

FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE I KAKVOĆA VODE MEĐIMURSKIH POTOKA KAO PRIJAMNIKA PROČIŠĆENIH VODA S UPOV-a

Dunja Turk, dipl. ing. prof. biol.
Bioinstitut d.o.o.
R. Steinera 7, Čakovec, Hrvatska
dunja.turk@bioinstitut.hr dunja.turk@bioinstitut.hr

Teuta Tompić, dipl. ing.
Bioinstitut d.o.o.
R. Steinera 7, Čakovec, Hrvatska

Rosanda Škvorc Vidović
Bioinstitut d.o.o.
R. Steinera 7, Čakovec, Hrvatska

Onečišćenje vode predstavlja ozbiljnu i sve veću prijetnju okolišu i ljudskom zdravlju. Vodna politika Europske unije usmjerena je na postizanje dobrog stanja kakvoće svih vrsta voda u okolišu. Ispuštanje pročišćenih otpadnih voda s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) može značajno doprinosti pogoršanju ekološkog stanja tijela površinskih voda. U ovom radu prikazane su fizikalno-kemijske karakteristike dvaju površinskih vodotoka u Međimurju: Trnava i Bistrec-Rakovnica, u koje se ispuštaju pročišćene otpadne vode iz komunalnih UPOV-a. Tijekom četiri godine istraživanja analizirano je 16 fizikalno-kemijskih parametara: temperatura, pH, električna vodljivost, otopljeni kisik, zasićenje, suspendirane tvari, alkalitet, tvrdoća, BPK₅, KPK i nutrijenti: amonij, nitrati, nitriti, ukupni dušik, ortofosfati i ukupni fosfor. Iz rezultata mjerenja ocijenjena je ekološka kakvoća vodotoka prema regulativi. Kakvoća vode u obama vodotocima degradirana je sadržajem hranjivih tvari, od kojih nitrati i ukupni dušik najviše doprinose onečišćenju u svakoj godini praćenja. Uz ispuste s UPOV-a, oba potoka su izložena i drugim pritiscima koji utječu na fizikalno-kemijska svojstva i kvalitetu površinskih voda, kao što su poljoprivreda i nepročišćena kanalizacija. Potrebno je razmotriti učinkovitije i konkretnije zaštitne i sanacijske mjere za postizanje propisanog stanja kakvoće ovih vodotoka.

Ključne riječi: površinske vode, pokazatelji kakvoće voda, UPOV, ispušt, međimurski potoci, Trnava, Bistrec-Rakovnica

1. UVOD

Onečišćenje okoliša iz antropogenih i prirodnih izvora povećava se svakodnevno porastom populacije, industrijalizacije i urbanizacije. Voda je jedan od najvitalnijih elemenata okoliša (Noortheen i sur. 2016). Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) onečišćenje vode je definirano kao svako pogoršanje fizikalnih, kemijskih ili bioloških parametara koje dovodi do štetnog utjecaja na žive organizme i okoliš ili čini vodni resurs neprikladnim za predviđenu upotrebu (Yotova i sur. 2019). Onečišćenje vode je ozbiljna

prijetnja okolišu i ljudskom zdravlju, koja dovodi do ograničenja količine vodnih resursa i povećanja troškova pročišćavanja vode da bi ona postala upotrebljiva za pojedinačne korisnike ili industriju (Kurek i sur. 2019). Na kvalitetu vode površinskih vodotoka mogu utjecati mnogi čimbenici antropogenog i prirodnog podrijetla. Priroda ima vlastite mehanizme kojima se suočava s onečišćenjima ukoliko se ona pojavljuju u ograničenim količinama (Noortheen i sur. 2016). Međutim, preveliko opterećenje onečišćujućim tvarima znatno smanjuje učinkovitost samopročišćavanja tijela površinskih voda

(Kanownik i sur. 2016).

Urbana kanalizacija je vrlo složena smjesa velikog broja tvari. Glavna zadaća uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) je uklanjanje svih tvari koje se smatraju zagađivalima ili stabilizacija njihovog sastava da se ne bi narušila ravnoteža prijamnika, što je najčešće vodotok kao tijelo površinskih voda (Lenart-Boron i sur. 2019). Osnovna svrha komunalnih UPOV-a je smanjenje TSS-a, organske tvari s ciljem povećanja razine otopljenog kisika u vodotocima i smanjenja prekomjerne količine hranjivih tvari nizvodno od ispusta, a ujedno djeluju na očuvanje zdravlja ljudi deaktiviranjem patogena (Soni i sur. 2022). Visokokvalitetni efluenti ne utječu značajno na kvalitetu vode u prijamniku (Ofori i sur. 2022). S druge strane, nepročišćene ili neučinkovito pročišćene otpadne vode doprinose potražnji za kisikom i opterećenju hranjivim tvarima u vodnim tijelima prijamnicima, potičući toksična cvjetanja algi i destabilizirajući vodeni ekosustav (Igbinosa i Okoh 2009). UPOV-e je nužno pravilno održavati i primjenjivati odgovarajuće mjere za uklanjanje hranjivih tvari i komponenti koje troše kisik iz otpadne vode, kako bi se izbjeglo daljnje pogoršanje kvalitete prijamnog sliva (Osode i Okoh 2009). Zbog rasta stanovništva i brze urbanizacije, postojeći sustavi pročišćavanja otpadnih voda često nisu dovoljno učinkoviti te je potrebna njihova nadogradnja i modernizacija. Praćenje kvalitete i procjena stanja pročišćene vode kao i prijamnika ključno je za ispravno dijagnosticiranje problematike



Slika 1: UPOV aglomeracije Čakovec



Slika 2: Potok Trnava



Slika 3: UPOV aglomeracije Donji Kraljevec



Slika 4: Potok Bistrec-Rakovnica

onečišćenja vode i planiranje učinkovitih strategija prevencije i redukcije (Odjadjare i Okoh 2010; Singh i sur. 2023).

Europska vodna politika definirana je Okvirnom direktivom o vodama (ODV), koja utvrđuje pravila za sprječavanje pogoršanja kvalitete svih tipova voda u EU-u (Direktiva 2000/60/EC). U skladu s ODV-om, osnovni ekološki cilj za sva površinska vodna tijela je postići i održati najmanje dobro stanje kakvoće prirodnih vodnih tijela, odnosno dobar ekološki potencijal i dobro kemijsko stanje za umjetna i jako modificirana vodna tijela (Wiesner-Sękala i Kończak 2023). Hrvatska, kao članica EU-a, također je dužna ostvariti ove ekološke ciljeve. Izvorni rok za postizanje ciljeva bila je 2015. godina, ali daljnji rokovi postavljeni su za 2021. ili, u opravdanim slučajevima uslijed tehničke izvedivosti i/ili nerazmjernih troškova s ciljem postupnog postizanja dobrog statusa ili potencijala, do 2027. odnosno nakon toga ako prirodni uvjeti sprječavaju postizanje do 2027. (Europska komisija 2017). Sve članice EU-a obvezne su zajednički okvir koji uspostavlja ODV ugraditi u svoje vlastite propise u području upravljanja kakvoćom voda, što Hrvatska provodi Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 96/19), njenim Izmjenama i dopunama (NN 20/23) i Ispravkom (NN 50/23).

Cilj ovog rada je prikazati fizikalno-kemijska svojstva površinskih voda u koje se ispuštaju pročišćene vode iz komunalnih UPOV-a te ocijeniti njihovu ekološku kakvoću na temelju osnovnih fizikalno-kemijskih parametara prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 96/19, 20/ 23 i 50/23), na primjeru dvaju potoka u Međimurskoj županiji: Trnava i Bistrec-Rakovnica, koji su prijamnici pročišćene vode iz UPOV-a različitog kapaciteta, stupnja i tehnologije pročišćavanja.

2. METODE

2.1. Područje istraživanja

Međimurje je smješteno na sjeveru Hrvatske, između dviju velikih rijeka, Mure i Drave. Na površini od 729 km² nalaze se 42 površinska vodna tijela. Ovim istraživanjem obuhvaćena su dva najdulja vodotoka u Međimurskoj županiji: Trnava i Bistrec-Rakovnica. Trnava je duljine

45,7 km s površinom sliva 250 km². Glavni je recipijent visokih voda u Međimurju i predstavlja prvu liniju obrane od poplava. Bistrec-Rakovnica je glavni recipijent za odvodnju površinskih voda Donjeg Međimurja, duljine 25,3 km i površine sliva 146 km² (Hrvatske vode 2014).

Trnava je prijamnik pročišćenih otpadnih voda iz centralnog komunalnog UPOV-a aglomeracije Čakovec (slika 1). Ovaj uređaj radi s trećim (III.) stupnjem pročišćavanja otpadnih voda (mehaničko i biološko pročišćavanje te uklanjanje dušika i fosfora) i ima kapacitet 75 000 ekvivalenata stanovnika (ES) (Međimurske vode 2022). Točka uzorkovanja na Trnavi nalazi se 750 m nizvodno od ispusta otpadnih voda (X = 498106, Y = 5137704), smještena u istočnom predgrađu Čakovca, glavnog i najvećeg grada Međimurja (slika 2).

Bistrec-Rakovnica prima pročišćene vode iz komunalnog UPOV-a aglomeracije Donji Kraljevec (slika 3), gdje se provodi dvostupanjsko (II.) pročišćavanje otpadnih voda (mehaničko i biološko) i ima kapacitet 9 000 ES (Međimurske vode 2022). Mjesto uzorkovanja nalazi se 1,4 km nizvodno od ispusta otpadnih voda (X = 514262, Y = 5136717), smješteno u ruralnom nizinskom području Međimurja (slika 4).

2.2. Uzorkovanje i analiza

Istraživanje je provedeno u razdoblju od 2019. do 2022. godine, dinamikom od 12 uzorkovanja i mjerenja godišnje. Uzorkovanje i sva mjerenja provedena su prema standardiziranim i akreditiranim metodama u ovlaštenom laboratoriju.

Površinska voda uzorkovana je prema standardu o

uzorkovanju rijeka i potoka (HRN EN ISO 5667-6:2014). Prijevoz uzoraka u laboratorij i njihovo čuvanje do analize provedeno je u reguliranim temperaturnim uvjetima (5±3 °C). Većina analiza izvršena je unutar 24 – 48 sati nakon uzorkovanja. Ukoliko analiza nije obavljena u tom razdoblju, uzorci su odgovarajuće konzervirani u skladu s normom HRN EN ISO 5667-3:2018 ili u skladu sa zahtjevima analitičkih metoda koje se koriste za određivanje pojedinih parametara. Analitički standardi odnosno normirane metode korištene za određivanje pojedinog parametra prikazane su u tablici 1.

Analizirano je 16 fizikalno-kemijskih parametara u uzorcima površinskih voda. Terenski parametri kao što su temperatura, električna vodljivost, pH, otopljeni kisik i zasićenje mjereni su izravno u vodnom tijelu, pomoću odgovarajućih sonda i prijenosnih mjerača. Ostali parametri analizirani su u laboratoriju: biokemijska potrošnja kisika u 5 dana (BPK5), kemijska potrošnja kisika s kalij permanganatom (KPK-Mn), suspendirana tvar, alkalitet, tvrdoća i hranjive tvari: amonij (NH₄⁺), nitrati (NO₃⁻), nitriti (NO₂⁻), ukupni dušik (ukupni N), ortofosfati (PO₄³⁻) i ukupni fosfor (ukupni P).

2.3. Ocjena kakvoće vode

Ocjena kakvoće površinskih voda provedena je prema Uredbi o standardu kakvoće vode (NN 96/19, 20/23 i 50/23) tako da je određeno ekološko stanje analiziranih vodotoka na temelju osnovnih fizikalno-kemijskih pokazatelja. Parametri za koje su propisane granične vrijednosti su temperatura, pH, BPK5, KPK-Mn, NH₄⁺, NO₃⁻, ukupni N, PO₄³⁻ i ukupni P. Uredba

Tablica 1: Analitičke metode i standardi korišteni za određivanje pojedinih parametara

Parametar	Standard	Metoda
Temperatura	SM 2500.B	Digitalna ubodna sonda
pH	HRN EN ISO 10523:2012	pH elektroda ispunjena gelom
El. vodljivost	HRN EN 27888:2008	4-polna grafitna sonda
Otopljeni kisik	ASTM D888 – 18: Test Method C	Luminiscentna sonda
Zasićenje	ASTM D888 – 18: Test Method C	Luminiscentna sonda
BPK ₅	HRN EN 1899-2:2004	5 dana inkubacije i luminiscentna sonda
KPK-Mn	HRN ISO 15705:2003	UV-VIS spektrofotometar
Suspendirana tvar	HRN EN 872:2008	Filtracija, sušenje, vaganje
Alkalitet	HRN EN ISO 9963-1:1998	Titracija s HCl
Tvrdoća	HRN ISO 6059:1998	Titracija s EDTA
NH ₄ ⁺	HRN ISO 7150-1:1998	UV-VIS spektrofotometar
NO ₃ ⁻	Vlastita metoda	UV-VIS spektrofotometar
NO ₂ ⁻	HRN EN 26777:1998	UV-VIS spektrofotometar
Ukupni N	Vlastita metoda	UV-VIS spektrofotometar
PO ₄ ³⁻	HRN EN ISO 6878:2008	UV-VIS spektrofotometar
Ukupni P	HRN EN ISO 6878:2008	UV-VIS spektrofotometar

razlikuje pet klasifikacijskih kategorija ekološke kakvoće površinskih voda: vrlo dobro, dobro, umjereno, loše i vrlo loše stanje, koje se prikazuju zadanim bojama. Granične vrijednosti parametara za pojedinu kategoriju razlikuju se prema tipovima vodnog tijela. Oznaka tipa za vodotoke obuhvaćene ovim istraživanjem je HR_R-3B, što se odnosi na nizinske male aluvijalne vodotoke s glinasto-pjeskovitom podlogom.

3. REZULTATI I RASPRAVA

U četiri godine istraživanja na svakoj je lokaciji prikupljeno i analizirano ukupno 48 uzoraka. Rezultati mjerenja fizikalno-kemijskih parametara su statistički obrađeni, uspoređeni između analiziranih vodotoka i diskutirani pozivajući se na poznate literaturne podatke.

3.1. Fizikalno-kemijske karakteristike površinskih voda

U [tablici 2](#) prikazani su osnovni statistički podaci za fizikalno-kemijske parametre analizirane u potocima Trnava i Bistrec-Rakovnica: srednje vrijednosti (S), minimalne (min.) i maksimalne (max.) izmjerene vrijednosti te koeficijent varijacije (KV) za cijelo razdoblje istraživanja. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za svaki analizirani parametar su prikazane i uspoređene između lokacija na [slici 5](#). Godišnji prosjeci prikazani su [tablicom 3](#), gdje su korišteni za ocjenu kakvoće vode svakog vodotoka u pojedinoj godini istraživanja.

3.1.1. Temperatura

Kolebanja temperature vode na objema lokacijama

odgovaraju sezonskim promjenama vremenskih uvjeta te nema značajnijih razlika u temperaturi između mjernih mjesta. Sve izmjerene vrijednosti su ispod 24 °C što ne ukazuje na utjecaj otpadnih voda. Viša temperatura vode dovodi do smanjenja koncentracije otopljenog kisika i njegove dostupnosti vodenim organizmima. Upravljaajući asimilacijskim kapacitetom vodenih sustava, temperatura i otopljeni kisik igraju vitalnu ulogu u brzini kemijskih reakcija i prirodi biološke aktivnosti (Marcus i Ekpete 2014).

3.1.2. pH

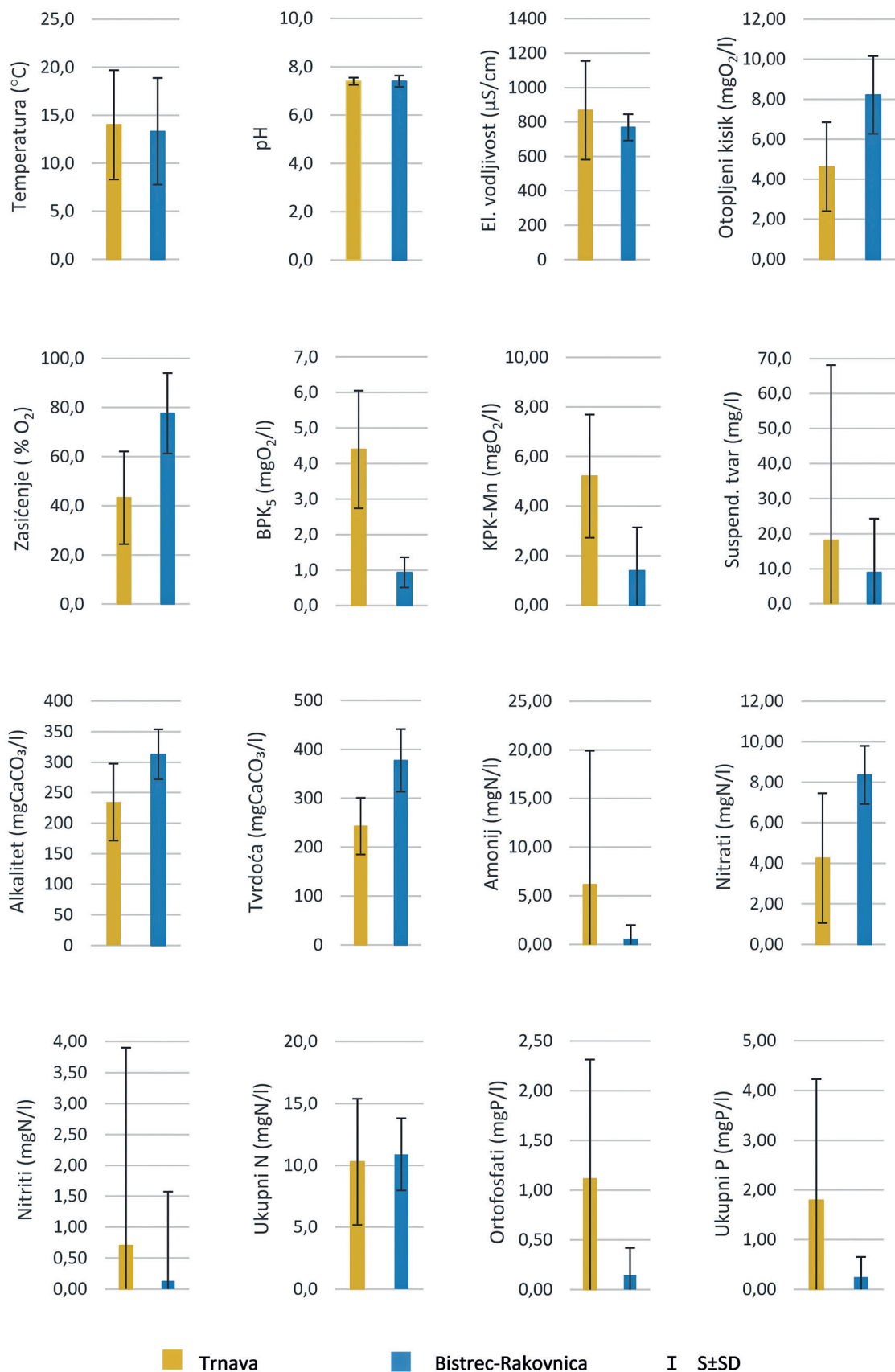
Prema izmjerenim pH-vrijednostima površinska voda je neutralna do blago lužnata na objema lokacijama istraživanja. Poznato je da visoke ili niske pH-vrijednosti vode utječu na život u vodi i mijenjaju toksičnost onečišćujućih tvari. Varijacije pH-vrijednosti uzoraka vode mogu utjecati na brzinu bioloških reakcija i preživljavanje raznih mikroorganizama (Noortheen i sur. 2016). Raspon pH-vrijednosti u ovom istraživanju prilično je uzak: 7,7 – 7,9 u Trnavi i 6,9 – 7,9 u Bistrec-Rakovnici. Takav pH ne narušava stabilnost vodenog okoliša i podržava život u vodi (Ofori i sur. 2022).

3.1.3. Električna vodljivost

Električna vodljivost je sposobnost vode da provodi struju. To je jedan od ključnih parametara kada se primjerice utvrđuje prikladnost vode za navodnjavanje (Noortheen i sur. 2016). Električna vodljivost u obama potocima relativno je visoka za prirodne vodotoke. U Trnavi se kreće u rasponu od 214 do 1452 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a u

Tablica 2: Osnovna statistika rezultata fizikalno-kemijskih parametara na objema lokacijama za cijeli period istraživanja.

Parametar	Mjerna jedinica	Trnava				Bistrec-Rakovnica			
		S	Min.	Max.	KV%	S	Min.	Max.	KV%
Temperatura	°C	14,0	5,3	23,9	40,7	13,3	3,2	23,6	41,8
pH		7,4	7,1	7,9	2,1	7,4	6,9	7,9	3,2
El. vodljivost	$\mu\text{S}/\text{cm}$	868	214	1,452	33,0	769	546	880	9,8
Otopljeni kisik	mgO_2/l	4,62	1,01	9,98	48,2	8,22	4,36	11,77	23,6
Zasićenje	%	43,3	9,0	98,3	43,6	77,7	38,2	110,0	21,1
BPK ₅	mgO_2/l	4,4	<0,5	6,4	37,7	0,9	<0,5	2,0	45,8
KPK-Mn	mgO_2/l	5,21	0,81	11,84	47,6	1,40	<0,32	12,12	124,2
Suspend. tvar	mg/l	18,2	2,0	341,2	275,2	8,9	2,0	77,9	172,0
Alkalitet	mgCaCO_3/l	235	85	326	27,0	313	188	431	13,1
Tvrdoća	mgCaCO_3/l	243	95	329	23,8	377	183	484	17,0
NH ₄ ⁺	mgN/l	6,15	0,02	96	224,1	0,49	<0,005	9,12	302,3
NO ₃ ⁻	mgN/l	4,25	0,15	12,2	75,3	8,36	5,00	13,80	17,2
NO ₂ ⁻	mgN/l	0,70	<0,02	5,32	149,3	0,13	<0,02	3,31	368,3
Ukupni N	mgN/l	10,3	2,8	29,0	49,6	10,9	5,0	25,0	26,9
PO ₄ ³⁻	mgP/l	1,11	0,16	6,42	107,5	0,15	<0,0045	1,29	185,6
Ukupni P	mgP/l	1,79	0,35	16,38	136,0	0,25	<0,009	2,21	164,1



Slika 5: Srednje vrijednosti (S) i standardna odstupanja (SD) fizikalno-kemijskih parametara na pojedinoj lokaciji tijekom cjelokupnog razdoblja istraživanja

Bistrec-Rakovnici od 546 do 880 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Veća vodljivost mijenja kelirajuća svojstva u vodnim tijelima i stvara neravnotežu slobodnih metala dostupnih flori i fauni (Subin i Husna 2013).

3.1.4. Otopljeni kisik i zasićenje

Kisik otopljen u vodi podržava žive organizme i odražava metaboličke promjene u vodenom okolišu. Količina otopljenog kisika određena je temperaturom vode, stoga se u određenoj mjeri očekuju sezonske varijacije. Za preživljavanje riba i održavanje života u vodi nužna je koncentracija od minimalno 4 mg/l otopljenog kisika (Osode i Okoh 2009; Soni i sur. 2022). Prosječna vrijednost otopljenog kisika u Trnavi (4,62 mgO₂/l) gotovo je jednaka najnižoj izmjerenoj vrijednosti u Bistrec-Rakovnici (4,36 mgO₂/l). Takve vrijednosti ni u jednom trenutku ne ugrožavaju žive organizme u Bistrec-Rakovnici, dok za Trnavu to nije slučaj. Utjecaj pročišćene vode s UPOV-a na vodotok uvelike ovisi o ravnoteži kisika u ekosustavu (Osode i Okoh 2009). Veliki udio organske tvari u vodi troši kisik pri razgradnji. Nedostatak kisika daje neugodan miris zbog anaerobne razgradnje organske tvari. Niska razina otopljenog kisika uzrokuje oslobađanje mnogih tvari koje su normalno vezane uz pridnene sedimente (Correll 1999).

3.1.5. Biokemijska potrošnja kisika (BPK)

BPK se odnosi na količinu kisika potrebnu mikroorganizmima za stabilizaciju biološki razgradivih organskih spojeva u vodi u aerobnim uvjetima. Više vrijednosti BPK-a jasno ukazuju na onečišćenje i mogu se pripisati utjecaju organskih spojeva iz efluenata (Subin i Husna 2013). BPK nakon 5 dana značajno je viši u Trnavi, s maksimalnom vrijednošću od 6,4 mgO₂/l, u odnosu na Bistrec-Rakovnicu s maksimumom od 2,0 mgO₂/l. Međutim, vrijednosti su relativno niske na objema lokacijama i ne ukazuju na zagađenje.

3.1.6. Kemijska potrošnja kisika (KPK-Mn)

KPK se definira kao količina ekvivalenta kisika potrošenog u oksidaciji organskih spojeva jakim oksidansima. Obično primjenjivani oksidacijski reagensi su kalijev permanganat (KPK-Mn) i kalijev dikromat (KPK-Cr). U ovom istraživanju mjerena je vrijednost KPK-Mn, budući da je to jedan od parametara koji se koristi za ocjenu kakvoće vode prema hrvatskim propisima. Jednako kao i BPK5 vrijednosti, srednje vrijednosti KPK-Mn veće su u Trnavi, iako je najveća vrijednost izmjerena u Bistrec-Rakovnici (12,12 mgO₂/l). Srednje vrijednosti na objema lokacijama ne ukazuju na onečišćenje vode.

3.1.7. Suspendirana tvar

Veća vrijednost suspendirane tvari u prirodnom vodotoku ukazuje na veće zagađenje (Subin i Husna 2013). Koncentracije suspendiranih tvari vrlo variraju na objema lokacijama s koeficijentom varijacije od 275 % u Trnavi i 172 % u Bistrec-Rakovnici. Preporučena vrijednost suspendirane tvari za vode pogodne za život

slatkovodnih riba je ≤ 25 mg/l, uz moguća odstupanja u slučaju izvanrednih vremenskih uvjeta (Uredba NN 96/19, 20/23 i 50/23). Prosječne vrijednosti na objema lokacijama odgovaraju ovom zahtjevu. Preporučena granična vrijednost prekoračena je u Bistrec-Rakovnici jednom 2019. (77,9 mg/l), jednom 2020. (30,4 mg/l) i jednom 2021. godine (30,6 mg/l). U Trnavi je viša vrijednost zabilježena 3 puta u 2019. (341,2 mg/l, 40,7 mg/l i 70,1 mg/l), jednom u 2020. (58,9 mg/l), nijednom u 2021. i dva puta u 2022. godini (48,6 mg/l i 36,5 mg/l).

3.1.8. Tvrdoća

Tvrdoća vode je mjera količine otopljenih minerala u vodi, prvenstveno kalcija (Ca²⁺) i magnezija (Mg²⁺), a manifestira se kao kapacitet vode da taloži sapun (Noortheen i sur. 2016). Ukupna tvrdoća vode predstavlja koncentraciju iona kalcija i magnezija u vodi. Vrijednosti variraju između 95 i 329 mgCaCO₃/l u Trnavi i između 183 i 484 mgCaCO₃/l u Bistrec-Rakovnici.

3.1.9. Alkalitet

Vrijednosti alkaliteta nešto su više u Bistrec-Rakovnici (188 – 431 mgCaCO₃/l) u odnosu na Trnavu (85 – 326 mgCaCO₃/l). Vrijednosti alkaliteta ne pokazuju trend zakiseljavanja analiziranih vodotoka. Na alkalnost vodnog tijela utječu sediment i tlo, otopljene soli, određene biljne aktivnosti i određena ispuštanja industrijskih otpadnih voda. Viša vrijednost alkaliteta može ukazivati na višu koncentraciju iona sadržanih u vodi (npr. kloridi, sulfati, fosfati i drugi) (Subin i Husna 2013).

3.1.10. Hranjive tvari (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, ukupni N, PO₄³⁻ i ukupni P)

Hranjive tvari u vodi neophodne su za produktivne vodne ekosustave, ali u visokim koncentracijama mogu nepovoljno utjecati na život u vodi i zdravlje ljudi (Mueller i Helsel 1996). Prekomjerno obogaćivanje površinskih voda mineralnim hranjivim tvarima naziva se eutrofikacija, a najčešći uzrok tome su visoke koncentracije fosfornih (Correll 1999) i dušičnih spojeva u vodotocima. Visoke koncentracije hranjivih tvari u potocima mogu doprinijeti cvjetanju algi, njihovom odumiranju i razgradnji, uzrokujući smanjenje otopljenog kisika i stvarajući nepovoljne uvjete za druge vodene organizme (Osode i Okoh 2009; Odjadjare i Okoh 2010). Ispuštanja pročišćene vode s UPOV-a često se navode kao jedan od točkastih izvora onečišćenja koji pridonose pogoršanju kakvoće tijela površinskih voda eutrofikacijom (Ofori i sur. 2022).

Iz rezultata prikazanih u [tablicama 2 i 3](#) vidljivo je da su oba analizirana vodotoka opterećena hranjivim tvarima, a najviše ih opterećuju nitrati i ukupni dušik, zbog kojih su vodna tijela vrlo lošeg ekološkog stanja na objema lokacijama u svakoj godini praćenja. Srednje koncentracije ukupnog dušika slične su na objema lokacijama: 10,3 mgN/l u Trnavi i 10,9 mgN/l u Bistrec-Rakovnici. Međutim, srednja koncentracija nitrata u

Bistrec-Rakovnici (8,36 mgN/l) dvostruko je veća nego u Trnavi (4,23 mgN/l), dok su koncentracije amonija i nitrata više od pet puta veće u Trnavi. Opterećenje nutrijentima općenito je izraženije u Trnavi, gdje je kakvoća vode vrlo loša prema svim analiziranim pokazateljima hranjivih tvari, dok u Bistrec-Rakovnici samo nitrati i ukupni dušik doprinose vrlo lošem stanju. Također, hranjive tvari su u povišenim koncentracijama prisutne u svim uzorcima iz Trnave, osim nitrata koji nisu izmjereni u pet od 48 uzoraka. U uzorcima vode Bistrec-Rakovnice jedino su nitrati i ukupni dušik mjerljivi u svim uzorcima, dok su za ostale parametre vrijednosti bile nemjerljive, odnosno niže od granice kvantifikacije (LOQ) analitičke metode: amonij u 2 uzorka, nitrati u 16 uzoraka, ortofosfati u 7 uzoraka i ukupni fosfor u jednom uzorku. Sadržaj amonija, nitrata i spojeva fosfora prilično varira na objema lokacijama unutar istraživanog razdoblja, dok je sadržaj ukupnog dušika i nitrata više-manje stalni problem, na što ukazuju koeficijenti varijacije u [tablici 2](#).

UPOV-i mogu doprinijeti obogaćivanju tijela površinskih voda hranjivim tvarima, ovisno o konačnoj kvaliteti ispuštene pročišćene otpadne vode i njenoj količini, kao i o veličini, volumenu i brzini vodotoka. Tijekom procesa pročišćavanja otpadnih voda provodi se nitrifikacija amonija u nitrata (Mueller i Helsel 1996), stoga visoke koncentracije amonija u prirodnim vodama obično ukazuju na druge utjecaje, najčešće dotok sirove nepročišćene otpadne vode. Biološka obrada otpadnih voda (II. stupanj), koja se provodi na oba UPOV-a obuhvaćena ovim istraživanjem, smanjuje vrijednosti BPK₅ i KPK, koncentraciju suspendiranih tvari, dušika i fosfora. UPOV koji ispušta pročišćene otpadne vode u Trnavu radi s trećim (III.) stupnjem pročišćavanja, što znači biološki i kemijski inducirano uklanjanje dušika i fosfora. Otpuštanje fosfata iz deterdženata koji zajedno s otpadnim vodama dopijevaju u površinske vode može biti razlog prekomjernog sadržaja fosfata (Subin i Husna 2013). Točkasti izvori onečišćenja kao što su ispusti UPOV-a povijesno su bili najvažniji izvori fosfora

u površinskim vodama, međutim s poboljšanjem tehnologije pročišćavanja i učinkovitijim uklanjanjem fosfora, a sve intenzivnijim korištenjem poljoprivrednih zemljišta, povećao se doprinos raspršenih izvora onečišćenja (Correll 1999). Osim poljoprivrede, veća koncentracija dušika i fosfora u vodnom tijelu povezana je s pritiscima iz drugih raspršenih izvora, kao što su nepročišćene otpadne vode i atmosfersko taloženje (Hamerla i Kończak 2021).

Glavni uzrok većih količina hranjivih tvari u površinskim vodama Međimurja je poljoprivredna djelatnost, posebice obogaćivanje tla gnojivom, s obzirom na to da je gotovo 60 % regije pokriveno poljoprivrednim i obradivim površinama (Turk i Loborec 2023). Onečišćenju značajno doprinose nepročišćene otpadne vode s obzirom na to da sva naselja u Međimurju još uvijek nisu priključena na javnu odvodnju. U tim se područjima koriste septičke jame koje su često vodopropusne, a u velikom broju slučajeva se sakupljena otpadna voda neadekvatno ispušta na livade ili poljoprivredna zemljišta (Jambrović 2013), umjesto da se pročišćava na UPOV-ima.

3.2. Procjena kakvoće površinskih voda na temelju fizikalno-kemijskih pokazatelja

Ekološka kakvoća površinske vode potoka Trnava i Bistrec-Rakovnica na temelju fizikalno-kemijskih parametara za svaku godinu istraživanja prikazana je u [tablici 3](#). Kakvoća vode svakog vodotoka ocijenjena je na temelju godišnjih prosjeka koncentracija pojedinih pokazatelja. Ocijenjene kategorije stanja okoliša prikazane su zadanim bojama prema Uredbi (NN 96/19, 20/23 i 50/23). Rezultati označeni plavom i zelenom bojom odgovaraju cilju ODV-a za postizanjem barem dobrog ekološkog stanja površinskih voda.

Prema [tablici 3](#) površinska voda potoka Trnava je lošijeg stanja u odnosu na Bistrec-Rakovnicu na temelju svih analiziranih pokazatelja osim temperature i pH. Godišnje srednje vrijednosti za temperaturu, pH i KPK-

Tablica 3: Srednje godišnje vrijednosti parametara i ekološko stanje vode na temelju fizikalno-kemijskih pokazatelja za pojedinu godinu istraživanja

Parametar	Mjerna jedinica	Trnava				Bistrec-Rakovnica			
		2019	2020	2021	2022	2019	2020	2021	2022
pH		7,42	7,43	7,43	7,35	7,45	7,53	7,39	7,24
Temperatura	°C	14,0	13,4	13,4	15,6	12,9	13,1	13,0	14,3
BPK ₅	mgO ₂ /l	3,7	3,9	3,9	5,0	0,9	0,8	1,1	1,0
KPK-Mn	mgO ₂ /l	5,55	5,98	5,98	5,53	1,83	1,13	0,62	2,03
NH ₄ ⁺	mgN/l	11,60	4,52	4,52	2,17	1,51	0,25	0,13	0,09
NO ₃ ⁻	mgN/l	2,45	5,15	5,15	3,72	7,86	8,74	9,59	7,25
Ukupni N	mgN/l	10,22	10,43	10,43	6,60	11,51	10,25	12,94	8,85
PO ₄ ³⁻	mgP/l	1,66	0,68	0,68	0,92	0,11	0,09	0,10	0,28
Ukupni P	mgP/l	2,88	1,32	1,32	1,34	0,35	0,15	0,17	0,33

Mn odgovaraju cilju ODV-a da se postigne dobro ili vrlo dobro stanje vode na objema lokacijama tijekom cijelog razdoblja praćenja. Kakvoća vode obaju vodotoka je degradirana sadržajem hranjivih tvari, pri čemu najveći problem predstavljaju nitrati i ukupni dušik, jer njihove godišnje vrijednosti odgovaraju vrlo lošoj kvaliteti vode na objema lokacijama i u svakoj godini praćenja. S obzirom na to da je ukupna ocjena kakvoće određena najlošije ocijenjenim parametrom, ukupno ekološko stanje voda prema svim rezultatima za analizirane pokazatelje vrlo je loše za oba vodotoka u sve četiri godine istraživanja.

Vodotoci u Međimurju općenito su loše ekološke kakvoće bez obzira primaju li otpadnu vodu iz UPOV-a. Uzrok tome su visoke koncentracije hranjivih tvari, posebice nitrata i ukupnog dušika, koje uglavnom potječu od gnojidbe tla u poljoprivredi. Većina površinskih voda u Međimurju sklona je eutrofikaciji i osjetljiva je na nitrata. Analiza fizikalno-kemijskih pokazatelja ekološkog stanja voda samo je jedan od elemenata ocjene kakvoće površinskih voda. Za cjelovitu ocjenu kakvoće vode sukladno Uredbi (NN 96/19, 20/23 i 50/23) potrebno je ekološko stanje analizirati i ocijeniti na temelju bioloških, hidromorfoloških i kemijskih elemenata koji prate biološke elemente kakvoće, kao i ocijeniti kemijsko stanje vode prema prioritetnim tvarima i drugim onečišćujućim tvarima. S obzirom na to da je ključni element za cjelovitu ocjenu kakvoće vode na temelju svih ovih elemenata onaj koji je najlošije ocijenjen, površinske vode koje prema osnovnim fizikalno-kemijskim parametrima ne dosegnu najmanje dobro ekološko stanje, ne dostižu ciljanu kategoriju kvalitete, neovisno o rezultatima za ostale elemente kvalitete. Mesarić i sur. (2022.) izvješćuju da 90,5 % površinskih vodnih tijela u Međimurju ne postiže ciljeve ODV-a zbog nezadovoljavajuće ekološke kakvoće

temeljene na fizikalno-kemijskim i hidromorfološkim parametrima, dok nedostaju podaci o biološkoj kakvoći, budući da se biološki parametri ne prate na 64,3 % površinskih vodnih tijela.

4. ZAKLJUČAK

Ovim istraživanjem uočene su određene razlike u fizikalno-kemijskim karakteristikama površinskih voda dvaju proučavanih vodotoka, koje proizlaze iz antropoloških i okolišnih pritisaka kojima su izloženi. Budući da su Trnava i Bistrec-Rakovnica dva najduža vodotoka u Međimurju koji imaju mnogo pritoka i relativno veliki sliv, različiti utjecaji, uz ispuste pročišćenih voda s UPOV-a, utječu na njihove fizikalno-kemijske karakteristike i kakvoću vode, a među njima se ističu poljoprivredna aktivnost te neadekvatno izvedene septičke jame.

Uzimajući u obzir sve analizirane fizikalno-kemijske pokazatelje, glavni problem kakvoće vode proučavanih vodotoka je prekomjeran sadržaj hranjivih tvari, s naglaskom na nitrata i ukupni dušik koji najviše doprinose onečišćenju. S obzirom na to da kakvoća vode proučavanih vodotoka ne ispunjava cilj ODV-a za postizanjem barem dobrog stanja prirodnih površinskih voda, ovi rezultati mogu poslužiti kao motivacija za razmatranje i provedbu učinkovitijih i konkretnijih mjera u cilju zaštite i obnove površinskih vodotoka u Međimurju do obveznog roka 2027. godine.

ZAHVALE

Rezultati mjerenja prikazani u ovoj studiji prikupljeni su tijekom nadzornog i operativnog monitoringa kakvoće okolišnih voda u Hrvatskoj kojim upravljaju Hrvatske vode. Uzorkovanje i sva mjerenja obavljena su u laboratoriju Bioinstituta d.o.o. Čakovec. ■

LITERATURA

Correll, D. L. 1998. Phosphorus: a rate limiting nutrient in surface waters. *Poult. Sci.* 78(5): 674–682.

Europska komisija (European Commission) 2017. Common implementation strategy for the Water Framework Directive and the Floods Directive: Clarification on the application of WFD Article 4(4) time extensions in the 2021 RBMPs and practical considerations regarding the 2027 deadline [https://circabc.europa.eu/sd/a/1361e49f-9d1f-4ccb-ad79626d35effbdb/Article%204\(4\)%20time%20extensions%20in%202021%20RBMPs.pdf](https://circabc.europa.eu/sd/a/1361e49f-9d1f-4ccb-ad79626d35effbdb/Article%204(4)%20time%20extensions%20in%202021%20RBMPs.pdf) (datum pristupa: 5. veljače 2024.).

Hamerla, A.; Kończak, B. 2021. Impacts of nitrogen and phosphorus loads from various sources on the quality of surface water bodies in the context of climate

change – case study in Poland. *Appl. Ecol. Environm. Res.* 19(2): 1033–1048.

Hrvatske vode. 2014. Provedbeni plan obrane od poplava branjenog područja Sektor A – Mura i gornja Drava Branjeno područje 21: Područje maloga sliva Trnava. <https://voda.hr/sites/default/files/dokumenti/branjena-podrucja/2024-06/BP21%20%20PROVEDBENI%20PLAN%20OBRANE%20OD%20POPLAVA.pdf> (datum pristupa: 1. veljače 2024.).

Igbinosa, E. O.; Okoh, A. I. 2009. Impact of discharge wastewater effluents on the physico-chemical qualities of a receiving watershed in a typical rural community. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 6(2): 175–182.

Jambrović, F. 2013. Pročišćavanje otpadnih voda u Čakovcu i Međimurskoj županiji. *Zbornik radova Međimurskog veleučilišta u Čakovcu.* 4(1): 43–48.

- Kanownik, W.; Policht-Latawiec, A.; Wiśnios, M. 2016. The effect of purified sewage discharge from a sewage treatment plant on the physicochemical state of water in the receiver. *Ann. Warsaw Uni. of Life Sci - SGGW. Land Reclam.* 48(3): 267–284.
- Kurek, K.; Młyński, D.; Bugajski, P.; Nowobilaska-Majewska, E. 2019. The Impact of Treated Sewage on Water Quality in Mordarka Stream. *J. Ecol. Eng.* 20(1): 39–45.
- Lenart-Boroń, A.; Bojarczuk, A.; Jelonekiewicz, L.; Żelazny, M. 2019. The effect of a Sewage Treatment Plant modernization on changes in the microbiological and physicochemical quality of water in the receiver. *Arch. Environ. Prot.* 45(2): 37–49.
- Marcus, A. C.; Ekpete, O. A. 2014. Impact of Discharged Process Wastewater from an Oil Refinery on the Physicochemical Quality of a Receiving Waterbody in Rivers State, Nigeria. *IOSR J. Appl. Chem.* 7(12): 1–8.
- Međimurske vode. 2022. Pročistači otpadnih voda. <https://medjimurske-vode.hr/procistaci-otpadnih-voda/> (datum pristupa: 17. listopada 2023.).
- Mesarić, M.; Stojak, J.; Ivanek, I.; Radaković, M.; Gmižić, D.; Veljković, M.; Mandić, A.; Bucić, P.; Selić, H.; Lasan, F.; Kušan, M.; Fajfer, N. 2022. Strateška studija utjecaja na okoliš Plana razvoja Međimurske županije za razdoblje do 2027. godine. <https://medjimurska-zupanija.hr/stg76537/wp-content/uploads/2022/07/Strateska-studija-za-Plan-razvoja-MZ-CISTOPIS-nakon-2.-sjednice.pdf> (datum pristupa: 20. listopada 2023.).
- Mueller, D. K.; Helsel, D. R. 1996. Nutrients in the nation's waters too much of a good thing? *U.S. Geological Survey circular.* 1136: 1–25.
- NN 96/19 Uredba o standardu kakvoće vode. Vlada Republike Hrvatske, broj dokumenta u izdanju: 1879. *Narodne novine* 96, 9. listopada 2019. 45–95.
- NN 20/ Uredba o izmjenama i dopunama Uredbe o standardu kakvoće vode. Vlada Republike Hrvatske, broj dokumenta u izdanju: 341. *Narodne novine* 20, 20. veljače 2023. 1–51.
- NN 50/23 Ispravak Uredbe o izmjenama i dopunama Uredbe o standardu kakvoće vode. Vlada Republike Hrvatske, broj dokumenta u izdanju: 839. *Narodne novine* 50, 10. svibnja 2023. 26–27.
- Noortheen, A.; Nagarajan, N.; Umarani, S. 2016. Study on Physico-Chemical Parameters of Water Samples in and around Salem District, Tamil Nadu, India. *International Journal of Current Science Research (IJCSR).* 2(1): 219–227.
- Odjadjare, E. E. O.; Okoh, A. I. 2010. Physicochemical quality of an urban municipal wastewater effluent and its impact on the receiving environment. *Environ. Monit. Assess.* 170: 383–394.
- Ofori, S.; Agyeman, P. C.; Adotey, E. K.; Růžičková, I.; Wanner, J. 2022. Assessing the influence of treated effluent on nutrient enrichment of surface waters using water quality indices and source apportionment. *Water Practice and Technology.* 17(7): 1523–1534.
- Okvirna direktiva o vodama (Water Framework Directive) 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Off. J. Eur. Communities L327.* 1–73.
- Osode, A. N.; Okoh, A. I. 2009. Impact of Discharged Wastewater Final Effluent on the Physicochemical Qualities of a Receiving Watershed in a Suburban Community of the Eastern Cape Province. *Clean (Weinh).* 37: 938–944.
- Singh, R.; Majumder, C. B.; Vidyarthi, A. K. 2023. Assessing the impacts of industrial wastewater on the inland surface water quality: An application of analytic hierarchy process (AHP) model-based water quality index and GIS techniques. *Phys. Chem. Earth.* 129.
- Soni, R.; Pal, A. K.; Tripathi, P.; Jha, P. K. i Tripathi, V. 2022. Physicochemical analysis of wastewater discharge and impact on Ganges River of major cities of North India. *Water Supply.* 22(6): 6157–6178.
- Subin, M. P.; Husna, A. H. 2013. An Assessment on the Impact of Waste Discharge on Water Quality of Priyar River Lets in Certain Selected Sites in the Northern Part of Ernakulum District in Kerala, India. *Int. Res. J. Environment Sci.* 2(6): 76–84.
- Turk, D.; Loborec, J. 2023. The impact of agricultural activity on the nutrient content of streams in Međimurje area, Croatia. *Proc. of Abstracts of the Faculty of Geotechnical Engineering Third International Scientific Doctoral Conference* (ur. J. Loborec, L. Plantak). Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Varaždin. 14.
- Wiesner-Sękala, M.; Kończak, B. 2023. Assessment of the Impact of Industrial and Municipal Discharges on the Surface Water Body Status (Poland). *Sustainability.* 15(2):997.
- Yotova, G.; Lazarova, S.; Kudłak, B.; Zlateva, B.; Mihaylova, V.; Wiczerzak, M.; Venelinov, T.; Tsakovski, S. 2019. Assessment of the Bulgarian Wastewater Treatment Plants' Impact on the Receiving Water Bodies. *Molecules.* 24(12): 2274–2289.

PHYSICOCHEMICAL WATER QUALITY OF STREAMS IN MEĐIMURJE THAT ARE RECIPIENTS OF FINAL EFFLUENT FROM MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT PLANT

Abstract: Water pollution is a serious and increasing threat to environment and human health. EU water politics is directed towards reaching good quality status of all environmental waters. Final effluents from wastewater treatment plants are considered significant contributors to surface water quality deterioration. This study reports physicochemical characteristics of two streams in Međimurje (Croatia) that receive final effluents from municipal wastewater treatment plants: Trnava and Bistrec-Rakovnica. 16 physicochemical parameters were analysed during four years of research: temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen, saturation, suspended solids, alkalinity, hardness, BOD, COD and nutrients including ammonium, nitrate, nitrite, total nitrogen, orthophosphate and total phosphorus. From the measurement results, the ecological quality of streams was assessed according to Croatian regulation on water quality. Water quality of both streams is degraded by nutrient content, with nitrates and total nitrogen being the major contributors to nutrient pollution in every year of monitoring. Besides discharge from wastewater treatment plants, both streams are exposed to other pressures that affect physicochemical characteristics and surface water quality, such as agriculture and untreated sewage. More effective and concrete protective and restorative measures need to be considered promptly to achieve a mandatory quality status of these watercourses.

Key words: surface waters, water quality parameters, WWTP, discharge, Međimurje water streams, Trnava, Bistrec-Rakovnica

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN UND WASSERQUALITÄT DER BÄCHE IN MEĐIMURJE ALS EMPFÄNGERGEWÄSSER FÜR DAS IN ABWASSERBEHANDLUNGSANLAGEN GEREINIGTE WASSER

Zusammenfassung: Wasserverschmutzung ist eine ernsthafte und wachsende Bedrohung für die Umwelt und die menschliche Gesundheit. Die Wasserpolitik der Europäischen Union zielt darauf ab, eine gute Qualität aller Wasserarten in der Umwelt zu erreichen. Die Einleitung von gereinigtem Abwasser aus Abwasserbehandlungsanlagen kann erheblich zur Verschlechterung des ökologischen Zustands von Oberflächengewässern beitragen. In diesem Beitrag werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften von zwei Oberflächenwasserläufen in Međimurje, Trnava und Bistrec-Rakovnica, vorgestellt, in die gereinigtes Abwasser aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen eingeleitet wird. Während der vierjährigen Forschung wurden 16 physikalische und chemische Parameter analysiert: Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, gelöster Sauerstoff, Sättigung, Schwebstoffe, Alkalinität, Härte, BSB₅, CSB und Nährstoffe Ammonium, Nitrate, Nitrite, Gesamtstickstoff, Orthophosphate und Gesamtphosphor. Aus den Messergebnissen wurde die ökologische Qualität der Wasserläufe nach den Vorschriften bewertet. Die Wasserqualität verschlechterte sich in beiden Wasserläufen in Bezug auf den Nährstoffgehalt, wobei Nitrate und Gesamtstickstoff in jedem Überwachungsjahr den größten Beitrag zur Verschmutzung leisten. Zusätzlich zu den Einleitungen aus den Behandlungsanlagen sind beide Bäche auch anderen Belastungen ausgesetzt, die sich auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Qualität von Oberflächengewässern auswirken, z. B. Landwirtschaft und unbehandeltes Abwasser aus der Kanalisation. Um den vorgeschriebenen Qualitätszustand dieser Wasserläufe zu erreichen, müssen wirksamere und konkrete Schutz- und Sanierungsmaßnahmen in Betracht gezogen werden.

Schlüsselwörter: Oberflächenwasser, Wasserqualitätsindikatoren, Abwasserbehandlungsanlage, Einleitung, Bäche in Međimurje, Trnava, Bistrec-Rakovnica