $\mu\text{L}$  2% (v/v)  $\text{HNO}_3$  (65%, suprapur, Fluka, Steinheim, Switzerland) po uzorku.

Za analizu elemenata uzorci nisu dodatno razrijeđeni. Prethodno analizi, uzorci su pripremljeni na sljedeći način: 9,7 mL uzorka vode, 200  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (65%, suprapur, Fluka, Steinheim, Switzerland) i 100  $\mu\text{L}$  indija (In, 1  $\mu\text{gL}^{-1}$ ) kao internog standarda.

Analiza uzoraka izvedena je tehnikom spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, HR-ICP-MS) kako bi se izmjerile otopljene koncentracije metala u vodi. Korišten je instrument Element 2 (Thermo, Bremen, Njemačka), a detalji o parametrima nalaze se u radu [29]. U svim uzorcima analizirane su koncentracije ukupno 27 elemenata (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn).

#### 4. REZULTATI

U uzorcima vode izmjerene su koncentracije 27 elemenata (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn) i prikazane su u Tablici 3. U Tablici 4 izdvojeni su oni elementi čije koncentracije prelaze zakonske granice (Cu, S, Zn), a u Tablici 5 osnovni statistički parametri (srednja vrijednost, medijan, standardna devijacija) za elemente za koje postoji zakonska maksimalna dopuštena koncentracija.

Prosječne koncentracije otopljenih elemenata u vodi u analiziranim uzorcima kreću se od 0,001 µg/L (za Sc, Cs, Tl) do 18,4 g/L (za S). Po zastupljenosti u vodi možemo ih poredati kako slijedi  $Sc < Cs < Tl < Cd < Co < Pb < Sb < Ti < Se < Sn < V < Cr < As < Ni < U < Mo < Rb < Li < Mn < Cu < Al < Fe < P < Ba < Zn < Sr < S$ . Razlika u koncentracijama istih elemenata na različitim lokacijama relativno je mala, uz iznimke izdvojene u Tablici 4. Najviše koncentracije većine elemenata detektirane su u bunarskoj vodi, a najniže u vodama gradskog vodovoda.

Tablica 3: Koncentracije analiziranih elemenata u uzorcima

## RIJEKA MURA

MDK	UZORAK/ µg/L	M1	M2	M3	M5	M6
/	Li	2,88	2,46	2,36	2,42	2,43
/	Rb	3,7	3,46	3,38	3,43	3,44
*	Mo	1,18	1,53	1,09	1,09	1,08
5	Cd	0,018	0,018	0,014	0,014	0,015
/	Sn	0,048	0,28	0,411	0,029	0,032
/	Cs	0,047	0,047	0,046	0,029	0,041
/	Tl	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
10	Pb	0,052	0,034	0,038	0,019	0,035
30*	U	0,72	0,68	0,68	0,69	0,68
200	Al	7,29	6,09	6,22	6,06	8,61
300	P	14,4	10,2	6,92	11,5	14
250	S	7819	7683	7449	7684	7528
/	Sc	0,001	0,002	0,005	0,003	0,003
/	Ti	0,109	0,214	0,173	0,085	0,29
5	V	0,237	0,225	0,229	0,248	0,241
50	Cr	0,173	0,166	0,161	0,156	0,161
50	Mn	8,4	7,65	7,93	7,46	9,09
200	Fe	18,4	20,7	19,3	9,17	12,3
/	Co	0,047	0,041	0,039	0,05	0,047
20	Ni	0,33	0,26	0,3	0,31	0,41
2	Cu	0,37	0,38	0,4	0,37	0,39
*	Zn	3,29	1,65	2,42	1,29	3,16
/	Sr	141	138	139	141	139
5	Sb	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16
700	Ba	24,3	23,3	22,9	22,3	23,2
10	As	0,98	0,93	0,93	0,82	0,88
10	Se	0,11	0,051	0,084	0,113	0,071

Tablica 3. nastavak

## RIJEKA DRAVA

MDK	UZORAK/ µg/L	D1	D2	D3	D4	D5
/	Li	2,06	2,11	2,11	1,98	0,82
/	Rb	1,52	1,61	1,56	1,47	0,35
*	Mo	1,83	1,94	1,91	1,76	0,97
5	Cd	0,026	0,025	0,026	0,023	0,012
/	Sn	0,017	0,126	0,177	0,022	0,123
/	Cs	0,008	0,01	0,007	0,01	0,001
/	Tl	0,054	0,054	0,051	0,05	0,001
10	Pb	0,093	0,107	0,091	0,093	0,141
30*	U	1,09	1	1,16	0,96	4,39
200	Al	4,94	7,14	5,73	7,9	1,72
300	P	6,4	4,07	4,86	7,23	8,51
250	S	6201	6483	6381	5884	11405
/	Sc	0,005	0,003	0,002	0,003	0,007
/	Ti	0,095	0,083	0,174	0,116	0,14
5	V	0,285	0,309	0,289	0,298	0,338
50	Cr	0,129	0,132	0,13	0,135	0,671
50	Mn	1,97	3,58	0,36	2,41	0,21
200	Fe	4,26	4,95	5,41	4,68	1,24
/	Co	0,022	0,028	0,018	0,028	0,012
20	Ni	0,29	0,34	0,23	0,37	0,93
2	Cu	0,39	0,39	0,39	0,47	3,29
*	Zn	2,45	2,16	2,31	1,65	44,7
/	Sr	225	233	229	224	260
5	Sb	0,13	0,14	0,13	0,13	0,06
700	Ba	34,7	26,9	33,4	23,8	21,6
10	As	1,18	1,27	1,28	1,22	0,15
10	Se	0,087	0,103	0,126	0,16	0,413

Tablica 3. nastavak

MDK	UZORAK/ µg/L	GRADSKI VODOVOD			BUNAR
		CK	M4	D6	B
/	Li	1,64	1,9	2,05	0,86
/	Rb	0,2	0,25	1,53	0,65
*	Mo	1,08	0,77	1,81	0,08
5	Cd	0,017	0,009	0,022	0,116
/	Sn	0,466	0,184	0,071	0,277
/	Cs	0,002	0,005	0,009	0,004
/	Tl	0,001	0,001	0,048	0,003
10	Pb	0,243	0,226	0,088	0,035
30*	U	1,64	1,93	1,03	0,09
200	Al	2,09	5,97	6,76	1,75
300	P	4,45	2,35	9,76	16,2
250	S	6865	6551	6010	18401
/	Sc	0,009	0,006	0,002	0,004
/	Ti	0,086	0,138	0,106	0,069
5	V	0,221	0,277	0,301	0,198
50	Cr	0,223	0,28	0,122	4,454
50	Mn	0,05	0,16	2,9	8,46
200	Fe	0,27	0,14	8,37	1,89
/	Co	0,011	0,012	0,024	0,301
20	Ni	0,12	0,11	0,21	8,14
2	Cu	3,62	5,06	0,4	51,9
*	Zn	28,1	12,28	2,37	789
/	Sr	277	338	225	296
5	Sb	0,08	0,08	0,13	0,08
700	Ba	23,1	26,7	26,6	60,9
10	As	0,22	0,21	1,21	0,18
10	Se	0,199	0,243	0,083	0,254

Elementi izdvojeni u Tablici 4 su oni koji su povišeni u odnosu MDK, a slučaj cinka na lokacijama B, CK, M4 je izdvojen kao mnogo veća koncentracija u usporedbi s ostalim lokacijama, iako nema zakonski propisane maksimalne vrijednosti.

Tablica 4: Koncentracije elemenata koje su više od maksimalno dopuštenih i koncentracije cinka koje su veće u odnosu na ostale uzorke

MDK	250
UZORAK/ $\mu\text{g/L}$	S
M1	7819
M2	7683
M3	7449
M6	7528

MDK	250
UZORAK/ $\mu\text{g/L}$	S
D1	6201
D2	6483
D3	6381
D4	5884
D5	11405

MDK	250	2	*
UZORAK/ $\mu\text{g/L}$	S	Cu	Zn
CK	6865	3,62	28,1
M4	6551	5,06	12,28
D6	6010	0,4	
B	18401	51,9	789

U Tablici 5 izdvojeni su elementi za koje je MDK poznat te su njihove vrijednosti sa svake lokacije statistički obrađene u programu *Past4.01* prema mjestu uzorkovanja. Izračunata je aritmetička sredina, medijan i standardna devijacija za svaki element na Muri, Dravi i u gradskim vodovodima.

Tablica 5: Srednja vrijednost, medijan i standardna devijacija koncentracija elemenata za koje je MDK poznat

	MURA		DRAVA		GRADSKI VODOVOD		standardna devijacija
	srednja vrijednost	medijan	srednja vrijednost	medijan	srednja vrijednost	medijan	
Cd	0,016	0,015	0,022	0,025	0,016	0,017	0,0266
Pb	0,036	0,035	0,105	0,093	0,186	0,226	0,0696
Al	6,854	6,22	5,486	5,73	4,94	5,97	2,228
P	11,404	11,5	6,214	6,4	5,52	4,45	1,131
V	0,236	0,237	0,304	0,298	0,266	0,277	0,041
Cr	0,163	0,161	0,239	0,132	0,208	0,223	1,144
Mn	8,106	7,93	1,706	1,97	1,036	0,16	3,62
Fe	15,974	18,4	4,108	4,68	2,926	0,27	7,139
Ni	0,322	0,31	0,432	0,34	0,146	0,12	2,098
Cu	0,382	0,38	0,986	0,39	3,026	3,62	13,633
Sb	0,154	0,15	0,118	0,13	0,096	0,08	0,034
Ba	23,2	23,2	28,8	26,9	25,46	26,6	10,232
As	0,908	0,93	1,02	1,22	0,546	0,22	0,439
Se	0,0858	0,084	0,178	0,126	0,175	0,199	0,098

## 5. RASPRAVA

Za one elemente za koje postoji zakonska regulativa o maksimalnim dozvoljenim koncentracijama prema *Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju*, iste su navedene u Tablici 2 u retku "MDK". Neki elementi nisu definirani hrvatskim zakonima pa se predlažu preporuke Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) što je u Tablici 2 u retku "MDK" označeno zvjezdicom (\*). U slučaju označenih elemenata, Svjetska zdravstvena organizacija smatra da su koncentracije prisutne u vodama zanemarive, tj., elementi se ne nalaze u koncentracijama zabrinjavajućima za zdravlje [30].

Koncentracije elemenata za koje postoji propisana maksimalna koncentracija su za kadmij 0,009 µg/L - 0,116 µg/L, olovo 0,019 µg/L - 0,243 µg/L, uran 0,09 µg/L - 4,39 µg/L, aluminij 1,72 µg/L - 8,61 µg/L, fosfor 2,35 µg/L - 16,2 µg/L, sumpor 5 884 µg/L - 18 401 µg/L, vanadij 0,198 µg/L - 0,338 µg/L, krom 0,122 µg/L - 4,454 µg/L, mangan 0,05 µg/L - 9,09 µg/L, željezo 0,14 µg/L - 20,7 µg/L, nikal 0,11 µg/L - 8,14 µg/L, bakar 0,37 µg/L - 51,9 µg/L, antimon 0,06 µg/L - 0,16 µg/L, barij 21,6 µg/L - 60,9 µg/L, arsen 0,15 µg/L - 1,28 µg/L, selen 0,051 µg/L - 0,413 µg/L.

Elementi za koje ne postoji zakonska regulativa kreću se u sljedećim koncentracijama: litij 0,82 µg/L - 2,88 µg/L, rubidij 0,2 µg/L - 3,7 µg/L, molidben 0,08 µg/L - 1,94 µg/L, kositar 0,017 µg/L - 0,466 µg/L, cezij 0,001 µg/L - 0,047 µg/L, talij 0,001 µg/L - 0,047 µg/L, skandij 0,001 µg/L - 0,009 µg/L, titanij 0,069 µg/L - 0,29 µg/L, kobalt 0,011 µg/L u - 0,301 µg/L, cink 1,29 µg/L - 789 µg/L, stroncij 138 µg/L - 338 µg/L.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako od 27 elemenata, za 9 njih je zabilježena najviša vrijednost u bunarskoj vodi (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, P, S, Zn), 8 u rijeci Muri (Al, Cs, Fe, Li, Mn, Rb, Sb, Ti), 6 u rijeci Dravi (As, Mo, Se, Tl, U, V) i 4 u gradskom vodovodu (Pb, Sc, Sn, Sr). Iz Tablice 4 vidljivo je da koncentracija sumpora prelazi maksimalno dopuštenu koncentraciju za više od 70 puta u uzorku B (M. Tita 58, Šenkovec), a tamo gdje je izmjerena koncentracija najmanja, u uzorku D4 (89C5+WV (Gornji Kuršanec)), 23 puta. Povišene koncentracije sumpora u tekućoj vodi povezane su uglavnom s eolskim pijeskom, tлом i fluvijalnim ledenjačkim sedimentima. Antropogeni uzrok povišenim koncentracijama može biti ispuštanje sulfata u vodeni okoliš iz industrija koje koriste sulfate i/ili sumpornu kiselinu, upotreba gnojiva i pesticida, izgaranje ugljena, rafiniranje benzina i vulkanizacija gume [30]. U uzorcima CK (Miroslava Magdalenića 1a, Čakovec), M4 (Slatine 6, Mursko Središće) i B (M. Tita 58, Šenkovec) bakar je povećan do 25 puta u odnosu na MDK. Povećane



koncentracije bakra najčešće ukazuju na prisutnost mafičnih stijena. Više vrijednosti objašnjive su i afinitetom bakra prema prirodnoj organskoj tvari što može biti značajno u površinskoj tekućoj vodi u područjima drenaže ili visoke algalne produktivnosti. Također, povišene koncentracije u gradskim vodovodima objašnjive su proslaskom vode kroz bakrene cijevi [31]. Prema literaturnim podacima, koncentracije cinka na istraživanom području su niske, što pokazuje i većina izmjerenih koncentracija. Samo jedna vrijednost, u uzorku B, pokazuje vrlo visoke koncentracije cinka što može biti povezano s ispiranjem s farmi, industrijskim onečišćenjem i slično.

Izmjerene koncentracije elemenata u vodi uspoređene su s dostupnim europskim podacima za površinske vode na istraživanom području i prikazane u Tablici 6 [31]. Vidljivo je da su izmjerene koncentracije za Cd, Co, Cs, Mo, Pb, Rb, Sb i Tl gotovo jednake s europskim. Izmjerene koncentracije Al, As, Fe, Li, Mn, Se, Ti i V manje su od literaturnih, što znači da je voda područja Međimurja za više od polovice elemenata u dobrom stanju. Koncentracije Ba, Cr, Cu, Ni, Sr, U i Zn više su od literaturnih koncentracija. U slučaju Ba, Cr, Cu, Ni, U i Zn radi se o samo jednom uzorku u kojem su zabilježene više koncentracije dok su ostali u skladu s europskim podacima. Slučaj stroncija se izdvaja zbog povišenih koncentracija u svim uzorcima, a koje su moguće u vezi s podlogom od vapnenaca, dolomita i evaporita [31].

Tablica 6: Raspon izmjerenih koncentracija i medijan u usporedbi s europskim podacima

	literaturne koncentracije za istraživano područje ( $\mu\text{g/L}$ )	izmjerene koncentracije ( $\mu\text{g/L}$ )	literaturni medijan za Europu ( $\mu\text{g/L}$ )	medijan izmjerenih koncentracija ( $\mu\text{g/L}$ )
Al	4,10-6,50	1,72-8,61	17,700	6,075
As	1,87-4,06	0,15-1,28	0,630	0,930
Ba	24,9-35,7	21,6-60,9	24,900	24,050
Cd	0,01-0,016	0,009-0,116	0,010	0,018
Co	0,016-0,22	0,011-0,301	0,160	0,028
Cr	0,28-0,38	0,122-4,454	0,380	0,161
Cs	0,012-0,019	0,001-0,047	0,006	0,009
Cu	1,20-1,45	0,37-51,9	0,880	0,395
Fe	30,0-67,0	0,14-20,7	67,000	5,180
Li	3,40-4,60	0,82-2,88	2,100	2,085
Mn	91,6-220	0,05-9,09	15,900	3,240
Mo	0,22-0,37	0,08-1,94	0,220	1,135
Ni	2,51-3,0	0,11-8,14	1,910	0,305
Pb	0,057-0,093	0,019-0,243	0,093	0,089
Rb	1,30-1,80	0,2-3,7	1,300	1,545
Sb	0,07-0,10	0,06-0,16	0,070	0,130
Se	0,19-0,24	0,051-0,413	0,340	0,112
Sr	0,05-0,19	138-338	0,110	225,000
Ti	0,90-1,30	0,069-0,29	0,900	0,113
Tl	0,002-0,003	0,001-0,047	0,005	0,005
U	0,63-1,70	0,09-4,39	0,320	0,980
V	0,46-0,88	0,198-0,338	0,460	0,263
Zn	2,68-4,00	1,29-789	2,680	2,435

Normalna raspodjela većine koncentracija elemenata, vidljivo iz Tablice 5, distribucija je vjerojatnosti koja je simetrična oko srednje vrijednosti, što pokazuje da su podaci u blizini srednje vrijednosti češći nego podaci daleko od nje. Dakle, moguće je zaključiti da u otopljenim koncentracijama nema većih oscilacija. U slučajevima Fe u rijeci Muri, Ba, Cu, Cr i Fe u rijeci Dravi te Al, As, Cu, Fe, Mn i P u gradskim vodovodima vidljiva je razlika između

srednje vrijednosti i medijana što označava nesimetričnu raspodjelu koncentracija, odnosno, veće, ali ne zabrinjavajuće, oscilacije u koncentracijama otopljenih elemenata. Iznosi standardne devijacije za koncentracije otopljenih elemenata prikazuju da osim Ba, Mn i Cu, mjerenja su bliska pravim vrijednostima, dok spomenuta tri odražavaju veću količinu varijacija u izračunatim koncentracijama.

Usporedbom literaturno dostupnog medijana površinske vode u cijeloj Europi i medijana izmjerenih koncentracija na istraživanom području, može se vidjeti da su medijani u gotovo svim uzorcima jednaki ili je medijan izmjerenih koncentracija manji od prosječnog europskog. S obzirom na to da medijan označava polovinu skupa, ovakva situacija na istraživanom području potvrđuje bolje stanje površinskih voda u odnosu na Europu. Medijani izmjerenih koncentracija za As, Mo i Sr su povišeni u odnosu na europski prosjek, te se samim time može zaključiti da su vode lošije kvalitete u usporedbi s Europom na spomenuta tri elementa.

## **6. ZAKLJUČAK**

Rezultati istraživanja riječne vode Mure i Drave pokazali su kako velika većina izmjerenih koncentracija elemenata ne prelazi maksimalno dozvoljene koncentracije, odnosno, da je voda dobre kvalitete za ljudsku upotrebu. Povećane koncentracije sumpora uglavnom su vezane za eolske procese, ali na njih utječe i ispuštanje sulfata u vodeni okoliš, upotreba gnojiva i pesticida, te razni drugi procesi koji uključuju sulfate i sumpornu kiselinu. Bakrov afinitet prema organskoj tvari objašnjava povišene koncentracije u površinskoj tekućoj vodi, no kroz istraživanje se pokazalo da je prisutniji u gradskom vodovodu što se može objasniti protjecanjem vode kroz bakrene vodovodne cijevi.

Podaci dobiveni analizom također su uspoređeni s dostupnim literaturnim podacima za Europu. Izmjerene koncentracije se za više od pola elemenata poklapaju se s literaturnim podacima, dok su izračunati medijani elemenata iz uzoraka za veliku većinu elemenata manji od prosječnih medijana europskih površinskih voda. Iz svega navedenog može se zaključiti da su vode Međimurja geokemijski u dobrom stanju za ljudsku upotrebu.

## 7. LITERATURA

1. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Me%C4%91imurska\\_%C5%BEupanija](https://hr.wikipedia.org/wiki/Me%C4%91imurska_%C5%BEupanija) (03.05.2021)
2. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Me%C4%91imurje\\_\(regija\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Me%C4%91imurje_(regija)) (02.05.2021)
3. SELEŠ MUIĆ, D. (2017), Kakvoća podzemne vode na području Međimurja, diplomski rad, Zagreb
4. NAKIĆ, Z., BAČANI, A., PARLOV, J., DUIĆ, T., PERKOVIĆ, D., KOVAČ, Z., TUMARA, D., MIJATOVIĆ, I., ŠPOLJARIĆ, D., UGRINA, I., STANEK, D., SLAVINIĆ, P. (2016), Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske, studija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
5. LUBURIĆ, F. (2020), Kakvoća sirove vode na crpilištima Nedelišće i Prelog u Međimurskoj županiji, završni rad, Zagreb
6. GLAVAŠEVIĆ ARBUTINA, D. (2020), Teški metali u organizmu, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju
7. [http://www.medjimurske-vode.hr/dokumenti/PDF/Prelog\\_JZ/geotechnical\\_elaborate\\_collector\\_system\\_Prelog\\_DDubrava.pdf](http://www.medjimurske-vode.hr/dokumenti/PDF/Prelog_JZ/geotechnical_elaborate_collector_system_Prelog_DDubrava.pdf) (16.05.2021)
8. MIOČ, P., MARKOVIĆ, S. (1998), Osnovna geološka karta 1:100 000 – Tumač za list Čakovec L 33-57, Institut za geološka istraživanja Zagreb, Institut za geologiju, geotehniku in geofiziku Ljubljana, Zagreb-Ljubljana, 69 str.
9. HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT (2015), Stanje podzemnih voda na vodnom području rijeke Dunav s obzirom na prirodan sadržaj metala i njihov antropogeni utjecaj, broj 92/15
10. [https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/ARHIVA%20DOKUMENATA/ARHIVA%20---%20OPUO/2016/elaborat\\_zastite\\_okolisa\\_516.pdf](https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/ARHIVA%20DOKUMENATA/ARHIVA%20---%20OPUO/2016/elaborat_zastite_okolisa_516.pdf) (30.05.2021)
11. <http://www.medjimurska-priroda.info/zastita/regionalni-park-mura-drava/> (16.06.2021)
12. <https://www.zakon.hr/z/124/Zakon-o-vodama> (09.06.2021)
13. [https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/strategija\\_upravljanja\\_vodama.pdf](https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/strategija_upravljanja_vodama.pdf) (06.06.2021)

14. <https://www.hzjz.hr/sluzba-zdravstvena-ekologija/zdravstvena-ispravnost-vode-u-hrvatskoj/> (19.06.2021)
15. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017\\_12\\_125\\_2848.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_12_125_2848.html) (18.05.2021)
16. MINISTARSTVO ZAŠTITE OKOLIŠA I ENERGETIKE, HRVATSKE VODE, Plan upravljanja vodnim područjima 2016. - 2021.
17. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/1998\\_06\\_77\\_1037.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/1998_06_77_1037.html) (29.04.2021)
18. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Kakvo%C4%87a\\_vode](https://hr.wikipedia.org/wiki/Kakvo%C4%87a_vode) (23.05.2021)
19. GVOZDIC, V., BRANA, J., MALATESTI, N., ROLAND, D. (2012), Principal component analysis of surface water quality data of the River Drava in eastern Croatia (24 year survey), Journal of Hydroinformatics, 1051-1060
20. VITALE, K., MARIJANOVIĆ RAJČIĆ, M., SENTA, A. (2002), Waters in Croatia between practice and needs: public health challenge, Med J., 43(4), 485-492
21. DRAVINAC, L. (2019., Kvaliteta vode rijeke Drave, završni rad, Požega
22. DAUTOVIĆ., J., ROJE, V., KOZAR, S., FIKET, Ž., MIKAC, N. (2007), Otopljeni tragovi metala u nekim rijekama i jezerima s područja republike hrvatske, 4. hrvatska konferencija o vodama: Hrvatske vode i Europska Unija - izazovi i mogućnosti, zbornik radova, Hrvatske vode, 115-122
23. TOŠIĆ, I., VUJEVIĆ. D., STANČIĆ, Z. (2019), Utjecaj poplava na povišeni sadržaj teških metala u inundacijskom području rijeke Drave u Varaždinskoj županiji, Hrvatske vode, 27, 305-316
24. HALAMIĆ, J., GALOVIĆ, L., ŠPARICA, M. (2003), Heavy Metal (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) Distribution in Topsoil Developed on Alluvial Sediments of the Drava and Sava Rivers in NW Croatia, Geologia Croatica, Vol. 56 No. 2
25. ZARFEL, G., LIPP, M., GURTL, E., FOLLI, B., BAUMERT, R., KITTINGER, C. (2017), Troubled water under the bridge: Screening of River Mur water reveals dominance of CTX-M harboring Escherichia coli and for the first time an environmental VIM-1 producer in Austria, Sci. Total Environ. 593-594 399-405

26. KITTINGER, C., MARTH, E., REINTHALER, F.F., ZARFEL, G., PICHLER-SEMMELOCK, F., MASCHER, W., MASCHER, G., MASCHER, F. (2013), Water quality assessment of a Central European River — Does the Directive 2000/60/EC cover all the needs for a comprehensive classification?, *Sci. Total Environ.* 447, 424-429
27. KRAJNC GALUNDER, B., KOLAR, M. (2010), Chemical Analysis and the River Mura water Quality, *International Journal of Sanitary Engineering Research*, Vol.4, No.2
28. JURČEVIĆ, I. (2020), Praćenje odabranih parametara kakvoće površinske vode rijeke Mure, diplomski rad, Osijek
29. FIKET, Ž., ROJE, V., MIKAC, N., KNIEWALD, G. (2007), Determination of Arsenic and Other Trace Elements in Bottled Waters by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Croatica chemica acta*, CCA 80 (1), 91-100
30. [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq0506\\_12.pdf?ua=1](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506_12.pdf?ua=1)  
(27.06.2021)
31. [http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php) (02.07.2021)

URL 1: <https://drive.google.com/drive/folders/1ySCl4uqBtddyrvpd6V84hQiAUPDZj9z>

## 8. POPIS PRILOGA

Slika 1: Rasprostranjenost sedimenata na području Međimurja

Slika 2: Piperov dijagram voda u vodnom tijelu Međimurje

Slika 3: Vrste kakvoće vode prema metalima, organskim spojevima i radioaktivnosti

Slika 4: Vrste kakvoće vode prema fizikalno-kemijskim pokazateljima, režimu kisika, hranjivim tvarima, mikrobiološkim i biološkim pokazateljima

Slika 5: Karta Međimurja s točkama uzorkovanja; crvene – uzorci iz rijeka, plave – uzorci iz gradskih vodovoda, narančasta – uzorak bunarske vode

Slika 6: Mjesto uzorkovanja uzorka M1

Slika 7: Mjesto uzorkovanja uzorka M2

Slika 8: Mjesto uzorkovanja uzorka M3

Slika 9: Mjesto uzorkovanja uzorka M5

Slika 10: Mjesto uzorkovanja uzorka M6

Slika 11: Mjesto uzorkovanja uzorka D1

Slika 12: Mjesto uzorkovanja uzorka D2

Slika 13: Mjesto uzorkovanja uzorka D4

Slika 14: Mjesto uzorkovanja uzorka D5

Tablica 1: Maksimalno dopuštene koncentracije elemenata u vodi za ljudsku potrošnju (modificirano prema *Pravilniku o parametrima sukladnosti i Uredbi o standardu kakvoće voda*)

Tablica 2: Oznake uzoraka i GPS lokacija uzorkovanja

Tablica 3: Koncentracije analiziranih elemenata u uzorcima

Tablica 4: Koncentracije elemenata koje su više od maksimalno dopuštenih i koncentracije cinka koje su veće u odnosu na ostale uzorke

Tablica 5: Srednja vrijednost, medijan i standardna devijacija koncentracija elemenata za koje je MDK poznat

Tablica 6: Raspon izmjerenih koncentracija i medijan u usporedbi s europskim podacima