



Institut Ruđer Bošković

Uvođenje monitoringa riječnih sedimenata u Hrvatskoj



Institut Ruđer Bošković
Zavod za istraživanje mora i okoliša
Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Zagreb, lipanj 2015.

Naručitelj: Hrvatske vode
Ulica grada Vukovara 220
10000 Zagreb

Izvršitelj: Institut Ruđer Bošković
Bijenička cesta 54
10000 Zagreb

Ugovor: 34-043/14

Naslov: Uvođenje monitoringa riječnih sedimenata u Hrvatskoj

Datum: Lipanj 2015.

Voditelj: Dr.sc. Stanislav Frančišković-Bilinski

Radni tim: Dr.sc. Stanislav Frančišković-Bilinski
Mr.sc. Zoran Ereš
Dr.sc. Halka Bilinski

Dr.sc. Stanislav Frančišković-Bilinski
Voditelj projekta

Predstojnik Zavoda za istraživanje
mora i okoliša
Prof.dr.sc. Tarzan Legović

Ravnatelj
Instituta „Ruđer Bošković“
Dr.sc. Tome Antičić

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Definicija pojma riječni sediment.....	1
1.2. Značaj istraživanja sedimenata.....	1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA RIJEČNIH SEDIMENATA U HRVATSKOJ.....	2
2.1. Počeci znanstvenih istraživanja sedimenata u Hrvatskoj.....	2
2.2. Prva sustavna istraživanja sedimenata u drenažnom bazenu rijeke Kupe... 3	3
2.3. Istraživanja sedimenata drugih rijeka u Hrvatskoj.....	6
2.4. Počeci primjene naprednih metoda u istraživanju riječnih sedimenata u Hrvatskoj.....	8
2.5. Istraživanja znanstvenika iz Hrvatske riječnih sedimenata u susjednim i ostalim državama.....	11
2.6. Počeci monitoringa sedimenata od strane Hrvatskih voda.....	15
3. ANALIZA SADAŠNJEG MONITORINGA KOJI PROVODE HRVATSKE VODE I PREPORUKE ZA UNAPREĐENJE.....	16
3.1. Uklapanje monitoringa riječnih sedimenata u Plan upravljanja vodnim područjima i odgovarajuću legislativu.....	16
3.2. Analiza vremenskog i prostornog rasporeda uzorkovanja sedimenata u okviru dosadašnjeg monitoringa koji provode Hrvatske vode.....	18
3.3. Analiza izbora parametara određivanih u okviru dosadašnjeg monitoringa koji provode Hrvatske vode.....	19
3.4. Preporuke za unapređenje monitoringa riječnih sedimenata.....	20
4. PRIJEDLOG NOVIH MJERNIH POSTAJA ZA MONITORING SEDIMENATA.....	21
4.1. Analiza izbora predloženih novih postaja za monitoring sedimenata.....	21
4.2. Preporuka za uvođenje dodatnih postaja monitoringa sedimenata, koje nisu bile planirane od Hrvatskih voda.....	41
4.3. Zaključne napomene oko prijedloga Hrvatskih voda za određivanje novih reprezentativnih mjernih postaja za monitoring sedimenata.....	46
5. IZBOR PRIORITETNIH ILI SPECIFIČNIH TVARI ZA MONITORING U SEDIMENTIMA NA NOVIM POSTAJAMA.....	50
5.1. Izbor toksičnih kemijskih elemenata za monitoring u sedimentima.....	50
5.2. Izbor organskih zagađivala za monitoring u sedimentima.....	61
5.3. Izbor ostalih tvari za monitoring u sedimentima.....	71
6. PRIJEDLOG UČESTALOSTI UZORKOVANJA I ISPITIVANJA.....	73

7. PRIJEDLOG POSEBNOG PROGRAMA MONITORINGA ZA RIJEKU KUPU.....	78
7.1. Razlozi za uspostavu posebnog programa monitoringa za rijeku Kupu.....	78
7.2. Prijedlog reprezentativnih mjernih postaja za program posebnog monitoringa za rijeku Kupu.....	79
7.3. Prijedlog izbora prioriternih ili specifičnih tvari za program posebnog monitoringa za rijeku Kupu.....	96
7.4. Prijedlog učestalosti uzorkovanja i ispitivanja za program posebnog monitoringa za rijeku Kupu.....	99
8. ZAKLJUČCI I ZAVRŠNE PREPORUKE.....	100
9. LITERATURA.....	103

1. UVOD

1.1. Definicija pojma riječni sediment

U znanstvenoj i stručnoj literaturi češće se od pojma „riječni sediment“ koristi izraz „vodotočni sediment“, odnosno engleski „stream sediment“, a njime su obuhvaćeni sedimenti kako velikih vodotoka (rijeka), tako i manjih vodotoka (potoka).

Izraz „vodotočni sediment“ (stream sediment) se u studijama istraživanja mineralnih ležišta i studijama o okolišu koristi za aktivni sediment s dna vodotoka, koji je u stalnom kontaktu s tekućom vodom (Ottesen i sur., 1989).

Prema FOREGS (Forum of the European Geological Surveys Directors) uputama za uzorkovanje, aktivni vodotočni sediment predstavlja fino- do srednje- zrnati materijal nakupljen na dnu vodotoka, koji je transportiran tekućom vodom. Vodotočni sediment se preporuča uzorkovati u malom drenažnom bazenu drugog reda (<100 km²), na pogodnom mjestu uzvodno od točke na kojoj utječe u glavni vodotok.

Prema Darnley i sur. (1995), vodotočni sediment se upotrebljava kao najčešći medij uzorkovanja, pri čemu se upotrebljava siltna frakcija, koja uključuje čestice veličina od gline do sitnoga pijeska. Ovaj medij uzorkovanja se najviše preferira, osobito u umjerenom klimatskom pojasu, gdje je gusta drenažna mreža.

1.2. Značaj istraživanja sedimenata

Geokemijski sastav sedimenta je vrlo informativan, kako u istraživanjima mineralnih sirovina pojedinih regija, tako i u utvrđivanju zagađenja. Poznato je da petrografski, mineraloški i geokemijski sastav uzoraka vodotočnih sedimenata, ako je uzorkovan u nenaseljenom području, reflektira litologiju uzvodno od mjesta uzorkovanja, ukoliko je antropogeni utjecaj mali ili ga nema. Međutim, ukoliko je prisutna velika litološka raznolikost, to uzrokuje teškoće u interpretaciji porijekla izvorišnog materijala, kao rezultat velikog miješanja erodiranog materijala i njegovog nizvodnog transporta. Neki autori, kao npr. Ottesen i sur. (1989), ističu i problem suprotnog efekta u slučajevima dugih i uskih dolina bez pritoka, kad su uzorci vodotočnih sedimenata uzorkovanih uzduž doline samo replika istog materijala iz istog izvora, bez nove geokemijske informacije. Iz ovih razloga vrlo su korisne metode multivarijantne statistike. Prema istim autorima, aktivni vodotočni sedimenti su recentni depoziti, koji potječu iz ograničenog broja trenutno aktivnih izvora materijala. Za razliku od toga, naplavinski (overbank) sedimenti reflektiraju sastav mnogih sadašnjih i nekadašnjih izvora materijala uzvodno od mjesta uzorkovanja, iako stratigrafija naplavinskih sedimenata može biti komplicirana, npr. geološki poremećena. Ima i slučajeva vertikalne migracije elemenata u slojevima naplavinskih sedimenata. Stoga i aktivni vodotočni i naplavinski sedimenti kao medij uzorkovanja imaju svoje prednosti i nedostatke, a različiti autori se priklanjaju jednima ili drugima.

U okolišnim istraživanjima i monitoringu sediment je izuzetno bitan, budući da djeluje i kao potencijalni spremnik niza opasnih tvari, koje iznad određene razine onečišćenja mogu dovesti do negativnih utjecaja na stupanj biološke raznolikosti ili ljudsko zdravlje. Također,

vrlo je bitno istaknuti da za razliku od vode, koja predstavlja trenutačno stanje određenog vodotoka, sediment predstavlja svojevrsan zapis stanja zagađenja u duljem vremenskom razdoblju.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA RIJEČNIH SEDIMENATA U HRVATSKOJ

2.1. Počeci znanstvenih istraživanja sedimentata u Hrvatskoj

Prvo geokemijsko istraživanje riječnih sedimentata u Hrvatskoj, s posebnim osvrtom na probleme određivanja antropogenog utjecaja, proveli su Prohić i Juračić (1989) na primjeru estuarija rijeke Krke. Proučavali su teške metale u sedimentima, a ističu da je određivanje koncentracije teških metala u sedimentima postalo uobičajeno sredstvo određivanja mjere antropogenog utjecaja u nekom području. Sedimenti, ako su prirodnog porijekla, predstavljaju produkt fizičkog i kemijskog trošenja, te je stoga potrebno sakupiti što više informacija o njihovom porijeklu, fizičko-kemijskim i mineraloškim karakteristikama, te faktorima okoliša koji kontroliraju procese trošenja, transporta i taloženja. Sama kemijska analiza, bez uzimanja u obzir petrografije i porijekla sedimentata, može dovesti do preneglašavanja utjecaja antropogenog doprinosa koncentraciji pojedinog teškog metala. Autori ističu da je svrha ovog rada na primjeru estuarija rijeke Krke bila da se naglasi potreba kompleksnih istraživanja da bi se odredio antropogeni utjecaj na koncentracije teških metala u sedimentima.

Halamić i sur. (2001) su proveli opsežno istraživanje vodotočnih sedimentata Medvednice, kako bi utvrdili odnose između geokemije vodotočnih sedimentata i litologije pripadajućeg drenažnog bazena. Sakupili su 247 uzoraka sedimentata, koji su analizirani ICP-AES metodom. Sve analize su izvedene na frakciji <125 μm . Autori su kreirali matematički model da se utvrdi povezanost geokemijskog sastava recentnih vodotočnih sedimentata s litologijom šireg područja, koje predstavlja izvorišni materijal. Njihov faktorski model se sastoji od 8 litoloških i 25 geokemijskih varijabli (glavni elementi i elementi u tragovima), reducirajući njihovu povezanost na šest značajnih faktora, od kojih 5 ima geološko značenje, a jedan od faktora je identificiran kao "ne-litološki", koji indicira antropogeni utjecaj na geokemijski sastav vodotočnih sedimentata. Autori ističu da se u većini regionalnih i lokalnih istraživanja baziranih na vodotočnim sedimentima kao mediju uzorkovanja, uglavnom orijentira na otkrivanje minerala i ustanovljavanje onečišćenja, dok se mnogo rjeđe pažnja posvećuje povezanosti geokemije sedimentata s litologijom pripadajućeg drenažnog bazena.

Peh i Miko (2001) izveli su opsežno geokemijsko istraživanje područja Žumberka, čiji se južni dio nalazi u drenažnom području Kupe. Istraživali su razliku između vodotočnih i naplavinjskih sedimentata na ovom području. Sve analize su izvedene na frakciji <125 μm , koja je odabrana jer je u njoj koncentrirana većina elemenata, posebno elemenata u tragovima. Analize svih elemenata su provedene ICP metodom, a žive metodom atomske apsorpcije bez

plamena. Područje istraživanja podijeljeno je na četrdesetak drenažnih bazena manje do srednje veličine, u kojima je uzorkovano na 40 lokaliteta, u prosjeku jedan uzorak na 15 km². Na svakom lokalitetu uzorkovan je par uzoraka – jedan uzorak vodotočnog sedimenta, te drugi naplavinskog sedimenta, u razmaku od najviše nekoliko metara. Provedena je statistička analiza na setu od 22 elementa (8 glavnih elemenata i 14 elemenata u tragovima).

2.2. Prva sustavna istraživanja sedimenata u drenažnom bazenu rijeke Kupe

Prva sustavna istraživanja geokemije vodotočnih sedimenata u nekom cjelovitom drenažnom bazenu u Hrvatskoj započela su 2003. godine u okviru disertacije Frančišković-Bilinski (2005) u bazenu rijeke Kupe. Cilj ovog rada bio je istražiti varijacije mineralnog sastava vodotočnih sedimenata frakcije <63 μm drenažnog sustava rijeke Kupe, varijacije sadržaja glavnih elemenata i elemenata u tragovima, locirati mjesta anomalnih povećanja, te na osnovi ovih rezultata utvrditi njihove izvore, antropogene ili prirodno-geološke. Posebna pažnja bila je usmjerena na određivanje zagađenosti ovog prostora s ukupnim polikloriranim bifenilima (PCB), pesticidom lindanom, ukupnim fenolima, ukupnim uljima i mineralnim uljima. Drenažni sustav rijeke Kupe, površine 10.052 km², prekogranični je drenažni bazen, koji predstavlja značajni vodni resurs za Hrvatsku, dio Slovenije, te dio Bosne i Hercegovine. Neki dijelovi su nacionalni parkovi (Risnjak i Plitvička Jezera), a veliki dio se nalazi u ratom stradalom području.

Opširan terenski rad na prikupljanju uzoraka sedimenata i odabranih karakterističnih stijena izvršen je prema dobro planiranoj mreži unutar drenažnog područja. Uzorci sedimenata su pripremljeni za mineraloške i kemijske analize sušenjem na zraku i suhim sijanjem. Korišten je niz eksperimentalnih metoda: rendgenska difrakcija praha (XRD), rendgenska fluorescencija (XRF), ICP-MS, CV-AAS, analiza PCB i lindana primjenom ekstrakcije i plinske kromatografije, spektrofotometrijska analiza ukupnih fenola, analiza ukupnih i mineralnih ulja metodom ekstrakcije i IR spektrofotometrije, određivanje postotaka "litoloških jedinica" (litostratigrafskih članova kronostratigrafske ljestvice) u drenažnim ćelijama. Na sve dobivene rezultate primijenjene su brojne statističke analize.

Mineraloška analiza pokazala je prisustvo brojnih minerala, koji su sistematizirani u tablici, uz semikvantitativnu analizu. U svim uzorcima prevladava α-kvarc, osim u središnjem dijelu, gdje prevladava kalcit i gdje je prisutno stvaranje sedre. Feldspati, plagioklasi, tinjci, kloriti, Mn- i Fe- oksidi i hidroksidi su minorni minerali (minerali u koncentracijama <5% su mogući, ali nisu sa sigurnošću dokazani).

Statistička analiza omogućila je određivanje osnovnih statističkih parametara, ocjenu normalne raspodjele, stohastičke veze pojedinih geokemijskih podataka, korelacije elemenata s "litološkim jedinicama", te izdvajanje anomalnih područja. Najznačajnija je anomalija barija u Kupici i Kupi, koja se proteže sve do nizvodno od Karlovca. Ustanovljeno je da ova anomalija potječe od nepažljivog odlaganja jalovine u ponor nakon separacije barita u Homeru (Lokve). Anomalija mangana posebno je istaknuta u Radonji. Pretpostavljeno je da se radi o prirodno-geološkoj posljedici trošenja stijena metalogenetskog područja Petrove Gore. Ustanovljen je i niz drugih anomalija (U, Zn, Co, Ni, Sn, Pb, Cd, S, Nb, Sc, V, Mo, Na, Zr,

Mg, Sr, Pb, Cs), koje su interpretirane kao prirodno-geološke ili antropogene, zbog širenja mreže prometnica, industrije, urbanizacije, ili kao posljedica recentnih ratnih razaranja. Posebna pažnja je posvećena ponašanju Hg. Iako je u Tršću nekada bio rudnik cinabarita, anomalija žive nije nađena, što dokazuje polagano mehaničko ili kemijsko razaranja cinabarita u napuštenim rudnicima. Geokemijski, mineraloški i geostatistički podaci objavljeni su i u znanstvenom radu Frančišković-Bilinski (2007).

Rezultati mjerenja organskih mikrozagađivala su pokazali da je zapadni dio drenažnog sustava Kupe s ranjivim krškim vodonosnicima jače zagađen od središnjeg i istočnog dijela, koji su bili izloženi ratnim djelovanjima, a podaci o organskim zagađivalima objavljeni su i u znanstvenom radu Frančišković-Bilinski i sur. (2005a). U ovom radu objavljeni su prvi rezultati distribucije organskih zagađivala u 44 uzorka sedimenata (frakcije <math><63 \mu\text{m}</math>) iz drenažnog bazena rijeke Kupe. Jedan od ciljeva navedenog znanstvenog rada bio je da se ovo područje koristi kao model za buduće studije, kako bi se ispunila Odluka Br.2455/2001/EC o prvom popisu prioritarnih tvari. Ovim popisom su identificirane 33 tvari ili skupine tvari za koje se pokazalo da su od velike važnosti za europske vode. Unutar tog popisa, 11 tvari su identificirane kao prioritarni opasne tvari, te stoga podliježu prestanku ili postupnom smanjivanju ispuštanja unutar određenog vremena koje ne prelazi 20 godina. Bazen Kupe je vrlo pogodno područje koje može poslužiti kao modelni primjer, budući da je riječ o prekograničnom vodonosniku, da su unutar njega locirana i dva nacionalna parka (Risnjak i Plitvička jezera), a također je znatan dio područja bio zahvaćen ratom 1991-1995 i veliki dijelovi područja su bili minirani. Sedimenti su sadržavali dobar zapis zagađenja. Koncentracije ukupnih polikloriranih bifenila (PCB) bile su iznad toksičnih razina (>0,02 ppm) za 7 uzoraka sedimenata. Totalni fenoli su bili iznad razine od $0,65 \mu\text{g g}^{-1}$ za 23 uzorka sedimenata, a ove koncentracije su karakteristične za jako zagađene sedimente. Mineralna ulja preko $100 \mu\text{g g}^{-1}$ su pronađene u 13 uzoraka sedimenata, koji se mogu smatrati umjereno zagađenima. Interesantno je da su vrijednosti ukupnog pesticida lindana u svim uzorcima bile ispod granice detekcije od $0,0004 \mu\text{g g}^{-1}$, a time daleko ispod toksične granice od $0,190 \mu\text{g g}^{-1}$ (Åkerblom, 2007). Rezultati su dosta neočekivano pokazali da je zapadni dio drenažnog bazena Kupe, s krškim vodonosnicima visokog rizika na granici Hrvatske i Slovenije, znatno zagađeniji organskim zagađivalima od ratom pogođenog srednjeg i istočnog dijela drenažnog bazena. Prema Biondić i sur. (2006) nužna je zaštita ovih ranjivih krških vodonosnika visokog rizika.

Utjecaj davne eksploatacije živine rude u Gorskom kotaru i usporedbu nađenog stanja sa rudarskim područjem Idrije u Sloveniji ispitali su Frančišković-Bilinski i sur. (2005b). Prema rezultatima ove studije, rijeka Idrijca u Sloveniji je jako zagađena s više toksičnih metala (Hg, As, Cr, Cu, Pb). Međutim, suprotno od toga, zatvoreni rudnik žive u Tršću je imao vrlo mali utjecaj na sedimente sliva Kupe (najviša izmjerena koncentracija Hg je bila 206 ppb na ušću Čabranke u Kupu). U ovoj studiji također je određena pozadinska koncentracija Hg u slivu Kupe, koja iznosi 86,1 ppb, što svrstava sliv Kupe u vrlo čiste okoliše s obzirom na živu.

Tijekom 2007. i 2008. godine odvijala su se znanstvena istraživanja rijeke Kupe u okviru hrvatsko-indijskog bilateralnog znanstvenog projekta (voditelji H. Bilinski s Instituta „Ruđer Bošković“ i S. Kumar Sarkar sa Sveučilišta u Calcutti). Rezultati ovih istraživanja objavljeni su u znanstvenom radu Frančičković-Bilinski i sur. (2012). U radu je po prvi puta detaljno opisana geomorfologija, tektonski smještaj, litologija i granulometrijske karakteristike prekograničnog bazena rijeke Kupe. Detaljno je opisan čitav tok rijeke Kupe, koja izvire iz krškog izvora u Gorskom Kotaru, generalno se pruža smjerom istok-zapad, te postupno teče prema nizinama. Prisutni su brojni razgranati kanali, posebno na mjestima gdje u Kupu ulaze pritoke. Dolina Kupe pripada seizmički aktivnom terenu Jadranske karbonatne platforme, tako da su geomorfološki aspekti sliva, oblici kanala i depozicijsko-erozijski procesi u značajnoj mjeri kontrolirani seizmikom prisutnih rasjeda i debelim slijedom okršenih karbonata Dinarida. Materijal nošen rijekom varira u širokom rasponu od velikih komada stijena do finoga pjeska, a mineralni sastav je uvjetovan okolnim sedimentnim i metamorfnim stijenama. U radu su detaljno opisani sedimentni depoziti šljunka i pijeska, te karakteristike riječnog toka, a generalni je trend da sediment postaje sve finiji u smjeru transporta tj. riječnog toka. Na rijeci Kupi se tijekom ljeta dešava veliki pad vodostaja, što u kombinaciji s transverzalnim i longitudinalnim profilom rijeke dovodi do usporavanja toka, te do izraženih eutrofikacijskih procesa s bujanjem algi i močvarne vegetacije, osobito na nekim lokacijama. Na rijeci Kupi je vrlo značajan i ljudski utjecaj, koji je aktivnostima poput gradnje barijera, uređivanja obala, te vađenjem šljunka iz riječnog korita uzrokovao mnoge modifikacije u morfologiji, morfodinamici i karakteristikama veličine zrna riječnog kanala. Uz sve navedeno, u Kupi je prisutna i kontaminacija iz rudnika barita, poljoprivredna aktivnost, industrijske i kućanske otpadne vode, te je sve ovo dovelo do ozbiljnih problema na nekim dijelovima rijeke. Iz ovih razloga autori ovoga rada predlažu potrebu za sistematskim monitoringom rijeke Kupe i čitavog drenažnog bazena, kako na različita zagađenja, tako i na karakteristike kanala, tektonsku morfologiju i hidrološke podatke.

Tijekom 2010. i 2011. godine odvijala su se znanstvena istraživanja rijeka Kupe i Rječine u okviru bilateralnog hrvatsko-austrijskog znanstvenog projekta (voditelji S. Frančičković-Bilinski s Instituta „Ruđer Bošković“ i T. Hofmann sa sveučilišta u Beču). Rezultati ovih istraživanja objavljeni su u znanstvenom radu Frančičković-Bilinski i sur. (2013). U okviru ovih istraživanja po prvi puta su provedena komplementarna geokemijska i istraživanja stabilnih izotopa u sustavu krških vodonosnika u Gorskom Kotaru, čiji je cilj bio odgovoriti na pitanje da li obje proučavane rijeke (Kupa i Rječina) dreniraju isti vodonosnik ili ne. Ove dvije rijeke izvire podno istog planinskog masiva Risnjaka, ali pripadaju u dva sliva (Crnog mora i Jadranskog mora). Krški vodonosnici Gorskog Kotara predstavljaju potencijalno važan izvor pitke vode za znatan dio Hrvatske, ali i susjedne Slovenije. Kako bi se dobio odgovor na glavno pitanje ovog istraživanja, prikupljen je detaljan set podataka, koji se sastoji od stabilnih izotopa, koncentracija otopljenih i ukupnih metala u tragovima u vodi, multi-elementne analize riječnih sedimenata, zajedno s fizičko-kemijskim parametrima (pH, otopljeni kisik, električna vodljivost i temperatura). Ovakav kombinirani multi-instrumentalni

pristup s istodobnim određivanjem velikog broja parametara je po prvi puta primijenjen u Dinarskim krškim sistemima. Multi-elementna analiza fine sedimentne frakcije ($< 63 \mu\text{m}$) osam uzoraka izvršena je ICP-MS metodom. Utvrđeno je da je elementni sastav sedimenata prilično različit u ove dvije rijeke, što bi indiciralo različito porijeklo njihovih voda. Također su koncentracije odabranih metala uspoređene s postojećim kriterijima kvalitete sedimenata, te je evaluiran antropogeni utjecaj. Analitički rezultati glavnih iona određeni su u tri izvora (izvor Kupe, izvor Rječine i izvor Zvir u gradu Rijeci). Iz ovih rezultata glavnih iona konstruiran je Piperov dijagram, koji je pokazao da su sva tri izvora Ca-Na-HCO₃-Cl tipa. Najviša koncentracija Mg je prisutna u izvoru Kupe, dok su najviše koncentracije Na i Cl prisutne u izvoru Zvir. Koncentracije ukupnih i otopljenih metala u tragovima u uzorcima površinskih voda određene su voltometrijski i uspoređene s vrijednostima iz Europske direktive o vodama. Vrijednosti Pb i Zn izmjerene na izvoru Kupe znatno su veće nego one izmjerene na izvoru Rječine, što sugerira da krška vodena tijela ova dva izvora nisu istoga porijekla. Dodatno, sastav stabilnih izotopa (deuterij i kisik-18) je određen u izvorskim vodama tijekom niskog i visokog vodostaja. Postoji značajna razlika u omjerima izotopa kisika, iz čega je također zaključeno da krški vodonosnici iz kojih se napajaju izvori Kupe i Rječine nisu identični. Rezultati dobiveni kombinacijom svih ovih metoda su pokazali da iako rijeke Kupa i Rječina potječu iz istog planinskog masiva, one ne dreniraju isti krški vodonosnik.

2.3. Istraživanja sedimenata drugih rijeka u Hrvatskoj

Osim u slivu Kupe, započeta su istraživanja i na nekim drugim lokalitetima u Hrvatskoj, osobito u Jadranskom slivu. Tako su Frančišković-Bilinski i sur. (2003) detaljno karakterizirali sedimente rijeke Dragonje. Ova istraživanja provedena su u okviru zajedničkog bilateralnog projekta između Slovenije i Hrvatske, u kojem su provođena multidisciplinarna istraživanja riječnih sedimenata na različitim geološkim podlogama. Dragonja je odabrana za istraživanja kao rijeka na granici Hrvatske i Slovenije, koja teče na flišnom području. Pretpostavljeno je da spada u relativno čiste i slabo istražene rijeke. U Hrvatskoj se površinska voda Dragonje, prema programu monitoringa za 2000. ispituje na jedinoj mjernoj postaji 31040, kod graničnog prijelaza Kaštel. Sedimenti se ne analiziraju. Izvršena su mineraloška, geokemijska i spektroskopska (Mössbauer) istraživanja pet površinskih sedimenata (frakcija $<63 \mu\text{m}$) uzorkovanih u izrazito sušnom periodu, krajem kolovoza 2001. Od toga je jedan uzorak iz gornjeg toka Pinjeveca (Rokave), pritoke Dragonje u Sloveniji. Rezultati su uspoređeni sa sedimentima Rižane, čiji izvor služi za oprkrbu jugozapadnog dijela Slovenije pitkom vodom. Iz rendgenske analize praha je ustanovljeno da su glavni minerali kalcit i kvarc, dok su minerali u tragovima različiti na raznim lokacijama. Makroelementi Ca, Fe, Al, te brojni mikroelementi su određeni metodom ICP-MS. Sediment u samom ušću Dragonje sadrži najveće koncentracije Fe, Al, Mg, K, S, P, Na, Cr, V, Li, Rb, As, Ga i Mo, što ukazuje da se ovi elementi transportiraju u more. Daljnja karakterizacija Fe (III) i Fe (II) u sedimentima je izvršena metodom ⁵⁷Fe Mössbauerove spektroskopije na sobnoj temperaturi.

Oreščanin i sur. (2005) su prvi istraživali sedimente hrvatskog dijela Dunava, nakon što je još od sredine 1990-tih godina Dunav postao predmet interesa čitavog niza istraživača u brojnim zemljama kroz koje protječe. Ovaj pojačani interes za Dunav je posve razumljiv, budući da je on po duljini druga rijeka u Europi (nakon Volge) i prima u sebe različita zagađivala iz 10 zemalja na svojem toku, prije nego što konačno uđe u Crno more. Prema navodima ovih autora, prije njihovog istraživanja nisu postojali publicirani radovi o okolišnim problemima na hrvatskom dijelu Dunava. Određivali su koncentracije većeg broja elemenata (Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, V, Y, Zn i Zr) u tri tipa recentnog sedimenta, uzorkovanog iz riječnog kanala: Ukupni uzorak, pojedine frakcije dobivene iz tog uzorka, te posebno sakupljena frakcija <0,5 mm uzoraka sakupljenih u ožujku, kolovozu, rujnu i listopadu, kako bi se odredile vremenske promjene varijabli. Ova tri tipa sedimentnog materijala su jedan za drugim analizirani na koncentracije Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u izmjenjivoj fazi.

Frančišković-Bilinski i sur. (2007a) su proučavali status zagađenja rijeka flišnog područja Hrvatske i Slovenije, koje utječu u sjeverno Jadransko more: Rižana, Dragonja, Mirna, Raša i Rječina. Detaljno je istražen mineraloški i kemijski sastav ovih sedimenta, a primijenjene su geostatističke metode kako bi se utvrdile anomalije za pojedine elemente. Klusterska analiza Q-modaliteta je pokazala da prema geokemijskom sastavu sedimenta rijeka Rižana čini zaseban klaster. Raša, Dragonja i donji tok rijeke Mirne pripadaju drugom klasteru, dok Rječina i gornji tok Mirne pripadaju trećem klasteru. Većina anomalnih koncentracija je prisutna u rijekama Rižani i Rječini, što može zabrinjavati, budući da se koriste kao izvori pitke vode. Raša, Mirna i Dragonja predstavljaju čist okoliš.

Cukrov i sur. (2008) su istraživali površinske sedimente i sedimentne jezgre iz estuarija rijeke Krke. Određivani su elementi u tragovima, koristeći HR ICP-MS metodu (ICP visoke rezolucije). Različite statističke analize su korištene za evaluaciju geokemijskog sastava i za određivanje stupnja antropogenog utjecaja na estuarij rijeke Krke. Statistička analiza je pokazala očit antropogeni utjecaj na više točaka u estuariju rijeke Krke. Sedimenti uzorkovani u Šibenskoj luci pokazali su najveće koncentracije ekotoksičnih metala: Cd (34,4 mg/kg), Zn (4010 mg/kg), Pb (253 mg/kg), As (45,3 mg/kg) and Cu (24,6 mg/kg). Izračunati su Müllerovi geoakumulacijski indeksi (Igeo), nakon normalizacije na prosječnu karbonatnu vijednost. Igeo normaliziran na karbonate za pojedine elemente iznosi: Cd (4,7), Zn (6,9), Pb (4,2), As (5,5), Cu (2,0). Igeo normaliziran na prosječan šejl iznosi za Cd (6,3), Zn (4,9), Pb (3,1), As (1,6), Cu (1,6). Ove vrijednosti sugeriraju umjereno do značajno zagađenje prisutno u Šibenskoj luci. Izvor zagađenja na ovoj lokaciji je rezultat dugotrajnog pretovarivanja fosfatne rude, kao i unosa netretiranih otpadnih voda grada Šibenika. Drugo zagađeno područje je u blizini sada zatvorene tvornice feromangana, s maksimalnim izmjerenim koncentracijama: Mn (2526 mg/kg), Pb (143 mg/kg) i Ba (255 mg/kg). Srećom, u najvećem dijelu estuarija rijeke Krke koncentracije elemenata su vrlo niske i variraju samo uslijed prirodnih (litogenih i marinskih) utjecaja. Ovo sugerira zaključak da je najveći dio estuarija rijeke Krke još uvijek nezagađen.

Frančišković-Bilinski i sur. (2011) su istraživali površinske sedimente (frakcije <63 μm) od izvora do ušća rijeke Rječine. Ova kratka (18,3 km) krška alogena rijeka je vrlo važan izvor pitke vode, te je stoga detaljno istražena mineralogija i geokemija njezinih sedimenata. Mineraloški sastav sedimenata određen je XRD metodom, a kemijski sastav ICP-MS metodom, u svrhu istraživanja mogućeg antropogenog utjecaja, osobito u donjem toku, uslijed tvornice papira, te u prodelti uslijed netretiranog ispusta komunalnih otpadnih voda, te velike luke Rijeka. U svim analiziranim uzorcima sedimenata i u uzorku pješčenjaka, koji je uzet kao izvorišna stijena, kvarc je većinski mineral, dok su feldspati i tinjci manje prisutni. Klirit je manjinski ili mineral u tragovima u svim uzorcima. Kalcit i dolomit su znatno prisutni u sedimentima prodelte, čime se reflektiraju promjene u litologiji pozadinskih stijena od fliša do karbonata. U riječnim sedimentima Fe je najzastupljeniji od analiziranih elemenata, dok je Ca najzastupljeniji u sedimentima prodelte. Koncentracije Al, Mn, Ni, Cr, Co, La i Nd smanjuju se nizvodno, dok Mg, S, Na, B, Pb, Zn, As, Sn, U, Mo, Hg i Ag imaju više koncentracije u sedimentima prodelte. Rezultati su uspoređeni sa sedimentima drugih rijeka ovog područja: Rašom, Rižanom i Dragonjom, kao i s potokom Rosandra u Italiji, nedaleko Trsta. Sedimenti rijeke Raše pokazali su slično ponašanje kao sedimenti Rječine, tj. najviša koncentracija metala je određena u ograničenom gornjem dijelu estuarija, kojega karakterizira brzo taloženje čestica gline i terestrička sedimentacija organske tvari. Usporedba također pokazuje da su najzagađeniji sedimenti rijeke Rižane u Sloveniji, nakon čega slijede Rječina, pa potok Rosandra, čiji su rezultati slični. Između proučavanih elemenata, arsen je prisutan u svim uzorcima sedimenata u koncentracijama $>6 \mu\text{g g}^{-1}$, koje mogu uzrokovati najniže toksične efekte. U sedimentima donjeg toka Rječine i u prodelti olovo je također prisutno u malo povišenim koncentracijama ($>31 \mu\text{g g}^{-1}$), koje mogu uzrokovati najniže toksične efekte. Koncentracije Zn u prodelti odgovaraju vrijednostima koje su karakteristične za umjereno zagađene sedimente ($90\text{-}200 \mu\text{g g}^{-1}$). U sedimentima prodelte Hg je neznatno ispod praga toksičnosti ($1 \mu\text{g g}^{-1}$), dok je srebro prisutno na razini praga toksičnosti ($0,5 \mu\text{g g}^{-1}$) ili blizu njega. Rijeka Rječina može poslužiti kao vrlo dobar ilustrativan primjer za ponašanje toksičnih metala u alogenim krškim rijekama, u kojima se akumulacija antropogenih zagađivala obično dešava u njihovim estuarijima, kao rezultat transporta i taloženja finih čestica.

2.4. Počeci primjene naprednih metoda u istraživanju riječnih sedimenata u Hrvatskoj

Nakon prvih istraživanja riječnih sedimenata u Hrvatskoj i prvih sustavnih istraživanja provedenih u slivu Kupe, znanstvenici su počeli istraživati mogućnosti primjene novih naprednih metoda i kombinacije metoda. Ovo se radilo u svrhu dobivanja kvalitetnijih i cjelovitijih rezultata istraživanja, a također i kako bi se znatno pojeftinio i ubrzao monitoring sedimenata.

Prvu studiju u Hrvatskoj oko uvođenja kombiniranog multi-instrumentalnog pristupa u fizičko-kemijskoj procjeni kvalitete sedimenata proveli su Bilinski i sur. (2010) u okviru bilateralnog hrvatsko-mađarskog znanstvenog projekta (voditelji H. Bilinski s Instituta „Ruđer

Bošković“ i G. Szalontai sa sveučilišta u Veszprému). U ovom istraživanju su na odabranim uzorcima sedimenata iz drenažnog područja rijeke Kupe pokazane prednosti upotrebe kombiniranog-multi-instrumentalnog pristupa utvrđivanju kvalitete sedimenata s obzirom na anorganska zagađivala. Mössbauerova spektroskopija i nuklearna magnetska rezonancija čvrstih uzoraka (^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR) preporučuju se kao dodatak na uobičajeno primijenjivane tehnike: difrakcija X-zraka (XRD), spektrometrija masa s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS), fluorescencija X-zraka (XRF) i granulometrijska analiza, kako bi se detaljno karakteriziralo riječne sedimente. Ovo istraživanje je pokazalo da je primjena fizičko-kemijskih metoda, zajedno s detaljnom karakterizacijom Fe i Al minerala korisna u geokemijskom pristupu, koji je komplementaran s biološkim i toksikološkim testovima u tzv. „TRIAD“ pristupu. Iz razlike u koncentracijama zagađivala određenih ne-destruktivnom XRF i destruktivnom ICP-MS (u zlatotopki) metodom, moguće je razlikovati čvrsto vezane elemente: Cr (46-95%), As (84-97%), Pb (29-92%) od onih slabo vezanih, kao što je Mn (0-8%), koji je bio u nekim slučajevima iznad nivoa koji uzrokuje značajnu toksičnost. Razlika je izražena u postocima kao relativna skala. XRD metoda je korisna za određivanje mineralnog sastava uzoraka sedimenata. Mössbauerova spektroskopija i NMR čvrstog stanja se mogu koristiti za slabo kristalinične i amorfne faze. Kvantitativna informacija o relativnoj populaciji vrsti željeza, zajedno sa specifičnim osobinama individualnih stanja željeza kao oksidacijsko stanje i mogućim mineralima željeza dobivena je Mössbauerovom spektroskopijom. U proučavanim uzorcima prisustvo i omjer između tetrahedralnog i oktahedralnog Al su određeni koristeći ^{27}Al MAS NMR čvrstog stanja. Iz kemijskih pomaka u usporedbi s referentnim spektrima minerala, neki aluminosilikati (muskovit i kaolinit) potvrđeni su ^{29}Si i ^{27}Al MAS NMR metodama. Preporučuje se da se kad god je moguće primijeni dvije metode (Mössbauerovu spektroskopiju i NMR) u analizi sedimenata. Ove dvije metode mogu se koristiti kako bi se pratile promjene u $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ omjeru i promjenama u Al koordinaciji, koje su značajne u evaluaciji procesa taloženja i otapanja, koji utječu na distribuciju zagađivala. Više-metodski pristup sedimentima se predlaže u inicijalnoj fazi za identifikaciju minerala koji mogu biti koristan spremnik zagađivala koja mogu predstavljati rizik za ekosustave.

Analize sedimenata uglavnom su prilično zahtjevne i skupe, te vremenski dugotrajne. Stoga se zadnjih desetljeća traga za jednostavnijim, bržim i jeftinijim metodama koje bi se upotrebljavale za monitoring sedimenata. Jedna od takvih metoda je geofizička metoda mjerenja magnetskog susceptibiliteta niskoga polja. Magnetski susceptibilitet je stupanj magnetizacije nekog materijala kao odgovor na primijenjeno magnetsko polje. Metoda određivanja volumnog susceptibiliteta je jeftina i brza metoda i moguće je koristiti je kao indikator antropogenog zagađenja nekim metalima. Ova metoda je vrlo brza i jeftina, moguće je njome obraditi gustu mrežu točaka uzorkovanja, a onda na osnovu izrađenih karata magnetskog susceptibiliteta odrediti najbitnije točke na kojima će se izvesti i kemijske analize. Sve ovo znatno pojeftinjuje troškove kartiranja teških metala u okolišu i znatno doprinosi kvaliteti istraživanja stanja okoliša. Mjerenja magnetskog susceptibiliteta u Hrvatskoj se donedavno nisu koristila u svrhu procjene stanja okoliša.

Prva ovakva mjerenja u Hrvatskoj izveo je Frančišković-Bilinski (2008a) na uzorcima vodotočnih sedimenata iz sliva Kupe, a mjerenja je izvršio kao gost na Odsjeku za geofiziku Sveučilišta u Leobenu, Austrija, gdje se detaljno upoznao s ovom metodom. Šljaka i pepeo nastali gorenjem ugljena u Pamučnoj industriji Duga Resa tijekom 110 godina (1884-1994) ispuštani su direktno u rijeku Mrežnicu, odakle su se proširili nizvodno na rijeku Koranu, te Kupu, na oko 50 km duljine ovih rijeka nizvodno od izvora zagađenja. ICP-MS analiza je pokazala da je na ovom području uslijed zagađenja ugljenom šljakom i pepelom prisutan značajan broj anomalija pojedinih elemenata u sedimentnoj frakciji <2 mm. Tako Igeo za ove elemente iznosi: Hg (1,88), B (4,05), Na (1,44), Al (2,05), V (1,65), Cr (1,20), Fe (1,18), Ni (2,10), Cu (2,37), Zr (3,27), Mo (3,34) i U (4,03). Magnetski susceptibilitet niskoga polja (MS) izmjeren je u svakom uzorku. Igeo za MS u anomalnom području iznosi 5,85. Korelacijska analiza je pokazala dobru korelaciju (>0,90) MS sa slijedećim elementima: B (0,96), U (0,95), Zr (0,94), Sr (0,93), Na (0,92), Mo (0,92) i Ni (0,90). Klastera analiza R-modaliteta ukazuje na povezanost MS s B, Mo, Na i U. Niska korelacija MS s Fe (0,36) sugerira da Fe u sedimentima nije prisutan u feromagnetskom obliku. U sedimentima nisu XRD metodom identificirani niti maghemit niti magnetit. Metoda magnetskog susceptibiliteta niskog polja pokazala se kao izvrstan indikator kontaminacije riječnih sedimenata ugljenom šljakom i pepelom, iako se ne može direktno pripisati jednom elementu.

Frančišković-Bilinski i sur. (2014) detaljno su istražili i drugu veću anomaliju magnetskog susceptibiliteta otkrivenu u slivu Kupe, a to je ona u gornjem toku rijeke Dobre. Za razliku od donjeg toka rijeke Mrežnice, u kojemu je prisutno zagađenje, u gornjem toku krške rijeke Dobre nije poznat značajniji zagađivač. Sedimenti su sakupljeni blizu riječne obale (iz gornjeg sloja) na 16 karakterističnih postaja raspoređenih uzduž čitave duljine rijeke Dobre (110 km). Sedimenti su sušeni na zraku i prosijani kroz sita veličine 2 mm i 63 μm , zatim su analizirani na magnetski susceptibilitet (i Curie temperaturu), izotermalni remanentni magnetizam (IRM), stereo-mikroskopirana su izdvojena magnetska zrna, izvršena je mineraloška analiza (difrakcijom X-zraka), te kemijska analiza (koristeći induktivno spregnutu plazmu–masenu spektroskopiju). Povišen magnetski susceptibilitet i vrijednosti IRM-a, kao i prisutnost vrlo interesantnih magnetskih sferula, opaženi su pretežno u sedimentima Gornje Dobre, posebno na postaji uzorkovanja D-9, nedaleko prije što rijeka ponire u Ogulinu. Izgleda da ništa od ovih čestica nije prošlo kroz krško podzemlje, budući da nisu pronađene u Donjoj Dobri. Termomagnetske krivulje pokazuju karakterističnu Curie-točku za magnetit na 580 °C. Dodatna transformacija opažena na 520–560 °C potječe od titanomagnetita. Nije opažena značajna korelacija između magnetskog susceptibiliteta i Fe. Magnetske čestice iz sedimenata rijeke Dobre sadrže osim magnetita i piroksen, plagioklas, hematit i kvarc. Bijele sferule unutar magnetskih zrna su također prisutne. Glavni sastojak pet separiranih magnetskih sferula je Fe, dok su manjinski sastojci Al, Ca, Mg i Si, a prisutni su i brojni elementi u tragovima (Ba, Cr, K, Mn, Na, Ni, Ti i V). Omjer Ni/Fe prema Cr/Fe sugerira da su magnetske sferule impaktiti. Ovi impaktiti mogu biti formirani ili stresnim događajem uzrokovanim impaktom meteorita, ili vulkanskim procesima. Prisutnost magnetskih sferula u riječnim sedimentima rijeke Gornje Dobre predstavlja novo i uzbudljivo

otkriće, koje zaslužuje daljnji terenski i laboratorijski rad, kako bi se dokazao bilo davni pad meteorita, bilo postojanje vulkanske aktivnosti u prošlosti u ovom području.

Frančičković-Bilinski i sur. (2015) izvršili su detaljnu studiju na sedimentima većeg broja rijeka u Hrvatskoj i Sloveniji, kako bi istražili veze između magnetskog susceptibiliteta niskoga polja (MS) i kemijskog, te mineraloškog sastava sedimenta i odredili mogući antropogeni utjecaj na ove sedimente. Mjerenje MS je vrlo brza i jednostavna metoda, koja služi za procjenu zagađenja u različitim okolišnim sustavima. Rijeke istraživane u ovoj studiji su pretežno nezagađene rijeke iz krša Hrvatske i Slovenije i flišnih krajeva, koje pripadaju slivu Jadranskog i Crnog mora: Dragonja, Mirna, Raša, Rižana, Reka, Rak, Cerknišnica, Unec i Ljubljanka. Zbog svog pretežno nezagađenog statusa, ove rijeke mogu služiti kao baza podataka za prirodne pozadinske vrijednosti magnetskog susceptibiliteta u ovom području. Za usporedbu, istraženo je nekoliko rijeka i jedno jezero iz starog metalurškog područja oko Celja u Sloveniji: Savinja, Hudinja, Voglajna, te Slivniško jezero. Oni čine pod-bazen unutar drenažnog bazena rijeke Save. Sedimenti čistih krških i flišnih rijeka pokazali su izuzetno niske vrijednosti MS, koje su varirale između $0,5 \times 10^{-7}$ i $5,11 \times 10^{-7}$ m³/kg, a vrijednosti remanentnog izotermalnog magnetizma (IRM) varirale su između 0,7 i 7,88 A/m. U industrijskom području Celja sedimenti su pokazivali znatno više MS vrijednosti, s vrijednostima između $1,31 \times 10^{-7}$ i $38,3 \times 10^{-7}$ m³/kg i vrijednostima IRM između 0,91 i 100,42 A/m. Najveća vrijednost MS je izmjerena u sedimentu rijeke Voglajne na lokalitetu Teharje-Štore, na točki koja je pokazivala značajan broj anomalija različitih toksičnih metala u ranijim istraživanjima. Provedeno je i semikvantitativno određivanje odnosa između veličine zrna i koncentracije magnetita, koristeći Thompson-Oldfield-ovu metodu. XRD mineraloška analiza je pokazala da sedimenti Celjske regije pretežno sadrže kvarc kao glavni mineral, s relativno malim udjelom karbonatnih minerala, dok u sedimentima krških rijeka prevladavaju karbonatni minerali. Statistički značajne korelacije utvrđene su između MS i Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd i Ba u krškom području Slovenije, a između MS i Cr, Fe, Co, Ni i Zn u flišnom području. Zanimljivo je istaknuti da korelacija između MS i Hg nije nigdje opažena.

2.5. Istraživanja znanstvenika iz Hrvatske riječnih sedimenata u susjednim i ostalim državama

Zadnjih godina znanstvenici iz Hrvatske su osim provođenja istraživanja riječnih sedimenata u Hrvatskoj sudjelovali i u više istraživanja ove problematike u susjednim, ali i dalekim državama. To je većinom bilo u okviru bilateralnih znanstvenih projekata. Ovdje će biti navedena najvažnija od tih istraživanja, od kojih su neka i od direktnog interesa za stanje voda u Republici Hrvatskoj, budući da je riječ o prekograničnim vodonosnicima.

Kwokal i sur. (2002) su uspoređivali zagađenje sedimenata živom u jako zagađenom Kaštelanskom zaljevu u Hrvatskoj sa situacijom u čistoj rijeci Krki i njezinom estuariju, te sa estuarijem rijeke Öre u Švedskoj.

U okviru dugogodišnje znanstvene suradnje Hrvatska-Indija (voditelji H. Bilinski s hrvatske i S.K. Sarkar s indijske strane) objavljena su tri znanstvena rada o području estuarija

rijeke Hugli (Indija) i okolnog močvarnog područja Sunderban, poznatog po šumama mangrove: Sarkar i sur. (2004), Kwokal i sur. (2008) i Kwokal i sur. (2012).

Prvi od navedenih radova predstavlja prvi dokument detaljnog geokemijskog i mineraloškog istraživanja estuarijskih sedimenata (0-5 cm, of <63 mm) rijeke Hugli (Indija), jedne od najvećih i najznačajnijih indijskih rijeka. Istraživana su 52 kemijska elementa i njihovo moguće porijeklo. Elementni sastav je dobiven koristeći ICP-MS metodu, a uzorci su otopljeni u zlatotopci. Ustanovljeno je da su generalno koncentracije većine elemenata više u nizvodnim dijelovima estuarija, dok su u gornjem toku manje vrijednosti. Iz ovoga proizlazi da se metali koji dolaze iz gornjih dijelova toka talože u donjim dijelovima estuarija. Ovo istraživanje je od izuzetne važnosti, budući da će se ovi rezultati u budućim istraživanjima moći koristiti kao podadinske vrijednosti. U druga dva navedena rada objavljeni su detaljni podaci ukupne žive za močvarno područje Sunderban, koje se nalazi oko estuarija rijeke Hugli. Ovo područje se s obzirom na živu pokazalo vrlo čistim, a rezultati objavljeni u ovim radovima također predstavljaju vrijednu bazu podataka, te mogu poslužiti kao pozadinske vrijednosti za ovo područje.

Za područje Republike Hrvatske najznačajnija istraživanja riječnih sedimenata izvan granica Hrvatske bila su ona u okviru bilateralne znanstvene suradnje Hrvatska-Slovenija 2001-2003 (voditelji H. Bilinski s hrvatske i D. Hanžel sa slovenske strane). U okviru ovog projekta detaljno su istraženi riječni sedimenti industrijskog područja oko Celja, te čitav tok rijeke Save u Sloveniji, uključivši dio kroz Hrvatsku do Siska:

Frančišković-Bilinski i sur. (2006) su detaljno istražili riječne sedimente rijeka Savinje i njezinih pritoka Voglajne i Hudinje, koje dreniraju zagađeno staro industrijsko područje oko Celja (Slovenija). Provedena su detaljna mineraloška i kemijska ispitivanja sedimenata, a korištena je i metoda Mössbauerove spektroskopije i geostatističke metode. U ovom području već od ranije je poznato značajno zagađenje s nizom toksičnih metala poput Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Ag, Hg i As. U okviru ovog rada proučavane su koncentracije 53 elementa, koje su određivane u frakciji <63 μm ICP-MS metodom. Klasterska analiza Q-modaliteta, primijenjena na ukupnom geokemijskom setu podataka, bila je upotrebljena kako bi se postaje uzorkovanja podijelilo u tri područja (klastera). Geokemijski podaci iz najvećeg od tih klastera su uzeti kako bi se identificiralo pozadinske koncentracije elemenata, koje su povezane s geologijom ovog drenažnog bazena. ^{57}Fe Mössbauer spektroskopija na sobnoj temperaturi je korištena kako bi se detaljno karakteriziralo željezo, kao glavni element, koje je djelomično prisutno u slabo kristaliničnim tvarima (oksidi i hidroksidi). Izračunat je omjer Fe(III)/Fe(II). Ovaj omjer je viši u Voglajni, nego u Savinji i Hudinji. Fe(III) se zadržava u silikatima ili kao fino dispergirani željezni oksid. Fe(II) se zadržava u kalcitu, dolomitu i kloritu. Što se tiče antropogenog utjecaja u istraživanom području, primjećuje se određeno poboljšanje u odnosu na prošlost. Tako npr. u recentnom sloju sedimenata nije utvrđeno prisustvo željezne prašine koja potječe iz metalurške industrije. Međutim, i dalje je prisutna antropogena asocijacija Ti-Nb, koja reflektira proizvodnju titanovog oksida. Visoke koncentracije Zn, Ag i Cd pokazuju da ovi elementi i dalje reflektiraju metaluršku aktivnost u području Celja. Unatoč povišenim koncentracijama toksičnih elemenata u Celjskoj regiji,

samo na dvije lokacije koncentracije nekoliko toksičnih elemenata su iznad vrijednosti koje mogu uzrokovati značajne toksične efekte prema kriterijima kvalitete sedimenata. Značajno je i da zagađenje metalima ne dolazi daleko nizvodno Savinjom, tako da utjecaj zagađenja iz Celjske regije gotovo ne dopire do rijeke Save i ne predstavlja opasnost za nizvodna područja u Hrvatskoj.

Frančišković-Bilinski (2008b) je proveo detaljnu geostatističku studiju geokemijskih parametara na rijeci Savi na čitavom toku u Sloveniji, te dijelu toka kroz Hrvatsku do Siska. Rijeka Sava je vrlo značajna rijeka supra-regionalnog interesa, koja drenira 95.719 km² u Sloveniji, Hrvatskoj, BiH i Srbiji. U svom gornjem toku ona je tipična alpska rijeka, koja teče iz Julijskih Alpi. Nakon što uđe u Hrvatsku, postaje tipična nizinska rijeka. Proučavan je mogući utjecaj pod-bazena Savinje, Krke i Kupe na sedimente glavnog toka rijeke Save. Mineraloška analiza provedena je XRD metodom, a kemijski sastav sedimenata određen je ICP-MS metodom. Provedena su dva različita postupka za identificiranje anomalnih geokemijskih podataka – box plot metoda i MAD metoda (apsolutna devijacija medijana). Rezultati dobiveni box plot metodom pokazali su da su anomalne koncentracije (ekstremi ili outlieri) Zn, Pb, In, Cu, Co, Se, Zr, Cd, As, K, Na, Tl, Ba, B, Mn i Fe prisutni u sedimentima Celjske regije. Anomalije Cr, Ni, S, In, Cu, Mo i Pb prisutne su u sedimentima Save nizvodno od brane Moste kod Jesenica, a nizvodno su primijećene sve do auto-kampa Šobec. Anomalija žive (Hg) prisutna je u rudarskom području Litije i Zagorja. MAD metoda se pokazala osjetljivijom i ukazuje na ista zagađena područja, ali daje više anomalnih vrijednosti koje su iznad praga toksičnosti. Rezultati odabranih toksičnih elemenata čije koncentracije utječu na kvalitetu ovih sedimenata su posebno prodiskutirani u ovom radu, a obje korištene statističke metode su pokazale dva anomalna područja za Hg u rijeci Savi: blizu Kranja i blizu Zagorja. Koncentracije su mnogo veće od onih koje mogu uzrokovati značajne toksične efekte (>2 µg g⁻¹). Važno je istaknuti da ova zagađenja srećom ne dolaze transportom sedimenta nizvodno do Hrvatske, tako da dvije u sklopu ovog rada proučavane lokacije u Hrvatskoj (Strelečko i Lukavec Posavski) pokazuju vrlo čist okoliš što se tiče metala u tragovima, iako Sava prolazi velike gradove Zagreb i Sisak. Ovo nedvojbeno ukazuje na postojanje mehanizama samopročišćavanja u rijeci Savi. Autor preporučuje sličnu studiju na srednjem i donjem toku rijeke Save i njezinog bazena, koji je od interesa za Hrvatsku, BiH i Srbiju, kako bi se detektiralo moguće centre zagađenja. U slučaju otkrivanja značajnijeg zagađenja, bilo bi potrebno prevesti mjere remedijacije, kako bi se unaprijedilo kvalitetu sedimenata i njihov menadžment.

Hrvatski znanstvenici su sudjelovali u prvim istraživanjima riječnih sedimenata na Kosovu, te u uspostavi tamošnje mreže postaja za budući monitoring. Istraživanja su provedena na rijekama Bijeli Drim, Južna Morava, Lepenac i Sitnica, a rezultirala su objavljivanjem dva znanstvena rada: Gashi i sur. (2009; 2011).

U prvom od navedenih radova (Gashi i sur., 2009) proučavani su mineraloški i geokemijski sastav, te stanje zagađenosti riječnih sedimenata rijeka Bijeli Drim, Južna Morava, Lepenac i Sitnica, koje su od supra-regionalnog interesa. Ovo je bilo prvo ovakvo istraživanje na navedenim rijekama i na području Kosova uopće. Osim istraživanja važnih za

okoliš, provedena su i istraživanja o stupnju trošenja stijena na osnovi XRF (fluorescencija X-zraka) analize riječnih sedimenata. Ova je analiza pokazala da su sedimenti Bijelog Drima produkt trošenja pješčenjaka, sedimenti Južne Morave, Sitnice i gornjeg toka Lepenca su produkti trošenja eruptivnih stijena i pješčenjaka, dok su sedimenti donjeg toka Lepenca produkti trošenja eruptivnih stijena, pješčenjaka i karbonata. Koncentracije glavnih i elemenata u tragovima određene su ICP-MS metodom, koncentracije P i S ICP-OES metodom, a koncentracije Hg CV-AAS metodom. Procjena zagađenja sedimenata toksičnim elementima je provedena u usporedbi s postojećim kriterijima kvalitete sedimenata. Provedena je i statistička evaluacija box plot metodom, koja je pokazala da su dvije lokacije u rijeci Sitnici nedaleko Kosovog Polja i Mitrovice značajno zagađene sa Zn i Pb. Ovo je zagađenje pripisano preradi rude i elektrolizom cinka. U donjem toku rijeke Morave sedimenti su kontaminirani s Cd. Povećane koncentracije Mn su opažene blizu izvora Bijelog Drima, što ukazuje na prirodno porijeklo. Preporučeno je nastavak monitoringa, osobito na rijekama Sitnici i Moravi, koje dalje teku kroz Srbiju i pripadaju Crnomorskom slivu.

Glavni cilj drugog rada (Gashi i sur., 2011) bio je predložiti nadležnim vlastima na Kosovu uvođenje mreže postaja za monitoring vode i sedimenata. Željelo se sugerirati primjenu direktive WDF (Water Framework Directive) na Kosovu što je prije moguće. Ova studija predstavlja prvi korak prema ovome cilju, dajući priliku za planiranje mreže postaja za monitoring, u kojoj će biti posebno istaknuta mjesta zagađenja. Kao dodatak na kemijske, u budućnosti mogu biti provedene i ekološke studije. Vode rijeka Bijeli Drim, Južna Morava, Lepenc i Sitnica, koje su od supra-regionalnog interesa sistematski su istražene uzduž njihovog toka. U ovoj studiji prikazani su rezultati masenih koncentracija slijedećih ekotoksičnih metala u vodama ove četiri glavne kosovske rijeke: Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) i Mn(II). Rezultati su dobiveni koristeći slijedeće metode: ASV (Anodic Stripping Voltammetry), AAS i UV-VIS spektrometriju. Također su određeni i neki fizičko-kemijski parametri: temperatura vode, električna vodljivost, pH, alkalinitet, ukupna tvrdoća i privremena tvrdoća. Rezultati koncentracija ekotoksičnih metala u vodi su uspoređeni s koncentracijama određenima u sedimentima na istim lokacijama. Statističke metode su primijenjene za određivanje anomalnih područja. Klasifikacija voda na svakoj postaji uzorkovanja provedena je na osnovi metala-indikatora, koristeći hrvatske standarde. Rezultati pokazuju da su koncentracije Zn u svim vodama niske i ne predstavljaju rizik za žive organizme. Iznimka je voda na jednoj postaji, gdje su koncentracije iznad praga toksičnosti. Koncentracije Pb i Mn su poviđene na jednoj postaji na Bijelom Drimu 14 km od granice s Albanijom, te na svim postajama uzduž rijeke Sitnice. Visoke koncentracije kadmija, iznad praga toksičnosti, prisutne su u vodi na samo dvije lokacije, jednoj na Južnoj Moravi i drugoj na Sitnici (56 km od granice sa Srbijom). Usporedba s raspoloživim podacima iz prošlosti pokazuje da se zagađenje voda s obzirom na toksične elemente smanjilo od 1989, što se može objasniti zatvaranjem teške industrije nakon te godine. Autori preporučaju daljnji monitoring vode i sedimenta, koristeći više od jedne eksperimentalne tehnike, posebno na lokacijama s anomalnim koncentracijama toksičnih elemenata, kao i uspostavu stalne mreže

postaja za monitoring. Također, bila bi poželjna remedijacija sedimenata na zagađenim lokacijama na rijeci Sitnici.

2.6. Počeci monitoringa sedimenata od strane Hrvatskih voda

U Republici Hrvatskoj su Hrvatske vode započele praćenje kakvoće sedimenata na Dravi i Dunavu u 2006. godini, u okviru bilateralne suradnje sa republikom Mađarskom na tri postaje: Drava (Botovo), Drava (Donji Miholjac) i Dunav (Batina). Ovi prvi rezultati su prikazani u Izvještaju o stanju kakvoće voda u Republici Hrvatskoj u 2006. godini (Hrvatske vode, 2007).

U razdoblju od 2008-2014. broj postaja je proširen, kako je prikazano u Tablici 1, koja je sastavljena na temelju priopćenja dipl.ing. Krešimira Maldinija iz Hrvatskih voda. Nove lokacije su obuhvatile najznačajnije vodotoke u svim krajevima Hrvatske.

Tablica 1. Postaje uzorkovanja sedimenata u okviru dosadašnjeg monitoringa Hrvatskih voda (2008-2014)

Vodotok	Lokalitet	Koordinate	m. n.m.	U programu uzorkovanja za godinu: Da (+); Ne (-)						
				2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Krka	Nizvod. od Skrad.Buka	43°48'21,04"N 15°57'47,20"E	3	+	+	-	-	-	-	-
Cetina	Čikotina lađa	43°31'58,22"N 16°44'41,90"E	258	+	-	-	-	-	-	-
Drava	Terezino Polje	45°56'39,41"N 17°27'46,19"E	101	-	+	-	-	-	-	-
Sava	Martinska Ves	45°35'12,14"N 16°22'17,42"E	94	-	-	-	+	-	-	-
Česma	Obedišće	45°37'35,03"N 16°33'29,54"E	97	-	-	+	+	+	+	+
Sava	Jasenovac	45°15'59,99"N 16°54'26,62"E	93	+	+	+	+	+	+	+
Sava	Oborovo	45°41'10,60"N 16°14'52,60"E	97	-	-	+	+	+	+	+
Sava	Županja	45°02'21,73"N 18°42'12,67"E	77	+	+	+	+	+	+	+
Dunav	Gran. profil Batina	45°54'26,21"N 18°48'46,25"E	84	+	+	+	+	+	+	+
Dunav	Ilok	45°13'49,65"N 19°23'28,04"E	74	-	-	+	+	+	+	+
Drava	Botovo	46°14'34,99"N 16°56'20,69"E	124	+	+	+	+	+	+	+
Drava	Donji Miholjac	45°46'57,06"N 18°12'03,83"E	86	+	+	+	+	+	+	+
Mirna	Kamenita vrata	45°23'32,16"N 13°53'50,71"E	27	+	+	+	+	+	+	+
Raša	Ušće, most Mutvica	45°03'34,50"N 14°02'34,55"E	0	+	+	+	+	+	+	+
Kupa	Bubnjarci	45°38'45,05"N 15°21'28,53"E	136	-	+	+	-	-	+	+

Kupa	Sisak	45°29'01,49"N 16°22'09,10"E	99	-	-	+	+	+	+	+
Korana	Gaza	45°29'22,53"N 15°33'50,90"E	108	-	-	+	+	+	+	+
Krapina	Zaprešić	45°50'04,46"N 15°49'21,86"E	128	-	-	+	+	+	+	+
Zrmanja	Obrovac	44°11'57,80"N 15°41'07,76"E	10	+	+	+	+	+	+	+
Krka- Visov.jez.	Visovac	43°51'45,00"N 15°58'45,73"E	44	-	-	+	+	+	+	+
Jadro	Izvorište	43°32'34,87"N 16°31'18,99"E	64	+	+	+	+	+	+	+
Cetina	Radmano- ve mlinice	43°26'22,97"N 16°45'01,30"E	10	-	+	+	+	+	+	+
Norin	Izvorište Prud	43°05'41,86"N 17°37'11,25"E	3	+	+	-	-	+	+	+
Neretva	Metković	43°03'15,18"N 17°39'05,11"E	4	+	+	-	-	+	+	+
Neretva	Rogotin (ušće)	43°01'36,12"N 17°27'37,30"E	0	+	+	-	-	+	+	+

Uz naziv vodotoka i lokacije navedene su točne GPS koordinate lokacije i nadmorska visina, te pregled po godinama (2008-2014) kada je na kojoj od tih lokacija uzorkovano.

Hrvatske vode na tim lokacijama u sedimentu mjere vrlo ograničen broj parametara, a to su: ukupni dušik i fosfor, 4 metala (Cd, Ni, Pb i Hg), mineralna ulja, TOC, PCB, organoklorovi pesticidi, te atrazin i simazin. Ovi parametri se određuju na sedimentnoj frakciji <63 µm, tj. frakciji koja sadrži čestice silta i gline.

3. ANALIZA SADAŠNJEG MONITORINGA RIJEČNIH SEDIMENATA KOJI PROVODE HRVATSKE VODE I PREPORUKE ZA UNAPREĐENJE

3.1. Uklapanje monitoringa riječnih sedimenata u Plan upravljanja vodnim područjima i odgovarajuću legislativu

U Planu upravljanja vodnim područjima riječni sedimenti se spominju samo na nekoliko mjesta. Tako se u poglavlju 2.6.1 plana upravljanja navodi slijedeće:

*„Kemijско stanje vodnog tijela površinske vode izražava prisutnost prioriternih tvari i drugih mjerodavnih onečišćujućih tvari u površinskoj vodi, **sedimentu** i bioti. Radi se o prioriternim tvarima prema Dodatku X. ODV i drugim onečišćujućim tvarima proizašlim iz Direktive o opasnim tvarima i njenih poddirektiva, sukladno Dodatku IX. ODV ili propisanim na nacionalnoj razini, u Prilogu 4 Uredbe o standardu kakvoće voda.“*

Dalje u istom poglavlju, u odlomku „Procjena općeg hidromorfološkog stanja“, navodi se slijedeće:

„Za svaki hidromorfološki element kakvoće (količina i dinamika vodenog toka, veza s podzemnom vodom, longitudinalni kontinuitet rijeke, lateralni kontinuitet rijeke, kanaliziranje, varijacija širine i dubine rijeke, struktura i **sediment dna rijeke**, struktura obalnog pojasa) izvršena je procjena hidromorfološke promjene nastala uslijed fizičkih zahvata koji su evidentirani na pojedinom vodnom tijelu i, s obzirom na veličinu te promjene, izvršena je klasifikacija stanja vodnog tijela prema hidromorfološkom elementu.“

U poglavlju 2.6.2 plana upravljanja, koje se bavi stanjem podzemnih voda, navodi se slijedeće:

„...iako u nekima od njih (posebice u središnjem i istočnom dijelu panonskog područja) podzemna voda sadrži razmjerno visoke koncentracije amonij iona, željeza i mangana, a u krajnjim istočnim grupiranim vodnim tijelima arsena i cinka. **Sedimenti** koji izgrađuju vodonosnik sadrže ove minerale pa u reduktivnim uvjetima koji u njima vladaju dolazi do njihovog otapanja, zbog čega je njihov sadržaj prirodno povećan u podzemnoj vodi.“

Iako se dakle u Planu upravljanja vodnim područjima sediment vrlo malo spominje, iz navedenih citata nedvojbeno proizlazi da je potrebno i neophodno osim vode i biote uspostaviti i redovni monitoring sedimenata, kako bi se u potpunosti moglo sagledati kemijsko stanje vodnog tijela površinske vode. Također se prema planu upravljanja vodnim područjima sediment dna rijeke mora sagledati kao jedan od elemenata pri klasifikaciji stanja vodnog tijela prema hidromorfološkom elementu. Poznavanje mineraloškog sastava sedimenta, te koncentracije elemenata, je vrlo bitno i zbog njihovog mogućeg utjecaja na povećanje koncentracije pojedinih elemenata u podzemnoj, ali i u površinskim vodama.

U Uredbi o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, na koju se poziva Plan upravljanja vodnim područjima, nedvosmisleno je propisano da je potrebno provoditi i monitoring sedimenata. Tako se u 3. točki članka 22. Ove uredbe ističe:

„**određuje se učestalost praćenja prisutnosti tvari navedenih u točkama 1. i 2. ovoga stavka u bioti i/ili sedimentima. Takvo se praćenje provodi najmanje jednom godišnje ako se na temelju tehničkih znanja i stručne procjene ne utvrdi drugačije razdoblje...**“

Članak 33. Uredbe glasi:

„Za prioritetne tvari navedene u Prilogu 5. ove Uredbe, koje pokazuju tendenciju akumuliranja **u sedimentima** i/ili bioti, prate se dugoročna kretanja koncentracija **na temelju monitoringa stanja voda** sukladno člancima 28. do 32. ove Uredbe.

Učestalost **praćenja stanja sedimenata** i/ili biote utvrđuje se tako da osigurava dovoljno podataka za pouzdane analize dugoročnih trendova. Praćenje treba obavljati svake tri godine, ako se na temelju tehničkih znanja i stručne procjene ne utvrdi neko drugo razdoblje.“

Iz gore citiranih navoda iz Uredbe o standardu kakvoće voda posve je jasno da je zakonodavac osim u vodi i bioti previdio i praćenje prisutnosti štetnih tvari u sedimentima, te dapače previdio da se analize sedimenata provode kao rutinski dio monitoringa stanja voda.. Stoga su Hrvatske vode posve pravilno postupile kada su 2006. godine započele prva uzorkovanja riječnih sedimenata na ograničenom broju lokacija i kasnije proširile broj postaja. Ovo iskustvo u radu sa sedimentom i prvi dobiveni vremenski nizovi podataka na

pojedininim lokacijama mogu Hrvatskim vodama poslužiti kao dobra osnovica za uspostavu trajnog monitoringa sedimenata na većem broju lokacija.

3.2. Analiza vremenskog i prostornog rasporeda uzorkovanja sedimenata u okviru dosadašnjeg monitoringa koji provode Hrvatske vode

Hrvatske vodesu 2006.g. započele preliminarno uzorkovanje sedimenata na 3 lokacije, kako bi se počeo uspostavljati njihov monitoring. U 2008. godini učinjen je prvi značajniji korak na uspostavljanju monitoringa, te su sedimenti uzorkovani na 14 lokacija u Hrvatskoj. Od tada do 2014 svake godine je rastao broj postaja uzorkovanja sedimenta, osim u 2011.g, u kojoj je uzorkovano na jednoj lokaciji manje nego u prethodnoj godini. U 2010. i 2012. godini je zabilježen najveći porast broja postaja u odnosu na godinu koja prethodi; u obje godine je broj postaja povećan za 3. U 2012.g. dosegnuta je brojka od ukupno 20 postaja uzorkovanja sedimenta, nakon čega započinje svojevrsna stagnacija broja postaja – u 2013. je broj povećan samo za jednu postaju, na 21, a do kraja 2014.g. je cilj održati taj dosegnuti broj postaja (21).

Prostorni raspored postaja je vrlo dobar, a obuhvaćeni su svi krajevi Hrvatske. Međutim, ukupan broj postaja uzorkovanja sedimenata je puno pre mali za površinu Hrvatske i kao konačni cilj pri uspostavi redovnog monitoringa biti će potrebno uspostaviti mnogo više stalnih postaja u svim krajevima Hrvatske. Već 2008.g. pokriveni su gotovo svi krajevi Hrvatske, osim sliva Kupe, te Hrvatskog Zagorja, te nekih rijeka iz sliva Save. Važno je istaknuti da su u 2008. godini postojale dvije postaje uzorkovanja sedimenta (jedna na Krki, nizvodno od Skradinskog Buka, druga na Cetini kod Čikotine lađe), koje su već godinu ili dvije kasnije napuštene, zbog nedovoljne količine sedimenta koji se nakuplja na tim lokacijama. Ove lokacije su kasnije zamijenjene pogodnijim lokacijama u blizini. 2009.g. je uvođenjem postaje monitoringa sedimenta Bubnjarci na rijeci Kupi uveden prvi korak prema uvođenju monitoringa u slivu Kupe. U istoj (2009.) godini je uzorkovan sediment na postaji Terezino Polje na rijeci Dravi, međutim ova postaja je odmah napuštena. Tijekom 2010.g. došlo je do znatnog proširenja područja uzorkovanja – uvedena je lokacija na rijeci Česmi u slivu Save, zatim lokacija Oborovo na rijeci Savi, Dunav kod Iloka, rijeka Krapina kod Zaprešića, nova lokacija na rijeci Kupi kod Siska, te lokacija Gaza na rijeci Korani. Međutim, tijekom 2010. i slijedeće 2011. godine izostalo je uzorkovanje na svim lokacijama na rijeci Neretvi i njezinoj pritoci Norinu. U 2011.g. uzorkovano je na istim postajama kao godinu ranije, izuzev postaje Bubnjarci na rijeci Kupi, na kojoj u toj godini nije uzorkovano. Također je 2011.g. uzorkovano na lokaciji Martinska Ves na rijeci Savi, međutim na ovoj postaji nakon toga više nije uzorkovano. U 2012.g. obuhvaćene su iste postaje kao u 2011., a uz njih je ponovno vraćeno uzorkovanje na lokacijama u dolini Neretve i pritoci Norinu. U 2013.g. uz sve postaje iz godine ranije ponovno je vraćeno uzorkovanje na postaji Bubnjarci na rijeci Kupi. Tijekom 2014g. planira se izvršiti uzorkovanja na svim postajama kao i 2013.g.

Pri provođenju monitoringa vrlo je važna njegova redovitost i odvijanje u pravilnim vremenskim razmacima, kako bi se dobio pravilan vremenski niz podataka za pojedinu postaju. Stoga je vrlo važno da svaka od postaja ostane aktivna dugi niz godina, te da se

svake godine obavlja uzorkovanje. Tijekom ovih godina preliminarnog monitoringa sedimenata provođenog od Hrvatskih voda na svega 9 postaja podaci postoje za svih 7 godina u neprekinutom nizu. Još na 7 postaja postoje podaci za najmanje 5 godina u nizu, dok na ostalim postajama ili postoje prekidi, ili je monitoring tek nedavno uveden.

3.3. Analiza izbora parametara određivanih u okviru dosadašnjeg monitoringa koji provode Hrvatske vode

Na pojedinim postajama Hrvatske vode i njihovi podizvođači određuju prilično različiti broj parametara. Međutim, ukupni dušik i fosfor, 4 metala (Cd, Ni, Pb i Hg), mineralna ulja, TOC, organoklorni pesticidi i herbicid atrazin određuju se na svim postajama. Na nekim postajama, osobito onima koje su locirane u blizini nekog od ispusta otpadnih voda i određene industrije, određuje se znatno veći broj parametara, a između ostaloga i znatno veći broj metala, te organsko zagađivalo PCB. Sve ove analize rade se na sedimentnoj frakciji <math> < 63 \mu\text{m}</math>, koja obuhvaća čestice veličine gline i čestice veličine silta. Ova frakcija je najpogodnija za analize sedimenata vezane uz procjenu stanja okoliša, budući da je većina štetnih tvari vezana na sitnijim česticama. Stoga su Hrvatske vode donijele pravilnu odluku da se analizira upravo ova sedimentna frakcija.

Ovakav izbor parametara je u skladu s Prilogom 5 iz Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 73/13). Naime, većina analiziranih parametara nalazi se na popisu prioriternih tvari definiranih ovom Uredbom. Tako se od svih metala jedino Cd, Ni, Pb i Hg nalaze na ovom popisu prioriternih tvari, a od njih su Cd i Hg i njihovi spojevi utvrđeni i kao prioriterna opasna tvar. Međutim, izuzetno je pohvalno da Hrvatske vode već u svom dosadašnjem monitoringu sedimenata na određenom broju lokacija analiziraju veći broj metala od navedena 4, iako oni nisu utvrđeni kao prioriterna tvar. Unatoč tomu, oni doista predstavljaju vrlo toksične tvari i njihove povećane koncentracije mogu predstavljati ozbiljan problem u vodenom okolišu. Tako se na nizu lokacija, među kojima prevladavaju one na rijekama Jadranskog sliva, određuje slijedećih 9 metala: bakar, cink, kadmij, krom, nikal, olovo, živa, mangan i željezo.

U Hrvatskoj, ali niti na nivou Europske Unije na žalost još nisu propisani službeni kriteriji kvalitete sedimenata. Međutim, na više mijesta u svijetu, među kojima prednjače Kanada i SAD, postoje različite (najčešće lokalne) legislative za pojedine toksične metale i ostala zagađivala u sedimentima. Pregled ovih kriterija kvalitete sedimenata preuzetih iz legislative različitih zemalja prikazan je u Tablici 20. u Disertaciji Frančišković-Bilinski (2005). Tamo su navedeni kriteriji kvalitete sedimenata s obzirom na slijedeće kemijske elemente i slijedeća organska zagađivala: antimoni (Sb), arsen (As), barij (Ba), kadmij (Cd), krom (Cr), kobalt (Co), bakar (Cu), željezo (Fe), olovo (Pb), mangan (Mn), živa (Hg), molibden (Mo), nikal (Ni), fosfor (P), selen (Se), srebro (Ag), cink (Zn), mineralna ulja, lindan, ukupni PCB, ukupni fenoli. Svih 9 metala koje Hrvatske vode određuju na lokacijama s proširenim brojem parametara prisutni su među elementima za koje u svijetu postoji bar određena legislativa. Također, u čitavom nizu znanstvenih radova u Hrvatskoj i u svijetu koji se bave procjenom kvalitete sedimenata uobičajeno je uzeti u obzir veći broj toksičnih elemenata navedenih u

Frančišković-Bilinski (2005), a ne samo one koji se navode kao „prioritetna tvar“. Stoga je bila pravilna odluka Hrvatskih voda da se proširi broj parametara, međutim šteta je da se to nije primijenilo na svim, nego samo na nekim lokacijama. Pravilna je bila i odluka da se na nekim lokacijama određuje vrlo opasno organsko zagađivalo PCB (poliklorirani bifenil), iako se niti ono ne nalazi na listi prioriternih tvari. Poznato je da je na mnogim lokalitetima u Hrvatskoj došlo do onečišćenja PCB-em uslijed ratnih djelovanja u Domovinskom ratu, a također je u slivu Kupe poznato veliko zagađenje PCB-em, koje se dešavalo od 1960-tih do 1980-tih godina, kao posljedica rada tvornice kondenzatora u Semiču u Beloj Krajini u Sloveniji.

Zaključno, Hrvatske vode su u okviru programa monitoringa koji se počeo provoditi od 2006. godine na ograničenom broju lokacija odabrale ograničen broj parametara, koji su međutim vrlo dobro odabrani i u skladu s legislativom, kao i postojećom znanstvenom literaturom. Međutim, ima mnogo prostora za poboljšanje i proširenje izbora parametara, čemu bi trebao doprinijeti i ovaj elaborat.

3.4. Preporuke za unapređenje monitoringa riječnih sedimenata

Ovaj elaborat dati će detaljne preporuke kako unaprijediti monitoring riječnih sedimenata u poglavljima koja slijede. Ovdje će samo ukratko biti nabrojane smjernice kojima treba težiti:

1. Potrebno je znatno povećati broj postaja uzorkovanja za monitoring riječnog sedimenta u usporedbi sa sadašnjim brojem;
2. Potrebno je povećati broj uključenih vodotoka i vodnih tijela vodeći računa o njihovom ravnomjernom rasporedu na čitavom državnom teritoriju;
3. Pri odabiru novih postaja potrebno je voditi računa o smislenosti njihovog položaja, te o raspoloživoj količini sedimenta koji se taloži na odabranoj lokaciji – treba imati na umu da postaja mora biti aktivna dugi niz godina;
4. Potrebno je utvrditi vremenski interval uzorkovanja na pojedinoj postaji, te ga se redovno pridržavati, kako bi se dobili pravilni dugogodišnji nizovi podataka, koji su ključni u procjeni stanja na pojedinoj lokaciji;
5. Potrebno je povećati broj parametara koji se određuju, od čega bi broj potencijalno toksičnih kemijskih elemenata koji se određuju bilo optimalno podići sa 4 obuhvaćena popisom prioriternih tvari (Ni, Hg, Cd i Pb) koja se trenutno određuju na ukupno 17, za koje postoje dostupni kriteriji kvalitete sedimenata: antimoni (Sb), arsen (As), barij (Ba), kadmij (Cd), krom (Cr), kobalt (Co), bakar (Cu), željezo (Fe), olovo (Pb), mangan (Mn), živa (Hg), molibden (Mo), nikal (Ni), fosfor (P), selen (Se), srebro (Ag), cink (Zn). Od organskih zagađivala uz sva navedena na listi prioriternih tvari važno je uključiti i analize PCB-a na svim lokacijama, iako PCB po domaćoj legislativi nije na listi prioriternih tvari, ali se u Direktivi 2013/39/EU nalazi među prioriternim tvarima;
6. Važno je redovito pratiti novu legislativu Republike Hrvatske, ali i Europske Unije, a također i relevantnu znanstvenu literaturu, te u budućnosti uvoditi nove parametre,

odnosno modificirati postojeće u skladu s najnovijim zakonodavnim rješenjima i znanstvenim spoznajama.

4. PRIJEDLOG NOVIH MJERNIH POSTAJA ZA MONITORING SEDIMENATA

4.1. Analiza izbora predloženih novih postaja za monitoring sedimenata

Hrvatske vode su u listopadu 2014. (komunikacija s Dipl.inž. Krešimirom Maldinijem iz Glavnog vodnogospodarskog laboratorija Hrvatskih voda) napravile prijedlog programa o određivanju novih 56 postaja za monitoring sedimenata. Od ovih 56 predloženih postaja njih 8 je već bilo uključeno u preliminarni monitoring koji se provodi od 2008.g. Kad se ovom broju doda preostalih 14 postaja preliminarnog monitoringa, po novom prijedlogu Hrvatskih voda ukupan predloženi broj postaja monitoringa iznosio bi 70. Hrvatske vode su na svakoj od predviđenih novih postaja predvidjele parametre koji bi se određivali na toj postaji, a idealno bi bilo kada bi se moglo određivati 17 u prethodnom pogavlju preporučenih kemijskih elemenata, sva organska zagađivala s liste prioriternih tvari, te PCB-a. U ovom poglavlju dati će se detaljna analiza svake od predloženih lokacija, koja će obuhvatiti osvrt na pogodnost izabrane lokacije, osvrt na izbor parametara, te ukoliko ih je bilo osvrt na eventualno provedena znanstvena istraživanja u blizini predložene lokacije. Svakako je poželjno i potrebno da Hrvatske vode nastave monitoring na svim već uspostavljenim postajama, kako bi se osigurao kontinuitet vremenskog niza podataka, a nove postaje prvenstveno imaju cilj popuniti dijelove Hrvatske, odnosno vodotokova i vodnih tijela na kojima do sada nije bilo postaja, ili su one bile previše rijetko postavljene. Osobito treba obratiti pažnju na vodna tijela koja su jače opterećena zagađenjem. Svaka od predloženih novih postaja biti će obrađena u zasebnom odlomku, a postaje će biti navedene abecednim redom, a ime postaje sadrži ime vodotoka, te ime naselja u kojemu (pored kojega) se nalazi postaja:

Bednja, Mali Bukovec: Ova postaja je izuzetno dobro pozicionirana, budući da se nalazi na samom kraju rijeke Bednje, prije njenog ušća u Dravu. Mali Bukovec je zadnje mjesto na kojemu se lako može pristupiti rijeci prije njenog utoka u Dravu, oko 2,5 km nizvodno. Do sada na rijeci Bednji nije bilo ni jedne postaje preliminarnog monitoringa sedimenata, a rijeka Bednja je najznačajnija pritoka Drave na području sjeverozapadne Hrvatske i drenira velik dio Varaždinske županije, uključujući veća naseljena mjesta Bednju, Beletinec, Novi Marof, Varaždinske Toplice i Ludbreg. Stoga je za očekivati da je rijeka Bednja pod većim antropogenim opterećenjem i svakako ju je potrebno uključiti u mrežu monitoringa sedimenata, jer bi mogla utjecati i na kvalitetu rijeke Drave u koju utječe. Na ovoj postaji preporuča se analizirati sve parametre obuhvaćene dosadašnjim monitoringom, a po mogućnosti uvesti i prošireni broj parametara, prema Popisu prioriternih tvari ("Narodne novine" broj 73/13).

Bjelovacka, cesta Veliko i Malo Koreново: Bjelovacka je važna pritoka rijeke Česme, a odabrana lokacija nalazi se oko 2 km prije njenog ušća. Ova lokacija je dobro odabrana, budući se nalazi oko 6 km nizvodno od Bjelovara, koji je najveće gradsko središte ovog područja. Također, u Bjelovaru se nalazi brojna industrija – prehrambena (Sirela, Koestlin); industrija PVC prozora i vrata, te drvo-aluminijskih prozora (Troha-dil); drvna i industrija namještaja (Prima commerce, Iverica); metalna industrija (Metalind, Elektrometal, Hittner, ljevaonica Bjelovar, Esco-Fofonjka). Uz sve ovo, u Bjelovacku ulaze otpadne vode grada Bjelovara, nakon tretmana u uređaju za pročišćavanje otpadnih voda. Bjelovacka je mali vodotok, a pod vrlo je velikim antropogenim opterećenjem, tako da na ovoj lokaciji svakako treba provoditi monitoring sedimenata i to se preporuča analizirati prošireni broj parametara prema Popisu prioritetnih tvari ("Narodne novine" broj 73/13), a na ovoj lokaciji posebno su bitni teški metali.

Boljunčica, Boljun: Boljunčica je rijeka u unutrašnjosti Istre, lijeva pritoka Raše, dugačka 33 km, s drenažnim područjem oko 230 km². Izvire na zapadnim obroncima Učke i teče prema jugu, a kod Čepić Polja i Podpićana skreće prema zapadu i utiče u rijeku Rašu. Predložena lokacija nalazi se na samom izvorišnom dijelu rijeke Boljunčice, u rijetko naseljenom kraju, bez industrije i značajnije poljoprivrede. Stoga se na ovoj lokaciji ne može očekivati neko značajnije zagađenje. Iz ovog razloga ova lokacija nije najpogodnija za otvaranje stalne postaje za monitoring sedimenata, te se preporuča lokaciju premjestiti u donji tok Boljunčice, najbolje negdje oko Čepić Polja, gdje se već može očekivati antropogeno opterećenje.

Bosut, nizvodno od Vinkovaca: Bosut je važna prekogranična rijeka sliva Save u Hrvatskoj i Srbiji, dugačka 186 km s drenažnim bazenom od 3.097 km². Ova rijeka nema izvora, već nastaje spajanjem dviju manjih rijeka Biđa i Berave. Kroz Hrvatsku Bosut teče 151 km i zatim ju napušta kod Lipovca, a utječe u Savu kod mjesta Bosut u Srbiji. Vinkovci su najveće naselje kroz koje protječe ova rijeka, te zasigurno doprinose antropogenom opterećenju rijeke Bosut. Stoga je najpodesnija lokacija za monitoring sedimenata na Bosutu nizvodno od Vinkovaca, te se preporuča izbor podesne lokacije na koja 2 – 3 km nizvodno od Vinkovaca, po mogućnosti prije preljevnice. Petrinc i sur. (1999) su proveli detaljnu ekološku studiju rijeke Bosut na području grada Vinkovaca. Ova studija je ukazala na vrlo loše stanje rijeke Bosut na Vinkovačkom području, tako da je situacija već tada (1999) bila alarmantna. Tada je dana preporuka da bi se radi sagledavanja konačnog i cjelovitog stanja istraživanja trebala provoditi u svim godišnjim dobima. U studiji je istraživano stanje biocenoze, fizikalno-kemijske karakteristike kakvoće vode, te stanje sedimenta. Rijeka Bosut je na području grada Vinkovaca ustajali vodotok i recipijent komunalnih otpadnih voda, te industrijskih postrojenja, koje su u to vrijeme bez ikakvog pročišćavanja ispuštane u vodotok. Ustanovljena je prisutnost velikih količina nataložene organske mase na dnu rijeke, što je uzrokovalo dugotrajne anoksije. Također, kao rezultat anaerobne bakterijske razgradnje organske mase dolazi do stvaranja amonijaka. Ovakva stanja za posljedicu imaju nemogućnost opstanka faune dna, a s time i cjelokupno uravnotežene biocenoze. Petrinc i sur. su utvrdili da se rijeka Bosut na području grada Vinkovaca može svrstati u IV skupinu

prema Uredbi o klasifikaciji voda iz 1998.g. U rijeku dolaze i velike količine otpadnih tvari s obradivih poljoprivrednih površina i farmi. Prema prijedlogu programa Hrvatskih voda, na ovoj lokaciji predviđeno je samo određivanje organskog zagađivala (PAH-a) flurantena u sedimentu. S obzirom na vrlo loše utvrđeno stanje rijeke Bosut na Vinkovačkom području, svakako se preporuča obuhvatiti znatno veći broj parametara – veći broj teških metala, te veći broj pesticida i organskih zagađivala. Također se, u skladu sa studijom Petrince i sur. (1999) na ovom lokalitetu tijekom najmanje 5 godina u nizu preporuča uzorkovanje sedimenta 4 puta godišnje, jednom u svakom godišnjem dobu.

Cetina, Čikotina Lađa: Na ovom lokalitetu Hrvatske vode su 2008. započele preliminarni monitoring. Međutim, uzorak je ovdje uzet samo jednom i već je iduće godine ova postaja bila napuštena zbog nedostatka sedimenta. 2009. godine kao zamjena ovoj lokaciji uvedena je postaja monitoringa sedimenata Radmanove mlinice, na kojoj se od tada redovno svake godine uzorkuje sediment. Iz ovih razloga se ne preporuča ponovno uspostavljanje ove postaje, već treba nastaviti monitoring sedimenta na postaji kod Radmanovih mlinica, iako se ona nalazi 30-tak kilometara riječnog toka nizvodno.

Česma, Obedišće: Iako se ovaj lokalitet navodi u prijedlogu plana Hrvatskih voda za određivanje novih postaja za monitoring sedimenata, na njemu je još 2010. godine započeo preliminarni monitoring sedimenta i već postoji petogodišnji niz mjerenja. Ovo je vrlo pogodan lokalitet za praćenje stanja sedimenata rijeke Česme, te se preporuča nastaviti monitoring na ovoj lokaciji.

Dobra, Gornje Pokupje: Rijeka Dobra, duljine 108 km i drenažnog područja površine 900 km² rijeka je ponornica u slivu Kupe. Sastoji se od Gornje i Donje Dobre, koje su povezane špiljskim sustavom Đula-Medvednica, koji predstavlja najveći špiljski sustav u Hrvatskoj, dugačak preko 16 km. Na lokalitetu Gornje Pokuplje Hrvatske vode su u prijedlogu plana predvidjele uspostavu postaje za monitoring sedimenta, na kojoj bi se samo određivalo organsko zagađivalo DEHP. Ova lokacija je dobro odabrana, a nalazi se neposredno prije ušća Dobre u Kupu. Međutim, vrlo je nelogično da je na ovom lokalitetu od parametara odabran samo DEHP, posebice kada se u vidu ima značaj rijeke Dobre, te činjenica da na njoj od 2010. radi hidroelektrana „Lešće“, koja je poprilično narušila prirodni status ove rijeke. Stoga se svakako sugerira Hrvatskim vodama uspostava monitoringa proširenog broja teških metala, te niza organskih zagađivala.

Dobra, Luke: Na ovoj lokaciji Hrvatske vode su prijedlogom plana predvidjele samo određivanje samo PAH-a flurantena. Ukoliko bi ova lokacija ostala postajom uzorkovanja sedimenata, svakako bi iz malo prije nabrojanih razloga (v. prethodnu postaju) trebalo predvidjeti određivanje većeg broja parametara. Postaja se nalazi nizvodno od Moravica i Vrbovskog, odakle je moguće očekivati zagađenje. Međutim, na Dobri bi svakako trebalo planirati uspostavljanje postaje uzorkovanja **Toplice Lešće**, budući da je to lokacija koja se nalazi oko 4 km nizvodno od brane HE Lešće, te predstavlja prvo pogodno mjesto za pristup rijeci nizvodno od brane. Također, svakako bi trebalo predvidjeti uspostavljanje barem još jedne postaje uzorkovanja na gornjem toku rijeke Dobre, uzvodno od Đulinog ponora. Ranija istraživanja (Frančičković-Bilinski, 2005; Frančičković-Bilinski i sur., 2005a) pokazala su da je

upravo gornji tok rijeke Dobre najzagađeniji, između osaloga čitavim nizom organskih zagađivala. Najpodesnija lokacija na gornjem toku rijeke Dobre za uspostavljanje postaje monitoringa sedimenata bila bi u **Puškarčić selu**, zadnjem mjestu prije ponora Dobre kojemu se može jednostavno pristupiti. Na ovim postajama bilo bi potrebno provoditi monitoring proširenog broja parametara.

Draga Čavrića, Bare kod Benkovca: Draga Čavrića je mali povremeni vodotok-ponornica, koji je veći dio godine posve suh. Voda u njemu teče tijekom koja 2 mjeseca godišnje, za vrijeme kišovitih razdoblja. Također, vrlo je teško dostupan. Iz ovih razloga preporuča se ovu postaju izostaviti iz plana monitoringa sedimenata.

Drava, Belišće: Rijeka Drava predstavlja jedan od najduljih i najznačajnijih riječnih tokova u Hrvatskoj. S obzirom na to, a također s obzirom da u Hrvatsku dolazi prolazeći kroz više zemalja, vrlo je važno na njoj uspostaviti redovni monitoring sedimenata na najpogodnijim mjestima. Belišće međutim ne predstavlja dobru lokaciju za uspostavljanje nove točke monitoringa sedimenata. Naime, predložena lokacija se nalazi svega 20-tak kilometara nizvodno od Donjeg Miholjca, u kojemu se još od 2008.g. provodi preliminarni monitoring sedimenata i planira se da ta postaja i dalje ostane aktivna. Istovremeno, ogromna duljina toka rijeke Drave od Botova do Donjeg Miholjca (110 km zračne linije, tokom rijeke još daleko dulje) ostaje bez monitoringa sedimenata. Tijekom 2009. se uzorkovao sediment u okviru preliminarnog monitoringa kod Terezinog Polja, međutim ta postaja je odmah iza toga napuštena zbog nedostatka sedimenata. Upravo Terezino Polje predstavlja idealnu lokaciju, budući da se nalazi na otprilike pola udaljenosti između postaja Botovo i Donji Miholjac. Stoga se preporuča svakako ponovno uspostaviti ovu postaju, a ukoliko u Terezinom Polju doista postoji problem nedostatka sedimenata – preporuča se Hrvatskim vodama potražiti podesno i lako dostupno mjesto za uzorkovanje sedimenata nekoliko kilometara uzvodno ili nizvodno od nekadašnje napuštene lokacije. Zasižno je na tom području moguće naći mjesto s dovoljnom akumulacijom sedimenata. Ukoliko u Belišću postoji izvor mogućeg zagađenja iz tamošnje industrije, može se u tom slučaju ipak i tamo uspostaviti postaja za monitoring sedimenata, te se u tom slučaju preporuča izbor manjeg broja parametara, u skladu s očekivanim mogućim zagađenjem.

Drava, prije utoka u Dunav: Ovo je vrlo pogodna lokacija za uspostavljanje stalne postaje monitoringa sedimenata na rijeci Dravi. Nalazi se nizvodno od Osijeka, koji predstavlja veliko gradsko i industrijsko središte i zasižno unosi u Dravu veliko antropogeno opterećenje. Stoga je potrebno proširiti broj parametara koji će se određivati u sedimentu. Prijedlogom plana za uspostavljanje novih postaja monitoringa sedimenata Hrvatske vode su na ovoj lokaciji osim žive u bioti predvidjele u sedimentu određivati samo kadmij i olovo, međutim preporuča se određivati veći broj teških metala, a svakako uključiti i organska zagađivala, najmanje ona navedena na listi prioriternih tvari. Ova točka također predstavlja karakteristične sedimente rijeke Drave neposredno prije njihovog ulaska u Dunav, te je stoga vrlo bitna kako bi se mogao pratiti utjecaj sedimenata Drave na nizvodne sedimente Dunava nakon njenog utoka.

Dunav, Batina: Dunav predstavlja najveću rijeku Europske Unije, te drugu najveću rijeku Europskog kontinenta nakon Volge. Dugačak je čak 2.850 km, od čega kroz Hrvatsku protječe svega 137 km. Dunav prolazi kroz brojne države i brojne velike Europske gradove (Beč, Bratislava, Budimpešta), tako da je izložen velikom antropogenom pritisku. Iz ovog razloga je vrlo važno utvrditi stanje rijeke na mjestu ulaska u Hrvatsku, a to je upravo Batina. Stoga je ova lokacija izuzetno pogodna za postaju za monitoring sedimenata. Iako je ova postaja u novom prijedlogu plana Hrvatskih voda za monitoring sedimenata, ona se nalazi u mreži postaja preliminarnog monitoringa, te se na njoj već ispituju sedimenti još od 2008.g. Na ovoj postaji se preporučuje ispitivati prošireni broj parametara, kako bi se utvrdilo točno stanje sedimenata Dunava na samom ulasku u Hrvatsku.

Dunav, Ilok-most: Na ovoj postaji se također već provodi preliminarni monitoring sedimenta od 2010.g. Postaja je također vrlo dobro odabrana, budući da na ovom mjestu Dunav izlazi s područja Republike Hrvatske. Na ovoj postaji se preporuča ispitivati isti, prošireni, broj parametara kao i na postaji Batina, kako bi se utvrdilo točno stanje sedimenata Dunava prije izlaska s područja Hrvatske. Vrlo je važno kontinuirano uspoređivati koncentracije teških metala i organskih zagađivala na ove dvije lokacije, kako bi se utvrdilo da li na području Republike Hrvatske dolazi do povećanja ili do smanjenja koncentracija pojedinih zagađivala u odnosu na koncentracije u sedimentu koji dolazi donosom iz uzvodnih zemalja.

Glogovnica, Koritna: Glogovnica je desna pritoka rijeke Česme, važan vodotok u slivu rijeke Lonje. Po novom prijedlogu Hrvatskih voda o određivanju lokacija za monitoring sedimenata, trebalo bi se u sedimentu na ovoj lokaciji određivati Pentabromdifenileter, koji se treba određivati po Direktivi 2013/39/EU. Sliv rijeke Glogovnice je izrazito poljoprivredni kraj, tako da je moguće očekivati prisutnost pesticida, tako da je ovo pravilna odluka, tim više što je riječ o ekološki vrlo važnom i osjetljivom području.

Ilova, nizvodno od utoka Kutinice: Iako je riječ o relativno malom vodotoku, ovo je vrlo bitna lokacija za uspostavljanje točke stalnog monitoringa sedimenta. Rijeka Ilova pritoka je rijeke Lonje, koja je jedan od najznačajnijih vodotoka unutar Parka prirode Lonjsko Polje, koje se ubraja među najugroženije močvarne dijelove u svijetu, iako ga štiti Ramsarska konvencija od 3. veljače 1993. godine. Svi vodotoci grada Kutine su pod vrlo velikim antropogenim opterećenjem, te je stoga Grad Kutina 2007. naručio studiju o stanju okoliša na svojem području (Rabljenović i sur., 2007). Prema navedenoj studiji u razdoblju od 2003. do 2006. godine površinske vode na području Grada Kutine bile su vrlo loše kakvoće, većinom V. vrste s obzirom na pokazatelje hranjivih tvari i mikrobioloških pokazatelja kakvoće. U proteklom razdoblju nije došlo do većih promjena kakvoće površinskih voda u odnosu na razdoblje prije 2003. godine. Otpadne i oborinske vode iz gradske mreže odvođene se na uređaj za pročišćavanje otpadnih voda kolektorom promjera 1800 mm, na kojem nema kišnih rasterećenja. Na uređaj je priključeno oko 50 % individualnih zagađivača, 30 % stanovništva te sanitarne otpadne vode industrije. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Kutine ima kapacitet 20.000 ES. Na njemu je do danas izgrađen samo mehanički pročištač, koji se sastoji od rešetki te aeriranog pjeskolova/mastolova sa vrlo niskim učinkom

pročišćavanja. Uređaj za mehaničko pročišćavanje otpadnih voda obrađuje prosječno 225 m³/h vode, 5400 m³/dan, odnosno 2 000 000 m³/godišnje. Na uređaju se odvaja kruti otpad i mulj na finim rešetkama, tovari se u kontejnere, odvozi na gradsku deponiju smeća u Kutini, a izbistrena voda se ispušta u recipijent, lateralni kanal Kutina – Ilova. Lateralni kanal Kutina-Ilova ima utok u rijeku Kutinicu, odnosno Ilovu, a ona u Savu. U ovaj kanalski sustav upušta se dio tehnoloških voda Petrokemije d.d. Manji i mali gospodarski subjekti u gradu Kutini svoje otpadne vode ispuštaju uglavnom u javni sustav odvodnje. Ispuste u recipijent imaju Asfaltna baza (Zagrebačke ceste) s taložnicom, Hrvatske ceste sa separatorom ulja i bio-diskom i Hrvatske šume, Uprava šuma Kutina s taložnikom i separatorom ulja. Autori studije zaključuju: Uzimajući u obzir velike količine otpadnih voda i visok stupanj zagađenosti industrijskih i komunalnih otpadnih voda Grada Kutine, razumljivo je zašto su lokalni vodotoci (Kutinica i Ilova) toliko onečišćene. Posebno je zabrinjavajuće pogoršano biološko stanje vodotokova. Sukladno tome možemo očekivati smanjenje biološke raznolikosti i brojnosti biljnih i životinjskih svojti u lokalnim vodotocima. Upravo iz ovih razloga na predloženoj lokaciji preporučuje se vršiti stalni monitoring sedimenta sa što većim brojem parametara, uključujući teške metale, nutrijente, te organska zagađivala. Također, možda bi trebalo razmisliti da se osim na rijeci Ilovi nizvodno od ušća Kutinice uspostavi još jedna postaja za monitoring sedimenata na rijeci Kutinici neposredno nakon ušća lateralnog kanala Kutina – Ilova, kojim dolazi većina onečišćenja.

Javorica, Slatina: Akumulacija Javorica nalazi se na cca 300m od državne ceste za Voćin i Slatinu, na izlazu iz Slatine, a uz cestu prema naselju Ivanbrijeg. Prostor uz akumulacijsko jezero zamišljen je kao prostor za odmor i rekreaciju kroz ribičke, športske, dječje, ugostiteljske i druge sadržaje te kroz razne interne ceste i šetnice. U Blizini se nalazi slatinsko skijalište s vučnicom. Ovo jezero poznato je po izuzetnoj ljepoti prirode koja ga okružuje. Upravo iz ovih razloga Hrvatske vode su novim prijedlogom postaja za monitoring sedimenata pravilno odlučile da ovdje treba biti postaja za stalni monitoring sedimenata. Po navedenom prijedlogu trebalo bi se u sedimentu određivati Pentabromdifenileter, koji se treba određivati po Direktivi 2013/39/EU. Okolica jezera je poljoprivredni kraj, tako da je moguće očekivati prisutnost pesticida, tako da bi ih svakako trebalo određivati na ovoj lokaciji, a budući da se jezero koristi za ribolov i rekreaciju, bilo bi dobro razmotriti i monitoring teških metala i eventualno nekih od organskih zagađivala s Popisa prioriternih tvari ("Narodne novine" broj 73/13).

Jezero Bajer, na sredini brane: Bajer je umjetno akumulacijsko jezero nastalo 1952.g. izgradnjom brane na rijeci Ličanki u blizini Fužina u Gorskom kotaru. Jezero je izgrađeno za potrebe HE Vinodol, a njegovom izgradnjom naglo se razvio turizam u ovom kraju. Sportski ribolov je najvažnija aktivnost koja se odvija na jezeru. Hrvatske vode su u svojem prijedlogu programa monitoringa sedimenata predvidjele određivanje teških metala kadmija i olova u sedimentu na postaji koja se planira uspostaviti u Fužinama na sredini brane jezera Bajer. Ova lokacija je dobro odabrana, a također vrlo je važno uspostaviti monitoring sedimenta s obzirom na značajan turistički i ribolovni potencijal ovog jezera. Međutim, preporuča se

proširiti broj teških metala koji se određuju, te određivati barem neka od organskih zagađivala s Popisa prioriternih tvari ("Narodne novine" broj 73/13).

Jezero Lepenica: Lepenica je najveće umjetno jezero u fužinarskom kraju. Izgrađeno je 1988., a površinom i količinom vode je znatno veće od Bajera. Maksimalna dubina mu je 18 metara. Ljeti je pogodno i ugodno za kupanje (temperatura dosegne više od 23 °C). Na jezeru se redovito, svake godine, održavaju Državno prvenstvo, Svjetsko prvenstvo i Svjetski kup u orijentacijskom ronjenju. I ovo je jezero iznimno bogato ribom i mamac je za ribiče i brojna natjecanja u ribolovu. Iz ovih razloga Hrvatske vode su dobro predložile u novom prijedlogu programa da se i na jezeru Lepenica uspostavi stalna postaja monitoringa sedimenta. Kao i na jezeru Bajer, preporuča se proširiti broj teških metala koji se određuju, te određivati organska zagađivala s Popisa prioriternih tvari ("Narodne novine" broj 73/13).

Kanal Dren, uzvodno od Vinkovaca: Kanal Dren je umjetni kanal vrlo strmih obala, koji se ulijeva u Bosut oko 5 km uzvodno od Vinkovaca. Ovaj je kanal vrlo nepogodan za uspostavljanje postaje uzorkovanja sedimenta za monitoring. Kanal Dren prolazi uglavnom poljoprivrednim zemljištem, dalje od industrije i većih naselja, te je stoga moguće očekivati samo zagađenja uzrokovana poljoprivrednim aktivnostima. Ukoliko kanal ima kakvih antropogenih utjecaja na rijeku Bosut, iste je moguće utvrditi na svega nekoliko km nizvodnoj postaji na Bosutu nizvodno od Vinkovaca. Stoga se preporuča Hrvatskim vodama da na ovom kanalu ne uspostave postaju monitoringa sedimenata, već ne nizvodna postaja na Bosutu dovoljna za pokrivanje ovog područja.

Krapina, Bedekovčina: Rijeka Krapina, duga 75 km, lijeva pritoka Save, središnja je rijeka Hrvatskog Zagorja. Ova rijeka desetljećima je bila pod velikim antropogenim opterećenjem, budući da u sebe prima većinu otpadnih voda središnjeg dijela Hrvatskog Zagorja. Stoga je još Munjko (1977) ispitivao površinske vode sliva rijeke Krapine, s posebnim osvrtom na prisutnost fenola i ulja u vodi. Prema navedenoj studiji, rijeku Krapinu je u to vrijeme (1977) „Karbon“ iz Zaprešića zagađivao otpadnim vodama arsena i kroma, industrija vunjenih tkanina kod Zaboka anilinskim bojama, „Jugokeramika“ iz Pojatnog nije imala nikakve taložnice, dok je pogon „Zagorke“ iz Bedekovčine zagađivao fenolima. I brojni pritoci Krapine bili su zagađeni vodama tekstilne i mesne industrije, te prerade plastičnih masa. Ova studija već tada je upozorila da česti nalaz koncentracija ulja i fenola u površinskim vodama sliva rijeke Krapine ukazuje na opasnost od kroničnog djelovanja na vodene organizme i zdravlje čovjeka. Iz ovih razloga, uz već postojeću lokaciju kod Zaprešića, vrlo je važno u Bedekovčini uspostaviti stalnu postaju monitoringa sedimenta na rijeci Krapini. Međutim, planom prijedloga postaja Hrvatske vode su na ovoj lokaciji predvidjele u sedimentu samo određivanje kadmija i olova, što nije dovoljno. Preporučuje se uz teške metale na ovoj postaji svakako određivati fenole, ulja, te ostala organska zagađivala, naročito ona s Popisa prioriternih tvari, "Narodne novine" broj 73/13.

Krapina, Zaprešić: Na ovoj lokaciji Hrvatske vode od 2010.g. redovito uzorkuju i analiziraju sediment u okviru programa preliminarnog monitoringa sedimenata. Ova lokacija je vrlo bitna i dobro određena, jer se nalazi neposredno prije ušća Krapine u Savu, a rijeka Krapina je antropogeno vrlo opterećena. Također je važno nastaviti kontinuitet monitoringa,

a preporuča se određivati u ranijim poglavljima preporučenih teških metala i organskih zagađivala prema Popisu prioriternih tvari ("Narodne novine" broj 73/13).

Križ, Novoselec: U Novoselcu se nalazi drvena industrija „Novoselec“, koja može negativno utjecati na vode potoka Križ, pritoke rijeke Česme u slivu Lonje. Prijedlogom uspostavljanja stalnih postaja monitoringa sedimenata Hrvatskih voda na potoku Križ je predviđena postaja, na kojoj bi se određivali olovo u sedimentu, te organska zagađivala antracen i fluranten. Ova postaja je dobro odabrana, ali se preporučuje određivati veći broj teških metala, te veći broj organskih zagađivala, osobito ona s Popisa prioriternih tvari, "Narodne novine" broj 73/13.

Kruščica: Kruščica je umjetno jezero nastalo izgradnjom brane na rijeci Lici 1971.g. za potrebe Hidroelektrane Senj i kasnije za Hidroelektranu Sklope. Nalazi se na donjem dijelu toka rijeke Like kod sela Mlakva u Kosinju. Ime je dobilo po selu Kruščica koje je na tom mjestu potopljeno, a stanovništvo iseljeno u okolne krajeve. Jezero se nalazi nizvodno od Gospića, koji je najveće naseljeno mjesto čitave regije. Bogato je ribom, a okolica jezera oaza je mira i tišine, prostor izvorne ljepote prirode i reljefa, bogat biljnim i životinjskim svijetom. Iz ovih razloga pravilna je bila odluka Hrvatskih voda da se jezero Kruščica uključi u program monitoringa sedimenata. Na ovoj lokaciji svakako je potrebno analizirati veći broj teških metala u sedimentu, a s obzirom na ribolovno korištenje jezera, bilo bi dobro monitoringom obuhvatiti barem neke od organskih zagađivala s popisa prioriternih tvari.

Kupa, Bubnjarci: Rijeka Kupa, dugačka 296 km, jedna je od najvažnijih hrvatskih rijeka. Njezin drenažni bazen površine 10.052 km² ima središnji položaj u Hrvatskoj, a riječ je o prekograničnom drenažnom bazenu, kojega dijele Hrvatska, Slovenija i Bosna i Hercegovina. Također, rijeka Kupa je najbolje istražena hrvatska rijeka u pogledu geokemije i mineralogije riječnih sedimenata, što je detaljno opisano u ranijim poglavljima. Stoga će rijeka Kupa biti predložena kao modelna rijeka za posebni program detaljnog uzorkovanja, koji će biti razrađen u poglavljima koja slijede, a ovdje će se dati kratki osvrt na predložena mjesta uzorkovanja sedimenta u planu Hrvatskih voda. Lokacija Bubnjarci nije bila obuhvaćena ranijim znanstvenim istraživanjima, međutim, od 2009.g. nalazi se u programu preliminarnog monitoringa sedimenata koji provode Hrvatske vode. Na žalost ne postoji kontinuirani niz podataka, budući da na ovoj postaji tijekom 2011. i 2012. godine nije bilo uzorkovanja sedimenta, a od 2013. je uzorkovanje ponovno započeto. Lokacija Bubnjarci je izuzetno povoljna, te je svakako dobro da se našla u novom prijedlogu određivanja postaja monitoringa sedimenata Hrvatskih voda. Naime, ova lokacija nalazi se oko 7 km nizvodno od ušća rijeke Lahinje, koja je u Kupu donosila velike količine organskog zagađivala PCB, nakon incidenta prije nekoliko desetljeća u tvornici kondenzatora u Semiču, Slovenija. Također, ova lokacija nalazi se nizvodno od Metlike, koja je najveće naselje i centar cijele Bele Krajine, pokrajine u Sloveniji uz Kupu. Zsigurno komunalne i industrijske otpadne vode iz Metlike doprinose antropogenom pritisku na ovaj dio rijeke Kupe, a ova lokacija je idealna da se to može pratiti. Na ovoj lokaciji svakako se preporučuje određivanje većeg broja teških metala, organskih zagađivala s popisa prioriternih tvari, ali i PCB-a, s obzirom na postojeće spoznaje o nekadašnjim zagađenjima.

Kupa, Ozalj: U Ozlju se nalazi hidroelektrana „Ozalj“, ispod čije brane se nalazi jedna od točaka ranijih znanstvenih istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; 2007). U tim istraživanjima je ustanovljeno da se ovdje nalazi povišena koncentracija kobalta u sedimentu ($21,2 \mu\text{g g}^{-1}$), što je druga najviša vrijednost u čitavom slivu Kupe. Stoga je pravilna odluka Hrvatskih voda da se ovdje prema novom planu uspostavi jedna od postaja monitoringa sedimenta, te se preporuča lokacija odmah nizvodno od brane hidroelektrane „Ozalj“. Ovdje bi svakako trebalo pratiti veći broj teških metala u sedimentu, a bilo bi poželjno u sedimentu određivati i organska zagađivala s popisa prioriternih tvari, te PCB, budući da je i do ove lokacije moglo dospjeti zagađenje iz tvornice kondenzatora u Semiču, Slovenija.

Kupa, Vodostaj: Postaja Vodostaj na Kupi kod Karlovca je vrlo bitna lokacija za uspostavu stalnog monitoringa riječnih sedimenta, te je pravilna odluka da su ju Hrvatske vode uvrstile u plan za uspostavljanje novih postaja. Na identičnoj postaji ranija znanstvena istraživanja sedimenta (Frančišković-Bilinski, 2005; 2007) pokazala su povišene koncentracije više teških metala, te organskih zagađivala, koje su posljedica zagađenja komunalnim i industrijskim otpadnim vodama grada Karlovca. Ovo mjesto je idealno za praćenje utjecaja antropogenog pritiska iz grada Karlovca na sedimente Kupe, budući da se nalazi nizvodno od samog grada, a neposredno uzvodno od ušća rijeke Korane u Kupu. Hrvatske vode su na ovoj lokaciji predvidjele samo uzorkovanje organskog zagađivala DEHP, što je nedovoljno. S obzirom na ranije utvrđeno stanje sedimenta, kao i na činjenicu da je ova lokacija jako izložena antropogenom pritisku – svakako ovdje treba predvidjeti određivanje većeg broja teških metala, kao i niz organskih zagađivala s liste prioriternih tvari, kao i PCB.

Kutinica, prije utoka u Ilovu: U tekstu o uspostavi postaje monitoringa sedimenta na rijeci Ilovi nizvodno od utoka Kutinice detaljno je opisana situacija antropogenih pritisaka na području grada Kutine. Tamo je ujedno dana preporuka da se na rijeci Kutinici nizvodno od ušća lateralnog kanala Kutina-Ilova uspostavi postaja za monitoring sedimenta, budući da gotovo sva zagađenja s područja grada Kutine ovim kanalom dopijevaju u rijeku Kutinicu. Na ovoj postaji preporuča se određivanje proširenog broja teških metala, kao i većeg broja organskih zagađivala s Popisa prioriternih tvari, "Narodne novine" broj 73/13.

Kutjevačka rijeka, Knežci: Kutjevačka rijeka, duga oko 13 km, pritok je rijeke Londže. Izvire na padinama Krndije, iz vrela podno vrha Kapavac i visoravni Bilo. U Londžu se ulijeva južno od sela Knešci. Protječe kroz Kutjevo, Kulu, Ciglenik i Knešce. Poznata je kao obitavalište pastrve, klena i mreke krkušice. U Kutjevu postoji vinogradarska, te mesna industrija, međutim Kutjevo nije veći industrijski centar. Stoga nije previše vjerojatno da bi Kutjevačka rijeka bila pod većim antropogenim pritiskom. Također, riječ je o malom vodotoku, koji je većim dijelom strmih obala, te zarastao u bujnu vegetaciju, te se stoga Hrvatskim vodama ovdje ne preporučuje uspostavljanje postaje monitoringa sedimenta.

Lateralni kanal Deanovac, cesta Ivanić Grad - Crna Humka: Lateralni kanal Deanovec prolazi rubom šume Žutice, nakon čega se ulijeva u kanal Lonja-Strug. Šuma Žutica je najveće naftno/plinsko nalazište u Republici Hrvatskoj, nadalje šuma Žutica je ispresijecana velikim dalekovodima i industrijskim cestama za naftnu i šumarsku industriju. Također, u blizini

kanala Deanovec u izgradnji je velika farma „Lukač“ za intenzivan uzgoj kokoši nesilica (URL5). U studiji utjecaja na okoliš izrađenoj za ovu farmu, navedeno je da se lokacija farme nalazi neposredno uz lateralni kanal Deanovec, u koji će se ispuštati čiste oborinske vode internih prometnica i manipulativnih površina, nako što prethodno prođu preko slivnika s taložnicama i separatora masti i ulja. Na ovom lateralnom kanalu Hrvatske vode su novim planom predvidjele uspostavu postaje monitoringa sedimenta kod mosta na cesti Ivanić Grad – Crna Humka, a planirano je određivati kadmij i olovo. S obzirom na okruženje u kojemu su naftna polja, te farma nesilica, preporučuje se Hrvatskim vodama na ovom lokalitetu određivati veći broj teških metala, te svakako organskih zagađivala.

Lateralni kanal, most na cesti Čakovac – Mihovljan: Ovaj lateralni kanal nalazi se na periferiji grada Čakovca, centra Međimurske županije, na cesti prema prigradskom naselju Mihovljan. Riječ je o gusto naseljenom urbaniziranom području, s intenzivnom poljoprivredom u okolici. Iz ovih razloga u ovom kanalu moguće je očekivati prisutnost većeg broja zagađivala. Međutim, riječ je o malom umjetnom kanalu, strmih travnatih obala, vrlo nepogodnom za uzorkovanje. Također, kanal je vrlo uzak, s dosta brzim vodenim tokom, tako da nije vjerojatno pronalaženje pogodnog mjesta na kojemu se akumulira sediment. Iz ovih razloga se Hrvatskim vodama ne preporučuje uspostavljanje postaje monitoringa sedimenta na ovoj lokaciji, već samo daljnji monitoring vode.

Ličanka, staro korito, most prije farme: Rijeka Ličanka duga je 20,4 km. Izvire ispod Rogozna i Petehovca u Gorskom kotaru i u svome gornjem toku protječe kroz Fužine te ponire na Ličkome polju kod Liča. Pod imenom Dubračina ponovno izbija u Vinodolu kod Malog Dola i u Crikvenici utječe u Jadransko more. Izgradnjom brane, za potrebe HE Vinodol u mjestu Tribalj, 1952. kod Fužina nastaje umjetno jezero Bajer. U Fužinama se nalazi drvna industrija „Drvenjača“, koja sa svojim otpadnim vodama onečišćuje rijeku Ličanku. U svojoj studiji Romac i sur. (2012), koja se bavi tehničko tehnološkim rješenjem postojećeg postrojenja Drvenjača d.d. Fužine, posebna pažnja je usmjerena na otpadne vode ovog postrojenja. U studiji se tako ističe da su otpadne vode nastale u tehnološkom procesu proizvodnje drvenjače visoko opterećene suspendiranim tvarima drvnog podrijetla (komadići kore, piljevina, sječka, vlakanca...) i otopljenom organskom i anorganskom tvari koje su nastale prilikom proizvodnog procesa pranja i potapanja sječke, mljevenja sječke, te odvodnje drvene mase – drvenjače. Otpadne vode pogona za preradu drveta obrađuju se na postojećem uređaju za obradu otpadnih voda koji se sastoji od anaerobnog i aerobnog dijela uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Nakon tretmana otpadne vode se ispuštaju u staro korito Ličanke – Ponor. Hrvatske vode su u svojem planu uspostavljanja novih postaja uzorkovanja sedimenta predvidjele da se na odabranom lokalitetu na rijeci Ličanki određuje samo ograničen broj teških metala, dok određivanje organskih zagađivala nije predviđeno. Zbog mogućih onečišćenja iz drvne industrije „Drvenjača“, svakako se preporuča proširiti broj teških metala koji se određuju, a također i monitoring proširiti na organska zagađivala, prvenstveno ona s popisa prioritetnih tvari. Kvalitetan monitoring sedimenta na ovoj lokaciji je od izuzetne važnosti, budući da je Ličanka rijeka ponornica, koja prolazi osjetljivim krškim podzemljem. Također, nakon što ponovno dođe na površinu kao rijeka Dubračina u

Vinodolskoj kotlini, ona utječe u Jadransko more u samom centru Crikvenice, koja je značajno turističko središte. Iz ovih razloga vrlo je važno da njezine vode ostanu nezagađene.

Lonja, nizvodno od Ivanić Grada: Ivanić Grad je značajno industrijsko središte. U gradu i okolici nalaze se brojna naftna polja, a u gradu se nalazi i industrija metalnih proizvoda i konstrukcija. Ovdje također djeluje poznato lječilište „naftalan“, koje svoje djelovanje bazira na teškoj nafti, a nalazi se neposredno uz rijeku Lonju. Iz ovih razloga može se očekivati antropogeno opterećenje rijeke Lonje nizvodno od Ivanićgrada teškim metalima, te nizom organskih zagađivala. Iz ovog razloga Hrvatske vode su pravilno odlučile da se jedna od postaja monitoringa sedimenata uspostavi na rijeci Lonji nizvodno od Ivanić Grada, tim više što se nizvodno nalazi Park prirode Lonjsko polje. Hrvatske vode su svojim prijedlogom plana za uspostavu postaja monitoringa sedimenata predvidjele da se na ovoj lokaciji u sedimentu određuje samo olovo i organsko zagađivalo antracen. Međutim, s obzirom na postojanje naftne i metaloprerađivačke industrije uzvodno od lokacije, preporuča se na ovoj lokaciji određivati veći broj kako teških metala, tako i organskih zagađivala s Popisa prioritetnih tvari, "Narodne novine" broj 73/13.

Matica Rastok/Izvor Banja: Rijeka Matica izvire na vrhu polja Jezero, na području grada Vrgorca, te vijuga sredinom polja do tunela u Krotuši kroz kojeg se veći dio ulijeva u Baćinska jezera, a ostatak podzemnim tokovima iz Crnog vira u Norilj. Izvor je života za okolno stanovništvo te osnovni preduvjet za razvoj intenzivne poljoprivrede, spajajući područja grada Vrgorca, Ploča te općinu Pojezerje (URL1). Rijeka ali i područje uz rijeku dio su složenog ekosustava u kojem živi veliki broj biljnih i životinjskih vrsta, tako je npr. u podzemnim vodama u Bunini otkrivena svojedobno i čovječja ribica, tu je još i pijavica, koja može živjeti samo u najčistijim vodama, što govori o kvaliteti njene vode. Međutim, 2007.g. građani su na predjelu Podvinje, od vrgorskog mosta uzvodno u dužini od 300-400 metara primijetili da je rijeka neobično zamućena (URL1). Kako tada nije bilo većih kiša, isključuje se mogućnost zamućivanja njome uzrokovanom. Na ovom području inače ima veliki broj jama-vrila kojima iz podzemlja izvire voda, a u njima se okupljaju ribe. Očevici ističu da se onečišćenje taloži bliže dnu. Špekulira se da je mogući uzrok zagađenja obližnje smetlište na Ajdanovcu koje se nalazi na uzvišenju nedaleko odavde, ili kanalizacijski sustav koji iz Vrgorca otpadne vode odvode u Buninu ispod koje se nalaze velike podzemne akumulacije, što je istraživanjima i dokazano. Neki su otišli još dalje u prebrzom zaključivanju, te tvrde da je uzrok zagađenja miniranja na Ravči gdje se radi autocesta. Za sada nisu primijećene uginule ribe. Iz ovih razloga Hrvatske vode su pravilno odlučile da rijeku Maticu uključe u prijedlog programa monitoringa sedimenata. Preporuča se određivanje u sedimentu većeg broja teških metala, te organskih zagađivala s popisa prioritetnih tvari, kako bi se utvrdila priroda uočenog zagađenja i pratilo buduće stanje na ovom vodotoku. Međutim, izvor Banja nije podesno mjesto za uzorkovanje sedimenta, već bi lokaciju trebalo pomaknuti na neku nizvodnu lako dostupnu lokaciju.

Mirna, Kamenita vrata: Mirna je (uz Rašu i Dragonju) jedna od tri najznačajnije rijeke u Istri. Dugačka je 52,8 km, površina drenažnog područja joj je 541 km², izvire nedaleko Huma, a utječe u Jadransko more oko 3 km zapadno od Novigrada. Lokacija Kamenita vrata

nalazi se nekoliko km nizvodno od Buzeta, koji je najveće gradsko i industrijsko središte ovog dijela Istre. U Buzetu se nalazi pivovara, metalna i drvena industrija, a u okolici je razvijena poljoprivreda. Iz ovih razloga na postaji kod Kamenitih vrata može se očekivati određena onečišćenja i postoji antropogeni pritisak iz grada Buzeta. Iz ovog razloga ova je postaja dobro određena, te se preporuča na njoj uzorkovati sediment i provoditi analize većeg broja teških metala i organskih zagađivala s liste prioritetnih tvari. Ova postaja je već uključena u program preliminarnog monitoringa sedimenata, koji Hrvatske vode provode još od 2008. Na ovoj postaji uzorkovano je redovno svake godine, tako da od 2008.g. do danas postoji neprekinuti niz mjerenja.

Orašnica: Rijeka Orašnica, duljine svega 5,3 km, desna je pritoka rijeke Krke na području grada Knina. Poznato je da je Orašnica još uvijek glavni prijatelj industrijske otpadne vode tvornice TVIK i dizel-depoa HŽ-a, pokraj kojih prolazi. Prema Ministarstvu zaštite okoliša i prirode, „lagune u koje DIV d.o.o. (tvornica TVIK) ispušta svoje otpadne vode zapunjene su mazutom i talogom teških metala iz tehnološkog procesa, te je prisutna stalna opasnost po okoliš, rijeku Orašnicu, rijeku Krku, Nacionalni park Krka i zahvat za vodoopskrbu Jaruga, koje služi za vodoopskrbu Šibenika“. Ministarstvo okoliša ovo je proglasilo crnom točkom još 2005., no sanacija nikad nije počela. Problemi su kumulirali tijekom velikih kiša 2014. godine, kad je zagađena voda u vodovodu iz vodoopskrbnog zahvata Jaruga. Iz ovih razloga svakako je potrebno rijeku Orašnicu uključiti u program monitoringa sedimenata, te je potrebno odrediti povoljno mjesto za uzorkovanje nizvodno od zagađenja koje dolazi iz tvornice TVIK i dizel-depoa HŽ-a. Na ovoj lokaciji potrebno je određivati što veći broj teških metala i organskih zagađivala, kako bi se utvrdili stvarni razmjeri zagađenja i pratilo daljnje stanje zagađenja. Ovdje postoji izuzetno velika opasnost za nizvodni Nacionalni park Krka, kao i za pitku vodu iz vodoopskrbe Jaruga, te je ovoj lokaciji potrebno posvetiti izuzetnu pažnju.

Orešćak, na cesti Sveti Ivan Zelina – Hrastje: Orešćak je mali vodotok, koji izvire na najistočnijim obroncima Medvednice, kod mjesta Donje Orešje u okolici Svetog Ivana Zeline. Protječe između naselja Črečan i Hrastje, te se oko 3 km nizvodno ulijeva u rijeku Lonju. Na ovoj lokaciji Hrvatske vode su predvidjele u sedimentu samo analizu pentabromdifeniletera. U čitavom toku ovog potoka nema industrijskih pogona ni većih naselja, već protječe kroz izrazito poljoprivredni kraj. Iz ovog razloga jedini mogući antropogeni pritisak bio bi od korištenja sredstava za zaštitu bilja, tako da bi ovdje bilo potrebno analizirati samo pesticide u sedimentu. Međutim, riječ je o malom vodotoku, koji je k tome dosta nepovoljan za uzorkovanje, tako da na njemu nema veće potrebe za uspostavljanjem postaje monitoringa sedimenata.

Orljava, Kuzmica: Orljava je dugačka 89 km, lijeva je pritoka rijeke Save. Izvire ispod Psunja na nadmorskoj visini višoj od 800 metara i teče kroz Požešku kotlinu od zapada prema istoku. U nju se ulijevaju sve vode gorskih potoka što okružuju Požešku kotlinu. U Požegi u Orljavu utječu njezin najveći pritok s Papuka – Veličanka i najveći potok s Požeške gore – Vučjak. Pokraj Pleternice prima pritoku Londžu i mijenja smjer otjecanja prema jugu između Požeške i Dilj gore. Rijeke Orljava i Londža pogodne su za ribolov. Lokalitet kod sela Kuzmica

vrlo je dobro odabran, budući da se nalazi oko 4 km nizvodno od Požege, koja predstavlja najveći gradski i industrijski centar Požeške kotline i čije otpadne vode antropogeno opterećuju rijeku Orjavu. U Požegi se nalazi prehrambena industrija Zvečevo, metalna industrija (ljevaonica željeza i kućanski aparati), tekstilna industrija, drvena industrija, industrija građevinskog materijala (cigla i crijep), te intenzivna poljoprivreda u okolici (vinarstvo i voćarstvo). Hrvatske vode su u svom planu uspostave novih postaja za monitoring sedimenata predvidjele analizu kadmija i olova u sedimentu, međutim preporuča se analiza većeg broja teških metala, te svakako analiza organskih zagađivala s popisa prioriternih tvari, kako bi se mogla dobiti cjelovitija slika o antropogenim pritiscima industrijskih i komunalnih otpadnih voda Požege.

Pakra, Jagma: Pakra je rijeka u zapadnoj Slavoniji i središnjoj Hrvatskoj, dugačka 72 km, lijeva je pritoka Lonje-Trebeža. Pakra izvire na južnim obroncima Ravne Gore, sjeverno od sela Bučje, teče prema zapadu i prolazi kroz Pakrac, gdje smjer mijenja prema jugu i prolazi kroz Lipik. Nastavlja teći prema zapadu i prolazi Banovu Jarugu, odakle teče na jugozapad i ulazi u Trebež, najjužniji dio Lonje, već blizu Save. Lokacija kod sela Jagma se nalazi nizvodno od velikih naselja Pakraca i Lipika i njihovih ispusta komunalnih otpadnih voda, a također nizvodno od tvornice stakla Lipik „Glas d.o.o.“. Poznato je da je industrija stakla zagađivač okolša teškim metalima (Varun i sur., 2012), posebice cinkom, kadmijem, arsenom, niklom i bakrom. Hrvatske vode su novim planom uspostave postaja monitoringa sedimenata na ovoj lokaciji predvidjele analizirati kadmij i olovo. Međutim, s obzirom na činjenicu da se lokacija nalazi nizvodno od tvornice stakla, svakako se preporučuje uznavedena dva analizirati veći broj teških metala u sedimentu, a posebice Zn, Cd, As, Ni i Cu, jer je moguće očekivati njihove povišene koncentracije. Također, s obzirom na lokaciju nizvodno od većih naselja, bilo bi poželjno određivati i barem neka od organskih zagađivala s popisa prioriternih tvari.

Potok Črnc V, uz autocestu: Potok Črnc se nalazi u sjeveroistočnom dijelu grada Zagreba. Izvire u sesvetskim šumama gdje se nalazi prva mjerna postaja prirodnog vodotoka Črnc III, a nakon industrijske zone Sesevskog Kraljevca nalazi se mjerna postaja Črnc V, na kojoj je planom Hrvatskih voda predviđeno uspostaviti novu postaju uzorkovanja sedimenta. O analizama kakvoće vode potoka Črnc objavljen je opširan znanstveni rad (Senta-Marić i sur., 2011). U ovom radu je prikazana kakvoća vode potoka Črnc na području Sesveta prema pokazateljima režima kisika, hranjivim tvarima i mikrobiološkim pokazateljima. Iako se ovaj rad bavi samo istraživanjima vode, a ne i sedimenata, svakako ga treba uzeti u obzir i prilikom donošenja odluke o monitoringu sedimenta na ovoj lokaciji. Naime, vrlo loši pokazatelji kvalitete vode na ovoj lokaciji indikator su da je na istoj lokaciji vrlo vjerojatno i loše stanje sedimenta. Iz rezultata petogodišnjeg monitoringa pokazatelja kakvoće vode načinjena je klasifikacija vode prema Uredbi o klasifikaciji voda. Uzorkovanje potoka Črnc obavljeno je na dva mjesta (gornjem i donjem toku). Autori su ustanovili da su vode potoka Črnc u gornjem toku uglavnom treće vrste prema režimu kisika i hranjivim tvarima, a četvrte vrste po mikrobiološkim pokazateljima, dok je voda u donjem toku pete vrste po režimu kisika, hranjivim tvarima i mikrobiološkim pokazateljima. Prema ovim pokazateljima

kakvoće površinske vode potok Črnc se može smatrati otpadnom vodom. Črnc na mjernoj postaji Črnc V je po režimu kisika, hranjivim tvarima i mikrobiološkim pokazateljima V. vrste kroz sve promatrane godine osim 2009. godine za režim kisika kada je bio IV. vrste. Kakvoća voda potoka Črnc je narušena ispuštima industrijskih (između ostalih i Agroproteinka) i komunalnih otpadnih voda bez njihove prethodne obrade. Loša kakvoća voda potoka Črnc se može pripisati i činjenici slabe protočnosti vode u gornjem toku, koja ima obilježja stajaćica. Autori zaključuju da je za poboljšanje kakvoće potoka potrebno poznatim onečišćivačima propisati rokove za smanjenje zagađenja već na izvorištu, na način da pročiste otpadne vode do razine kakvoće vodotoka ili otpadne vode priključiti na sustav odvodnje koji bi također trebao završiti s uređajem za pročišćenje otpadne vode. Iz ovih razloga izuzetno je važno na lokaciji Črnc V uspostaviti postaju monitoringa sedimenta, te se preporučuje svakako određivati što veći broj teških metala i organskih zagađivala, budući da je riječ o teško opterećenom vodnom tijelu, koje se nalazi na području Grada Zagreba.

Potok Starča, Stupnik: Potok Starča izvire na krajnjim zapadnim obroncima Samoborskog gorja, a zatim protječe kroz naselja Kalinovicu, Gornji Stupnik, Ježdovec i Lučko. Najvećim dijelom toka se nalazi na području Zagrebačke županije, a jednim dijelom toka prolazi i područjem Grada Zagreba. Riječ je o gusto naseljenom kraju, a također ovdje se nalaze određeni industrijski pogoni, kao npr. Plivin pogon u Kalinovici, koji se nalazi oko 700 m od potoka Starča. Također je velik problem na ovom području donedavno posve neriješeno pitanje odvodnje komunalnih otpadnih voda iz kućanstava. Kao posljedica toga može se očekivati i zagađenja potoka Starča fekalnim vodama. Iz ovih razloga pravilno je odlučeno da se potok Starča u Stupniku uključi u plan Hrvatskih voda za uspostavu postaja monitoringa sedimenta. Zbog prisutnog velikog antropogenog pritiska, preporuča se analiza većeg broja teških metala u sedimentu, a također i organskih zagađivala s popisa prioriternih tvari. Međutim, treba naći pogodno mjesto za uzorkovanje, pri čemu posebno treba voditi računa o činjenici da je velik dio toka ovog potoka betoniran i posve antropogeno izmijenjen.

Potok Vranić: Potok Vranić nalazi se u Turopolju, jugoistočno od Velike Gorice. Dijelom svog toka protječe kroz Turopoljski lug, najdominantniji šumski kompleks u čitavom Turopolju, koji ima važnu društvenu i ekološku ulogu za cijelu regiju. Svi potoci koji protjecu kroz jedinicu teku u smjeru zapad - istok, odnosno u smjeru nagiba terena i utječu u rijeku Odru. To su potoci: Koranec, Buna (kanal), Vranić, Peščenjak, Lekenički potok i Lomnica (kanal). Najveći dio vodnog režima jedinice regulira kanal Sava – Odra (URL2). Hrvatske vode su predvidjele novim planom uspostave postaja monitoringa sedimenta uspostavu postaje na potoku Vranić, nedaleko KPD-a Turopolje, te je planirano samo određivati pentabromdifenileter. Potok Vranić najvećim dijelom svojega toka protječe kroz šumsko i poljoprivredno zemljište, a uzduž njegova toka nema većih naselja, niti industrije, izuzev jedne stočne farme mesne industrije Fiolić. Iz ovih razloga ovaj potok nije pod većim antropogenim pritiskom i ne može se očekivati neko veće onečišćenje, osim eventualno sredstvima za zaštitu bilja s poljoprivrednih površina. Međutim, ovaj relativno mali potok zbog svoje vjerojatne nezagađenosti, te udaljenosti od naselja ne predstavlja značajno vodno tijelo na kojemu bi bilo neophodno uspostaviti monitoring sedimenta. Također, većim

dijelom toka je dosta nepristupačan i nepogodan za uzorkovanje sedimenta, tako da se na njemu posebno ne preporuča uspostava postaje monitoringa sedimenta.

Rešetarica, Vrbje: Rešetarica izvire na obroncima Psunja, teče gotovo pravilnim smjerom sjever-jug, od većih naselja prolazi kroz Rešetare nedaleko Nove Gradiške, te se ulijeva u Savu nedaleko mjesta Vrbje. Rešetarica je maleni potok čija je širina oko 3 metra i prosječne dubine oko 40 – 100 cm, Kožara Psunj se nalazi u neposrednoj blizini potoka Rešetarica i njega koristi kao mjesto za ispust svojih otpadnih voda. Ciprić i sur. (2008) su proveli istraživanje o utjecaju kožare na potok Rešetaricu. Uzorkovali su na dva mjesta na potoku Rešetarici (prije i poslije ulijevanja otpadnih voda), jednom mjernom mjesto na ispustu otpadne vode iz kožare te na dva mjesta na rijeci Savi (prije i poslije ulijevanja Rešetarice). Ustanovili su da je u otpadnoj vodi kožare prisutna čak 9,5 puta veća električna vodljivost nego u potoku Rešetarici. Po staroj Uredbi o klasifikaciji vode ta voda spada u V. kategoriju i ona se ne može koristiti ni za kakvu namjenu. Utjecaj te otpadne vode na vode Rešetarice vidi se u povećanju njene električne vodljivosti i tvrdoće za 21%. Autori navode podatke da se danas koža obrađuje s opasnim tvarima uključujući mineralne soli, formaldehid, derivate katrana, razna ulja, boje i učvršćivače od kojih su neki bazirani na cijanidu. Koristi se i krom koji se smatra riskantnim i opasnim. Autori zaključuju da za preciznije utvrđivanje razloga povećanja električne vodljivosti i karbonatne tvrdoće treba napraviti analizu otpadnih voda s ciljem da se provjeri prisutnost svih supstanci koje se koriste u preradi kože. Istražujući su također došli do podataka da se u podzemnim vodama u okolici kožara često nalaze povećane koncentracije olova, cijanida i formaldehida što predstavlja izravnu prijetnju ljudskom zdravlju. Iz ovoga je očito da je Rešetarica pod izuzetno velikim antropogenim opterećenjem, te ju je svakako potrebno uključiti u monitoring sedimenata. Hrvatske vode su u prijedlogu plana uspostavljanja postaja monitoringa predvidjele određivanje kadmija i olova u sedimentu Rešetarice kod Vrbja, oko 3 km prije njenog utoka u Savu. Na ovoj lokaciji vodotok je vrlo nepogodan za uzorkovanje, uzak, strmih padina, djelomično umjetno reguliran. Potrebno je stoga, najbolje nešto uzvodno od Vrbja, pronaći pogodno mjesto za uzorkovanje na kojemu se taloži sediment. Preporučuje se analizirati što veći broj teških metala, te što veći broj organskih zagađivala, u skladu s očekivanim velikim onečišćenjem ovog vodotoka.

Sava, Drenje – Jesenice: Sava je uz Dunav i Dravu jedna od tri najdulje rijeke u Hrvatskoj. Dugačka je 940 km, a površina drenažnog bazena Save je 95.720 km². Sava nastaje spajanjem Save Dolinke (koja izvire kod Kranjske Gore) i Save Bohinjke (nastaje izljevanjem iz Bohinjskog jezera kod mjesta Ribčev Laz) u blizini Lancova u Sloveniji, a utječe u Dunav u Beogradu. Teče otprilike smjerom zapad – istok, a jednim dijelom čini riječnu granicu između Republike Hrvatske i Bosne i Hercegovine i potom između Bosne i Hercegovine i Srbije. Poznato je da je rijeka Sava jako opterećena antropogenim utjecajem na većem dijelu svog toka. Upravo otprilike na lokalitetu Drenje Brdovečko – Jesenice na Dolenjskem Sava ulazi na područje Republike Hrvatske, stoga ova lokacija predstavlja njezin ulazni profil. Stoga je ova lokacija, predložena planom uspostave postaja monitoringa sedimenata predloženog od Hrvatskih voda, od izuzetnog značaja kako bi se moglo utvrditi točno stanje rijeke Save i

njezinih sedimenata na ulazu u Republiku Hrvatsku i mogao procijeniti intenzitet antropogenog zagađenja koje dolazi iz Republike Slovenije. Hrvatske vode su ovdje predvidjele samo određivanje kadmija i olova u sedimentu, međutim budući da je riječ o ulaznom profilu, na ovom lokalitetu se svakako preporučuje određivati što veći broj teških metala, kao i organskih zagađivala.

Sava, Galdovo: Lokalitet Galdovo kod Siska predstavlja zadnju pogodnu lokaciju za uzorkovanje sedimenta prije ušća Kupe u Savu. Stoga je ovo vrlo pogodna lokacija i planom za uspostavljanje novih postaja monitoringa sedimenata Hrvatskih voda pravilno je odlučeno da se ovdje uspostavi postaja monitoringa sedimenta. Ova lokacija dati će najbolju sliku o stanju sedimenata rijeke Save prije utoka velike pritoke Kupe. Međutim, svakako je potrebno kao stalnu postaju za monitoring sedimenata zadržati i lokaciju Oborovo, na kojoj se sedimenti prate od 2010.g. Lokacija Oborovo nalazi se uzvodno od Galdova, znatno bliže Zagrebu, koji je sa svojim industrijskim i komunalnim otpadnim vodama veliki zagađivač Save. Stoga sedimenti uzorkovani kod Oborova mogu dati znatno realniju sliku o utjecaju Grada Zagreba na zagađenje rijeke Save, budući da je u rijekama poznat proces samopročišćavanja, tako da je u Galdovu za očekivati bolje stanje sedimenta nego odmah ispod Zagreba. Frančišković-Bilinski (2005; 2008b) je proveo istraživanja sedimenata na lokalitetu Strelečko, koji se nalazi nekoliko km uzvodno od Galdova. Tamo je ustanovio povišene koncentracije Zn, Pb i Hg, te još nekih teških metala. Iz ovog razloga je za očekivati da se i na lokalitetu Galdovo nalaze slične povišene koncentracije, te je stoga potrebno određivati što veći broj teških metala, ali i organskih zagađivala u sedimentu.

Sava, Jasenovac, uzvodno od utoka Une: Na ovom lokalitetu Hrvatske vode uzorkuju sediment još od 2008.g. u okviru programa preliminarnog monitoringa. Novim planom uspostavljanja postaja monitoringa Hrvatske vode su predvidjele na ovoj lokaciji samo određivanje organskog zagađivala DEHP u sedimentu. Činjenica jest da nizvodno od Lukavca Posavskog nema većih naselja, važnijih pritoka, niti industrije, tako da se ne može očekivati dodatno zagađenje nakon Zagreba i Siska. Može se samo očekivati smanjenje koncentracija većine zagađivala, uslijed prirodnih procesa samopročišćavanja. Međutim, najviše iz razloga pošto na ovom lokalitetu postoji dugi neprekinuti vremenski niz mjerenja različitih parametara u sedimentu (od 2008.), nedovoljno je određivati samo DEHP. Preporuča se svakako nastaviti određivati u sedimentu veći broj teških metala i organskih zagađivala, najmanje onih koji su se do sada određivali u programu preliminarnog monitoringa, kako bi se dobio daljnji neprekinuti vremenski niz podataka na ovom lokalitetu.

Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec: Stanje sedimenta Save na lokalitetu Lukavec Posavski kod skelskog prijelaza detaljno je opisao Frančišković-Bilinski (2005; 2008b), koji je imao postaju uzorkovanja točno na ovoj lokaciji. Ovdje su zabilježene ekstremne vrijednosti nekoliko elemenata, između ostalih fosfora, sumpora, natrija, bizmuta. Ovaj lokalitet je izuzetno pogodan za ispitivanje utjecaja Siska i njegove industrije na sedimente rijeke Save. Ovo je prvo pogodno mjesto za uzorkovanje sedimenta nizvodno od rafinerije i ostale teške industrije u Sisku. Stoga svakako treba podržati namjeru Hrvatskih voda da po novom planu na ovom lokalitetu uspostavi stalnu postaju uzorkovanja sedimenta. Također, treba istaknuti

da je na ovoj lokaciji od izuzetne važnosti određivati što veći broj parametara u sedimentu, kako toksičnih kemijskih elemenata, tako i organskih zagađivala, budući da se lokalitet nalazi pod izuzetno velikim antropogenim pritiskom uslijed uzvodnih urbanih i industrijskih centara Zagreba i Siska.

Sava, Petruševac: Na lokaciji Petruševac Hrvatske vode su novim planom uspostave postaja monitoringa sedimenata predvidjele postaju na kojoj bi se analizirali kadmij i olovo u sedimentu. Budući da je riječ o postaji nedaleko industrijske zone, te u gusto urbaniziranom području, zasigurno je moguće očekivati povećane koncentracije metala, ali i ostalih zagađivala u sedimentu. Međutim, ova lokacija nije najbolje odabrana, budući da se nalazi uzvodno od utoka kanala, kojim većina otpadnih voda Zagreba ulazi u Savu. Iz ovog razloga je Oborovo daleko pogodnija lokacija za ispitivanje utjecaja Grada Zagreba i njegove industrije na sedimente Save. Stoga se Hrvatskim vodama posebno ne preporučuje uspostavljanje postaje monitoringa sedimenata Petruševac. Eventualno se na ovoj lokaciji može uzorkovati sedimente za analizu manjeg broja parametara, čije se povišene vrijednosti mogu ovdje očekivati.

Sava, Račinovci: Mjesto Račinovci nalazi se manje od 5 km riječnog toka prije izlaska Save iz Republike Hrvatske. Ujedno, to je zadnje pogodno mjesto za uzorkovanje prije državne granice sa Srbijom. Stoga su Hrvatske vode pravilno odlučile ovaj lokalitet uvrstiti u novi plan za uspostavljanje postaja monitoringa sedimenata. Preporuča se postaju uspostaviti na kupalištu u Račinovcima, koje je jedino pogodno mjesto za pristup rijeci. Ovaj lokalitet nalazi se točno preko puta naselja Brezovo Polje u BiH. U Račinovcima su Hrvatske vode predvidjele samo analize kadmija i olova u sedimentu. Međutim, budući da se radi o izlaznom profilu Rijeke Save s područja Republike Hrvatske, na ovom lokalitetu je izuzetno važno ustanoviti točno stanje zagađenja sedimenta. Iz ovog razloga preporučuje se Hrvatskim vodama vršiti analize većeg broja teških metala, a također i većeg broja organskih zagađivala.

Sava, uzvodno od utoka Bosne: Hrvatske vode su svojim planom uspostave postaja monitoringa sedimenata predvidjele lokalitet na rijeci Savi „uzvodno od utoka Bosne“, međutim lokalitet nije pobliže definiran. Prva pogodna točka za uzorkovanje sedimenta uzvodno od utoka Bosne bila bi otprilike u ravnini željezničke stanice Slavonski Šamac, oko 3 km uzvodno od centra samog naselja Slavonski Šamac. Međutim, prvi očekivani uzvodni izvor zagađenja su Slavonski i Bosanski Brod i njihova industrija, koji se nalaze oko 50 km riječnog toka uzvodno od Slavanskog Šamca. Iz ovog razloga je za očekivati da se uslijed prirodnih procesa samopročišćavanja koncentracija zagađivala smanji na putu od Slavanskog i Bosanskog Broda do Šamca. Zato se preporučuje ovu postaju koja bi bila „uzvodno od utoka Bosne“ pomaknuti u blizinu Slavanskog Broda, nekoliko km nizvodno od tamošnjih izvora zagađenja, kao što su rafinerija nafte u Bosanskom Brodu, metalna i ostala industrija u Slavanskom Brodu, te komunalne vode oba grada. Najpogodnija lokacija bi bila kod Rušćice, koja se nalazi oko 7 km riječnog toka nizvodno od centra Slavanskog Broda. Hrvatskim vodama se negdje na tom području preporučuje odabrati pogodnu točku na kojoj se nakuplja dovoljno sedimenta za uzorkovanje. Na ovoj točki svakako treba analizirati čitav niz

teških metala, te organskih zagađivala, budući da je lokacija pod velikim antropogenim pritiskom. Ukoliko bi se uspostavila točka monitoringa sedimenta i kod Slavenskog Šamca, u tom slučaju bi bilo bolje ovu postaju pomaknuti kod graničnog mosta, koji se nalazi oko 2,5 km nizvodno od ušća Bosne, kako bi se na ovoj postaji mogao pratiti i antropogeni utjecaj rijeke Bosne na sedimente Save.

Slatinska Čađavica, nizvodno od Slatine: Čađavica je manji vodotok koji izvire na obroncima Papuka, zatim protječe kroz grad Slatinu s oko 15.000 stanovnika, a ulijeva se u rijeku Dravu oko 2,5 km nizvodno od naselja Čađavica. U Slatini se nalazi velika drvna industrija „Gaj“, a također je u gradnji nova velika tvornica celuloze i papira „Pan“, koja će uskoro započeti s radom. Hrvatske vode su planom uspostave novih postaja monitoringa sedimenta na potoku Slatinska Čađavica predvidjele postaju monitoringa, na kojoj bi se u sedimentu određivalo organsko zagađivalo fluranten (PAH). Čađavica je uzak vodotok strmih obala, vrlo nepogodan za uzorkovanje, tako da treba dobro odabrati odgovarajuću lokaciju, a preporuča se da to bude oko naselja Čađavica, što je nizvodno od Slatine. S obzirom na očekivani antropogeni pritisak iz industrije u Slatini, osim flurantena svakako bi valjalo određivati barem još neka od organskih zagađivala, te barem neke od teških metala.

Spojni kanal (vt749), Jastrebarsko-Domagović: Spojni kanal vt749 Jastrebarsko-Domagović umjetni je kanal koji prima nekoliko potoka u okolici Jastrebarskog. Nizvodno od Domagovića spaja se s rijekom Kupčinom, prolazi kroz Draganićku šumu, te se ulijeva u kanal Kupa-Kupa. Moguće je da je ovaj kanal onečišćen otpadnim vodama s područja Jastrebarskog, međutim pošto je riječ o umjetnom kanalu vrlo nepovoljne konfiguracije, vrlo je diskutabilno da li bi ga trebalo uključiti u plan monitoringa. Hrvatske vode su planom za uspostavljanje novih postaja monitoringa predvidjele uspostavljanje postaje monitoringa sedimenta na ovom kanalu nizvodno od Domagovića, neposredno pored prijelaza lokalne ceste preko autoceste A1. Na ovoj postaji predviđeno je određivanje kadmija i olova u sedimentu, te PAH-a flurantena. Ukoliko se na predloženoj ili nekoj obližnjoj lokaciji nađe mjesto s dovoljnom akumulacijom sedimenta za uzorkovanje, te ako Hrvatske vode ipak odluče uspostaviti ovu postaju, preporuka bi svakako bila određivati veći broj metala, te organskih zagađivala, osobito pesticida, budući da je riječ o poljoprivrednom kraju.

Stržen, na cesti Vrbovec – Gradec: Potok Stržen mali je potok u slivu rijeke Glogovnice. Prolazi uglavnom poljoprivrednim krajem izvan većih naselja. Hrvatske vode su predvidjele svojim planom uspostave novih postaja monitoringa sedimenta postaju na ovom potoku nedaleko ceste Vrbovec – Gradec. Na toj postaji predviđeno je samo analizirati pentabromdifenileter. Ovaj potok se posebno ne preporučuje uključiti u monitoring sedimenta, budući da nije pod većim antropogenim pritiskom. Međutim, ukoliko Hrvatske vode smatraju da je ovo pogodna lokacija za monitoring utjecaja poljoprivrede, može se podržati uzorkovanje sedimenta na ovoj lokaciji u svrhu određivanja pesticida, te eventualno još nekog od organskih zagađivala koja mogu biti prisutna kao posljedica poljoprivredne proizvodnje.

Sutla, Prišlin: Rijeka Sutla izvire na južnim obroncima Maceljske gore u Sloveniji. Dugačka je 91 km, od čega 89 km u Hrvatskoj. Površina drenažnog područja iznosi 581 km².

Kod Ključa Brdovečkog Sutla utječe u Savu. Na najvećem dijelu svog toka predstavlja granicu između Hrvatske i Slovenije. Sutla je uz Krapinu najznačajnija rijeka Hrvatskog Zagorja, te drenira njegov najzapadniji dio, kao i susjedna područja Slovenije. Lokalitet Prišlin nalazi se u gornjem toku rijeke Sutle, oko 5 km nizvodno od Huma na Sutli i tamošnje tvornice stakla „Vetropack Straža“, kao i obližnjeg Rogateca u Sloveniji. Hrvatske vode predložile su svojim planom određivanja novih postaja monitoringa sedimenata uspostavu postaje na Sutli kod Prišlina, na kojoj bi se određivalo kadmij i olovo od teških metala, te PAH fluranten od organskih zagađivala. Tvornica „Vetropack Straža“ u Sutlu, kao vodotok I kategorije, ispušta prethodno pročišćene otpadne vode iz internog kanalizacijskog sustava kroz jedan ispust, te oborinske vode kroz 5 ispusta (URL3). Mjerodavne vrijednosti fizikalno kemijskih pokazatelja su tijekom 2008. godine bile unutar raspona za I. i II. vrstu vode, a varirale su tijekom godine ovisno o vremenskim i hidrološkim prilikama. Uvidom u PP Krapinsko-zagorske županije, kartografski prikaz 3. Uvjeti korištenja, uređenja i zaštite prostora utvrđeno je da se lokacija Vetropack straža kao i područje rijeke Sutle na mjestu na kojem se u nju ispuštaju otpadne vode tvrtke ne nalaze u vodozaštitnom području. Vodopravnom dozvolom koju su dana 22. ožujka 2007. godine izdale Hrvatske vode, Vodnogospodarski odjel za vodno područje sliva Save, Uprava vodnoga gospodarstva (Klasa: UP/I-325-04/06-04/0247, Ur.br: 374-21-4-07-3) dozvoljava se ispuštanje otpadnih voda. Uz navedeno u Vodopravnoj dozvoli istaknuta je obveza redovitog uzorkovanja otpadnih voda (najmanje jednom mjesečno) te način dostave zapisnika o kontroli. Sukladno Vodopravnoj dozvoli redovno se prate sljedeći pokazatelji u vodi: temperatura, pH vrijednost, BPK5, KPKCr, UST, Ukupna ulja i masnoće, ukupni dušik i ukupni fosfor. S obzirom na postupanje tvornice prema uvjetima iz Vodopravne dozvole i s obzirom na činjenicu da tvornice stakla nisu poznate kao veliki zagađivači okoliša, neko veće zagađenje sedimenata Sutle se na ovom području ne očekuje. Međutim, na rijeci Sutli svakako treba uspostaviti barem jednu postaju monitoringa sedimenata, a s obzirom na lokaciju nizvodno od industrije lokacija Prišlin je dobro odabrana. Predlaže se vršiti monitoring sedimenta na najvažnije teške metale, te na organska zagađivala s popisa prioritetnih tvari, kako bi se utvrdilo ima li tvornica „Vetropack Straža“ utjecaja na sedimente Sutle ili ne. Druga pogodna lokacija za monitoring sedimenta na rijeci Sutli bi bila u Ključu Brdovečkome, prije ušća Sutle u Savu, a ta moguća postaja monitoringa bila bi bitna za ispitivanje utjecaja Sutle na sedimente Save.

Šumetlica, nizvodno od Nove Gradiške-autocesta: Potok Šumetlica izvire na obroncima Psunja, teče otprilike smjerom sjever-jug, protječe kroz Novu Gradišku kao najveće naselje ovog područja, te se ulijeva u Savu kod mjesta Savski Bok. Ovaj potok je otprilike paralelan s obližnjom Rešetaricom, te se nalazi na 3 – 9 km udaljenosti od nje, kako na kojem dijelu toka. U gornjem dijelu toka Šumetlica se koristi za vodoopskrbu – osim iz akumulacijskog jezera Bačica, dio vode koja se prerađuje i prosljeđuje u grad Novu Gradišku se zahvaća na slapištu vodotoka Šumetlica izgrađenom na području Strmac. Međutim, u svom donjem dijelu ovaj potok je pod velikim antropogenim pritiskom. Sve otpadne vode Nove Gradiške: sanitarne, vode industrija (između ostalog drvna industrija Nova Gradiška) i obrta završavaju u sustavu javne odvodnje. Odvodnja otpadnih i oborinskih voda je riješena

kao zajednički sustav za grad Nova Gradiška i za naselja općine Rešetari i Cernik. Veći dio je projektiran kao mješoviti sustav, a samo manji dio kao nepotpuni razdjelni sustav. Izgrađena je većina retencijskih bazena i kišnih preljeva, a uskoro će biti projektirana i potrebna oprema za iste te će sustav funkcionirati bolje. Sve to nužno je izgraditi i instalirati prije izgradnje samog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (URL4). Recipijent za otpadne vode je lateralni kanal koji se uljeva u potok Šumleticu južno od grada Nova Gradiška. Hrvatske vode su u novom planu uspostave postaja monitoringa sedimenata predvidjele postaju na potoku Šumletica nizvodno od Nove Gradiške, nedaleko autoceste. Ovo je svakako pravilna odluka, budući da se ova lokacija nalazi nizvodno od utoka lateralnog kanala koji u Šumleticu donosi otpadne vode. Lokaciju bi najbolje bilo odrediti južno od autoceste, negdje oko sela Visoka Greda. Međutim, moguće da će biti teško naći odgovarajuću lokaciju za uzorkovanje sedimenta, budući da ovaj potok ima vrlo nepovoljnu konfiguraciju – strme travnate obale, a na nekim dijelovima je korito betonirano i posve antropogeno izmijenjeno. Uz predviđene kadmij i olovo, u sedimentu se svakako preporuča određivati veći broj teških metala, te barem neka od organskih zagađivala, osobito ona s popisa prioritetnih tvari.

Trnava III, most na cesti Čakovec-GP Goričan: Trnava izvire kao mali brdski potok na području bregovitog Gornjeg Međimurja, na nadmorskoj visini od oko 300 metara. Njen smjer kretanja u gornjem toku ide od sjevera prema jugu, ali nakon nekoliko kilometara, spuštajući se u ravnicu, skreće kod naselja Macinec prema istoku, dalje nastavlja uglavnom u tom smjeru, i ne radeći meandre, protječe najvećim dijelom toka nizinskim područjem Doljnog Međimurja, kao razmjerno mirna i spora rijeka. Uklopljena je u razgranat sustav rasteretnih kanala i retencija, kao mjere zaštite od poplava ili potreba navodnjavanja. Njena je razina, pogotovo u gornjem toku, povremeno iznimno niska, osobito u vrijeme dugotrajnih ljetnih sušnih razdoblja, ali u vrijeme većih oborina može narasti do ruba riječnog korita, odnosno nasipa, pa i poplavljivati u ekstremnim slučajevima. Duljina cijele rijeke iznosi 46,9 km i najveći dio njenog toka je reguliran, a drenažno područje obuhvaća oko 250 km². Trnava nije plovna, s obzirom na nedovoljnu dubinu, kao i širinu od tek nekoliko metara na ušću. Cijelim tokom Trnava prima u svoje korito vodu iz brojnih stalnih ili povremenih (bujičnih) vodotoka, među kojima su potoci Dragoslavac, Goričica, Pleškovec, Knezovec, Hrebec, Brezje, Boščak, Murščak, Korenatica, Kopeneć, Sratka i drugi, od kojih je jedan dio reguliran, odnosno kanaliziran. Trnava prolazi redom kroz ili uz naselja Gornji Mihaljevec, Macinec, Nedelišće, Grad Čakovec, Štefanec, Mala Subotica, Palovec, Strelec, Držimurec i Turčišće, te se iz ovog razloga može očekivati veći antropogeni utjecaj. Iz ovog razloga Hrvatske vode su pravilno odlučile da uključe rijeku Trnavu u svoj novi plan uspostave postaja monitoringa sedimenata. Tim planom je predviđena uspostava postaje monitoringa sedimenta na Trnavi III, kod mosta na cesti Čakovec-Goričan, a predviđeno je da se u sedimentu određuju kadmij i olovo. Međutim, s obzirom na antropogeni pritisak u porječju Trnave, preporuča se Hrvatskim vodama na ovoj lokaciji određivati veći broj teških metala, kao i organskih zagađivala s popisa prioritetnih tvari, a osobito pesticida, budući da Trnava uglavnom prolazi krajevima s razvijenom poljoprivredom. Najpogodnije mjesto za postaju bi bilo nedaleko

mosta na cesti koja vodi od čvora Goričan na autocesti A4 prema starom graničnom prijelazu Goričan.

Trnava, iza utoka Lateralnog kanala: Budući da se prethodna lokacija Trnava III, most na cesti Čakovec-GP Goričan nalazi nizvodno od utoka lateralnog kanala, a Trnava je relativno mala rijeka, apsolutno nema potrebe za uspostavu ove dodatne postaje na Trnavi. Hrvatske vode su u planu uspostave novih postaja monitoringa sedimenata predvidjele ovu drugu postaju na Trnavi, na kojoj bi se samo određivalo olovo u sedimentu. Međutim, olovo je obuhvaćeno planom monitoringa na prethodnoj lokaciji, koja se nalazi na vrlo sličnom položaju, tako da je doista ova druga lokacija na rijeci Trnavi posve nepotrebna i ne preporuča se njeno uspostavljanje.

4.2. Preporuka za uvođenje dodatnih postaja monitoringa sedimenata, koje nisu bile planirane od Hrvatskih voda

Novе postaje monitoringa sedimenata planirane prijedlogom programa o određivanju novih postaja za monitoring sedimenata Hrvatskih voda iz listopada 2014. uglavnom su dobro planirane. Međutim, na nekim područjima državnog teritorija i nekim vodotocima svakako bi trebalo uvesti još određen broj postaja monitoringa sedimenata, koje ovim planom nisu bile obuhvaćene. Ovdje će biti iznesen prijedlog autora ove studije s detaljnim obrazloženjem za svaku od tih dodatnih postaja koje se predlažu, izuzev onih lociranih na rijeci Kupi, koje će biti obuhvaćene posebnim poglavljem. Dodatne postaje koje se predlažu su slijedeće:

Čabranka, Zamost: Iako je riječ o manjoj rijeci, duljine svega 17,5 km, Čabranka je važna pritoka Kupe u njenom gornjem toku. Na čitavom svom toku predstavlja granicu između Hrvatske i Slovenije. U najgornjem dijelu njenog toka nalazi se grad Čabar, koji s oko 4.400 stanovnika predstavlja centar ovoga dijela Gorskog Kotara. Čabar je sjedište drvne industrije, koja zajedno s komunalnim otpadnim vodama antropogeno opterećuje rijeku Čabranku. Frančišković-Bilinski (2005; 2007) je utvrdio da su u sedimentima Čabranke prisutne povećane koncentracije određenih teških metala, te organskih zagađivala, osobito mineralnih ulja. Čabranka utječe u Kupu kod Osilnice, točno na mjestu od kojega državna granica Hrvatske i Slovenije izlazi na rijeku Kupu i dalje ide nizvodno po njoj. Rijeka Kupa uzvodno od ušća Čabranke teče gotovo nenaseljenim područjem Nacionalnog parka „Risnjak“ u kojem se nalazi njezin izvor. Iz ovog razloga može se očekivati da je rijeka Kupa znatno manje opterećena antropogenim utjecajima nego Čabranka. Zato je vrlo važno rijeku Čabranku uključiti u mrežu postaja monitoringa sedimenata, budući da ona može negativno utjecati na kvalitetu vode i sedimenata rijeke Kupe. Hrvatske vode nisu na ovoj rijeci predvidjele uspostavu monitoringa sedimenta, međutim on se svakako preporučuje. Hrvatskim vodama preporučuje se uspostava postaje monitoringa sedimenta na rijeci Čabranki nizvodno od naselja Zamost, prije mosta preko Kupe na cesti Zamost-Hrvatsko. Ova postaja identična je postaji br.54 iz Frančišković-Bilinski (2005), te se budući podaci monitoringa mogu usporediti s podacima iz ovog rada. Na ovoj postaji preporuča se određivati veći broj teških metala, te organskih zagađivala, osobito onih s popisa prioriternih

tvari, kao i mineralnih ulja za koja postoje podaci da su povećanih koncentracija na ovoj postaji.

Dobra (Gornja), Puškarić Selo: U prethodnom poglavlju u odlomcima o postajama na rijeci Dobri kod Gornjeg Pokupja i Luka detaljno su opisane karakteristike rijeke Dobre i razlozi za uspostavu monitoringa na njezinom gornjem toku. Frančičković-Bilinski (2005) i Frančičković-Bilinski i sur. (2005a) su utvrdili da je gornji tok rijeke Dobre područje najzagađenije organskim zagađivalima u čitavom drenažnom području rijeke Kupe. Također su povišene koncentracije i nekih teških metala. Iz ovih razloga se Hrvatskim vodama svakako preporučuje uvođenje barem jedne postaje monitoringa sedimenta na gornjem toku rijeke Dobre. Najpogodnija lokacija za to bi bila ispod brane (umjetnog slapa) u Puškarić Selu nedaleko Ogulina. Ova lokacija predstavlja zadnje pogodno mjesto za lagan pristup rijeci Dobri prije nego što ona dođe u kanjon na putu prema Đulinom ponoru u kojemu ponire. Na ovoj lokaciji navedeni autori su utvrdili visoke koncentracije mineralnih ulja u sedimentu. Stoga se na ovoj lokaciji preporučuje uz teške metale u sedimentu pratiti koncentracije mineralnih ulja, te ostalih organskih zagađivala, osobito onih s popisa prioritetnih tvari. Monitoring na ovoj lokaciji je izuzetno bitan, budući da sva zagađenja utvrđena na ovoj lokaciji završavaju u ranjivom krškom podzemlju, te postoji mogućnost da se kroz njega probiju i do donjeg toka rijeke Dobre.

Dobra, Toplice Lešće: Toplice Lešće nalaze se na donjem toku rijeke Dobre, oko 4 km nizvodno od brane nove hidroelektrane „Lešće“. Ovdje se nalazi vodomjerna postaja na kojoj se redovito mjeri vodostaj. Preporučuje se Hrvatskim vodama da svakako uspostave postaju monitoringa sedimenta na ovoj lokaciji, budući da je izuzetno važno pratiti utjecaj hidroelektrane na čitav ekosustav rijeke Dobre, a između ostaloga i na sedimente. Lokacija kod toplica Lešće je prvo pogodno mjesto nizvodno od brane na kojemu je lagano pristupiti rijeci, a također ispod slapa, koji se nalazi između zgrade toplica i vanjskih bazena nalaze se velike nakupine sedimenta, tako da je ovdje vrlo pogodno za uzorkovanje. Na ovoj lokaciji preporuča se određivati veći broj teških metala, a također i organskih zagađivala, kako onih s popisa prioritetnih tvari, tako i mineralnih ulja i PCB-a, kako bi se utvrdilo da li HE „Lešće“ ima ili nema negativan utjecaj na okoliš.

Drava, Terezino Polje: Tijekom 2009. se uzorkovao sediment u okviru preliminarnog monitoringa kod Terezinog Polja, međutim ta postaja je odmah iza toga napuštena zbog nedostatka sedimenta. Upravo Terezino Polje predstavlja idealnu lokaciju, budući da se nalazi na otprilike pola udaljenosti između postaja Botovo i Donji Miholjac, na kojima se još od 2008. redovno provodi program preliminarnog monitoringa. Stoga se preporuča svakako ponovno uspostaviti ovu postaju, s obzirom na vrlo veliku udaljenost između Botova i Donjeg Miholjca. Bez postaje kod Terezinog Polja čitav srednji dio toka Drave u Hrvatskoj je ostao nepokriven, a rijeka ove veličine i značaja zasigurno zaslužuje postojanje barem jedne postaje na ovom potezu. Ukoliko u Terezinom Polju doista postoji problem nedostatka sedimenta – preporuča se Hrvatskim vodama potražiti podesno i lako dostupno mjesto za uzorkovanje sedimenta nekoliko kilometara uzvodno ili nizvodno od nekadašnje napuštene lokacije, a zasigurno će biti moguće pronaći mjesto na kojemu se akumulira dovoljno

sedimenta da omogući uzorkovanje za monitoring. Na ovoj postaji preporučuje se određivati veći broj teških metala i organskih zagađivala u sedimentu, a svakako treba obuhvatiti iste parametre koji se određuju kod Botova i Donjeg Miholjca, kako bi se njihovom usporedbom moglo pratiti nizvodno kretanje koncentracija rijekom Dravom.

Dubračina, Crikvenica: Dubračina je rijeka u Vinodolskoj udolini u Hrvatskom primorju. Duga je 12 km, izvire kod sela Mali Dol, na 190 m nadmorske visine. U Jadransko more ulijeva se u centru Crikvenice. Nizvodno od Triblja teče širokom dolinom (do 1,8 km), izdubljenom u mekanim laporima. Ljeti mjestimično presuši, a u rijeku se ulijeva odvodni kanal HE „Nikola Tesla“. Dubračina je površinski nastavak ponornice Ličanke (Fužinarka), koja je detaljno opisana u prethodnom poglavlju, u odlomku o lokaciji „Ličanka, staro korito, most prije farme“. Budući da je rijeka Ličanka znatno opterećena antropogenim utjecajem, a prolaskom kroz krško podzemlje obično ne dolazi do značajnijeg procesa samopročišćavanja, može se pretpostaviti da se ovaj antropogeni utjecaj iz Fužinskog područja može osjetiti i u Dubračini. Također, HE „Nikola Tesla“ bi mogla imati određen utjecaj na kvalitetu vode i sedimenta Dubračine. Pored svega ovoga, poznato je da okolno stanovništvo baca velike količine otpada izravno u korito Dubračine, a jedna od nedavnih „eko-akcija“ čišćenja opisana je u članku (URL6) pod naslovom: „...Prikupljeno pet tona otpada, Dubračina kao veliki deponij“. Budući da Dubračina utječe u more u samom centru Crikvenice, koja je veliko turističko središte, te u blizini nekih od tamošnjih plaža, ona bi ukoliko donosi određena onečišćenja mogla negativno utjecati na kvalitetu mora na tim plažama. Iz ovog razloga je izuzetno bitno pratiti stanje sedimenata rijeke Dubračine, te se preporučuje Hrvatskim vodama da svakako uspostave postaju monitoringa sedimenta na ovoj rijeci negdje na području grada Crikvenice, nedaleko od ušća. Na ovoj postaji u sedimentu se preporučuje određivati veći broj teških metala, te organskih zagađivala, a svakako treba obuhvatiti iste parametre kao na rijeci Ličanki, kako bi se moglo usporediti stanje u ova dva vodotoka, koja zapravo predstavljaju jednu rijeku ponornicu.

Glina, Slana: Rijeka Glina izvire na prostoru općine Slunj te teče prema sjeveroistoku kroz Topusko i grad Glinu gdje se nakon dvadesetak kilometara sjeverno od grada Gline ulijeva u rijeku Kupu, a dugačka je 100 km od izvora do ušća. Glina teče kroz Hrvatsku, a jednim dijelom toka čini granicu Hrvatske i BiH. Najznačajnije pritoke rijeke Gline su Kladašnica i Glinica, koje dolaze s područja BiH, te Maja s područja Hrvatske. Rijeka Glina najviše je antropogeno opterećena iz susjedne Bosne i Hercegovine, osobito iz gusto naseljenog i industrijski razvijenog Velikokladiškog područja. Također i rijeka Glinica iz BiH u rijeku Glinu donosi određena onečišćenja, kao npr. visoke koncentracije mangana (Frančšković-Bilinski, 2005). Od naselja u Hrvatskoj kroz koje prolazi rijeka Glina najveće je grad Glina, u kojemu se nalazi nešto drvne i prehrambene industrije. S obzirom na prisutni antropogeni pritisak, osobito onaj iz susjedne BiH, za očekivati je da bi rijeka Glina i njezini sedimenti mogli biti bar donekle onečišćeni i tako kao pritoka negativno utjecati na stanje rijeke Kupe. Iz ovog razloga svakako se preporučuje Hrvatskim vodama uspostava barem jedne postaje uzorkovanja sedimenta na rijeci Glini. Najpogodnija lokacija za to bi bila nedaleko mjesta Slana, prije ušća Gline u Kupu, kako bi se sagledalo stanje sedimenata

neposredno prije utoka Gline u Kupu. Preporuča se određivanje većeg broja teških metala, a također i organskih zagađivala, između kojih se preporuča i određivanje PCB-a, s obzirom da je ovo područje bilo pod utjecajem intenzivnih ratnih aktivnosti.

Kupica, Brod na Kupu: Rijeka Kupica je vrlo kratka, duljine je svega nešto više od 3 km. Međutim, bogata je vodom i stoga predstavlja vrlo bitnu pritoku Kupe u gornjem dijelu toka. Također, Kupica je pod izuzetno velikim antropogenim opterećenjem, budući da drenira vrlo veliko područje Gorskog Kotara. Situacija antropogenog onečišćenja Kupice i njenog izvora, koji se koristi za vodoopskrbu Delnica i Mrkoplja, detaljno je opisana u Prostornom planu uređenja općine Mrkopalj (URL7). U ovom dokumentu se navodi da je stanje u opisanom slivu Kupice vrlo loše. Na utvrđenim glavnim smjerovima dreniranja smještena su brojna naselja, potpuno neuređene odvodnje, što uglavnom uzrokuje takvo stanje, a među njima i Mrkopalj daje svoj prilog onečišćenju izvorišta. Općenito se može reći da je izvor Kupice vrlo ugrožen u svim hidrološkim uvjetima i da više nije dovoljno načiniti program zaštite, već što hitnije ući u projekte sanacije postojećeg stanja. Izvor Kupice je stalan krški izvor zahvaćen za vodoopskrbni sustav Delnice - Mrkopalj. Izvor je formiran u dubokom kanjonu desne pritoke rijeke Kupe kod Male Lešnice. Sliv izvora je vrlo velik i prostire se izvan karbonatnog masiva Kupjačkog vrha. U slivnom području ovog izvora nalaze se naselja: Delnice, Dedin, Zalesina, Lučice, Marija Trošt, Lokve, Kupjak i Ravna Gora, te magistralna cesta Rijeka - Zagreb. Sva ta mjesta imaju neuređenu odvodnju otpadnih voda. Veliki problem su i neuređena odlagališta smeća. Varijacije koncentracija organskih tvari, dušikovih i fosfornih spojeva te bakteriološka slika ukazuju na veliki utjecaj otpadnih voda naselja na kakvoću vode ovog izvora, a onečišćenja su posebno velika za jačih kiša. Također, pored svega navedenog, Frančišković-Bilinski (2006) otkrio je „barijevu anomaliju“, tj. izuzetno visoke koncentracije barija ($>5.000 \mu\text{g g}^{-1}$) u sedimentima rijeke Kupice, koje su ovdje dospjele podzemnim putem iz zatvorenog rudnika barita u Lokvama. Ovo onečišćenje sedimenata se proširilo nizvodno i rijekom Kupom u duljini većoj od stotinu km. Iz svih ovih navedenih razloga, Hrvatskim vodama se preporučuje da svakako i rijeku Kupicu uključe u mrežu postaja monitoringa riječnih sedimenata, a najpogodnija lokacija bi bila u Brodu na Kupu prije ušća Kupice u Kupu. Na ovoj postaji preporučuje se određivati u sedimentu veći broj teških metala i organskih zagađivala, a svakako bi trebalo određivati i barij. Ba inače nije uobičajen parametar kod monitoringa, međutim zbog specifične situacije na ovoj lokaciji, prouzročene kontaminacijom iz napuštenog rudnika, svakako se preporučuje njegovo praćenje u sedimentima. Detaljnije o tome će biti napisano u posebnom poglavlju o prijedlogu monitoringa sedimenata rijeke Kupe.

Mrežnica, Mala Švarča: Mrežnica je rijeka u slivu Kupe, lijevi pritok rijeke Korane, duljine je 64 km, a karakterizira ju vrlo usko porječje površine svega 64 km². Izvire nedaleko Slunja, a ulijeva se u Koranu kod Karlovca svega nekoliko kilometara prije njenog utoka u Kupu. Rijeka Mrežnica tipična je krška rijeka, te kao i druge krške rijeke vrlo je osjetljiva na antropogeni utjecaj, osobito imajući u vidu činjenicu da se na njoj nalaze 93 sedrene barijere. Zbog svoje izuzetne atraktivnosti, te čiste vode u svom gornjem toku, rijeka Mrežnica ima izuzetno velik turistički potencijal. Međutim, situacija se mijenja na području grada Duga

Resa, gdje rijeka Mrežnica na žalost zbiva znatnije antropogeno onečišćena. Osim komunalnih voda, Mrežnicu su kontaminirali produkti nastali gorenjem ugljena u Pamučnoj industriji Duga Resa tijekom 110 godina (1884-1994), koji su ispušteni direktno u rijeku Mrežnicu, odakle su se proširili nizvodno na rijeku Koranu, te Kupu, na oko 50 km duljine ovih rijeka nizvodno od izvora zagađenja. Frančišković-Bilinski (2008a) je utvrdio da je na području nizvodno od Duge Rese uslijed zagađenja ugljenom šljakom i pepelom prisutan značajan broj anomalija pojedinih elemenata u sedimentima, između ostaloga žive, kroma, željeza, nikla, bakra i uranija. Kao najpogodnija lokacija za praćenje ovih onečišćenja pokazalo se kupalište Mala Švarča, nedaleko tamošnje industrijske zone. Stoga se svakako preporuča Hrvatskim vodama uspostaviti postaju monitoringa sedimenta na lokalitetu Mala Švarča. Preporuča se određivati veći broj teških metala i organskih zagađivala. Iako uranij inače nije uobičajen za određivanje u rutinskom monitoringu, na ovom lokalitetu bi ga bilo poželjno određivati, budući da su na ovom lokalitetu uslijed kontaminacije produktima gorenja ugljena znatno povišene njegove koncentracije. Na ovom lokalitetu zabilježene su najveće koncentracije uranija u čitavom drenažnom području rijeke Kupe.

Mura, Podturen: Rijeka Mura, ukupne duljine 493 km i površine drenažnog područja 13.800 km², najsjevernija je hrvatska rijeka, ujedno i sjeverna prirodna granica Međimurja prema Sloveniji i Mađarskoj. Mura izvire u Visokim Turama u Austriji, a prije ulaska u Hrvatsku teče kroz Austriju i Sloveniju. Na dijelu granice Hrvatske i Mađarske pogranična je rijeka. Najveći je pritok rijeke Drave, a u nju utječe s lijeve strane između Donje Dubrave u Međimurju i Legrada u Podravini, na lokaciji Veliki Pažut koja je zaštićena kao posebni zoološki rezervat. Prije ušća u Dravu u nju se ulijeva međimurska rijeka Trnava. Mura se obično nekako „zapostavlja“ kada se govori o hrvatskim rijekama, međutim sama činjenica da je ona često uzrok poplava, te da je u dijelu svojega toka kroz Hrvatsku široka čak 150-250 metara, govori o tome da je riječ o velikoj rijeci koja znatno utječe na okolni prostor. Također, Mura je jedna od posljednjih značajno očuvanih nizinskih rijeka i to posebno u svojem donjem toku, jer je u Austriji pregrađena brojnim hidroelektranama. Stoga se sve više uviđa i turistička važnost i potencijal rijeke Mure, te je tijekom 2006. godine osnovana Javna ustanova za upravljanje zaštićenim krajolikom rijeke Mure, koja se bavi prirodnim vrijednostima Mure, te proširuje značaj te rijeke u javnosti i izvan Međimurja. Iz svih ovih razloga, iako ona kroz Hrvatsku teče samo jednim malim dijelom svojega toka, Muri bi svakako valjalo uključiti u mrežu postaja monitoringa sedimenata koju uspostavljaju Hrvatske vode. S obzirom da Mura teče svega 67 km svog toka kroz Hrvatsku i to na samom njezinom rubu, a i da na tom području nema većih urbanih ni industrijskih centara, dovoljno je na Muri uspostaviti jednu postaju monitoringa sedimenta. Hrvatskim vodama se kao najpovoljnija lokacija preporuča Podturen iz više razloga. Prvo zato jer se nalazi na otprilike polovici duljine toka Mure kroz Hrvatsku, a drugo zato jer je povoljan pristup rijeci, te su nedaleko Podturena prisutni brojni sprudovi, na kojima se akumulira sediment, što ovu lokaciju čini pogodnom za uspostavljanje postaje monitoringa. Kako bi se utvrdilo točno stanje sedimenata rijeke Mure, te njihov eventualni utjecaj na rijeku Dravu, poželjno je

određivati veći broj teških metala, te organskih zagađivala, osobito onih s popisa prioritetnih tvari.

Una, Hrvatska Dubica: Rijeka Una izvire u Hrvatskoj, u ličkom dijelu Zadarske županije, a najvećim dijelom prolazi kroz sjeverozapadni dio Bosne i Hercegovine. Dugačka je 213 km, a u blizini mjesta Jasenovca se ulijeva u rijeku Savu. U gornjem dijelu svojega toka tipična je planinska rijeka, dok u donjem dijelu toka postaje nizinska rijeka. U gornjem i srednjem dijelu toka poznata je po impresivnim sedrenim barijerama, od kojih je najimpresivniji Štrbački Buk, niz od nekoliko vodopada, među kojima je najveći visok 24 m. Kako bi se očuvala izvorna ljepota, bogatstvo bioraznolikosti te kulturno-povijesnog nasljeđa, gornji tok rijeke Une je u Bosni i Hercegovini 2008. godine proglašen nacionalnim parkom. Zbog svoje iznimne ljepote, una je postala turističko odredište i to osobito ljubitelja raftinga. Dolaskom do Bihaća, koji je centar cijele regije u zapadnom dijelu Bosne, Una postaje znatnije antropogeno opterećena komunalnim i industrijskim vodama. Iz ovog razloga svakako bi i Unu trebalo uključiti u mrežu postaja monitoringa sedimenata. Hrvatskim vodama se preporuča uspostaviti postaju monitoringa sedimenta u Hrvatskoj Dubici, koja se nalazi kojih 15-stak kilometara prije ušća Une u Savu, kako bi se moglo pratiti njezin utjecaj na sedimente rijeke Save. Na ovoj postaji preporuča se određivati veći broj teških metala, te organskih zagađivala, osobito onih s popisa prioritetnih tvari.

4.3. Zaključne napomene oko prijedloga Hrvatskih voda za određivanje novih reprezentativnih mjernih postaja za monitoring sedimenata

Na GIS-karti u elektronskim materijalima u prilogu prikazane su sve postaje monitoringa sedimenata u Hrvatskoj, uključivši postaje obuhvaćene programom preliminarnog monitoringa 2008-2014, postaje koje su novim planom uspostavljanja postaja monitoringa predvidjele Hrvatske vode, te dodatne postaje koje se predlažu ovim elaboratom. Na karti su različitim bojama (simbolima) postaje podijeljene u slijedeće grupe:

1. Postaje dosadašnjeg monitoringa sedimenata, čije se daljnje djelovanje preporučuje
2. Postaje dosadašnjeg monitoringa sedimenata koje su napuštene ili se njihovo daljnje djelovanje ne preporučuje
3. Prijedlog novih reprezentativnih mjernih postaja čije se uspostavljanje posve preporučuje
4. Prijedlog novih reprezentativnih mjernih postaja čije se uspostavljanje uvjetno preporučuje
5. Prijedlog novih reprezentativnih mjernih postaja čije se uspostavljanje ne preporučuje
6. Prijedlog dodatnih postaja monitoringa sedimenata, predloženih ovim elaboratom
7. Prijedlog postaja u okviru programa monitoringa za rijeku Kupu

U Tablici 2, koja slijedi, nalazi se detaljni pregled svih predloženih postaja uzorkovanja s njihovim preciznim koordinatama, nadmorskom visinom, te tipu kategorije u koji pripadaju (1-6). Podaci o postajama iz kategorije 7, tj. postaja u okviru programa monitoringa za rijeku Kupu nalaze se u Tablici 3 u poglavlju 7.

Tablica 2. Postaje uzorkovanja u okviru dosadašnjeg, te novo-predloženog monitoringa sedimenata Hrvatskih voda

Vodotok	Lokalitet	Koordinate	m. n.m.	Tip postaje (1-6)
Krka	Nizvod. od Skrad.Buka	43°48'21,04"N 15°57'47,20"E	3	2
Cetina	Čikotina lađa	43°31'58,22"N 16°44'41,90"E	258	2
Drava	Terezino Polje	45°56'39,41"N 17°27'46,19"E	101	2, 6
Sava	Martinska Ves	45°35'12,14"N 16°22'17,42"E	94	2
Česma	Obedišće	45°37'35,03"N 16°33'29,54"E	97	1
Sava	Jasenovac	45°15'59,99"N 16°54'26,62"E	93	1
Sava	Oborovo	45°41'10,60"N 16°14'52,60"E	97	1
Sava	Županja	45°02'21,73"N 18°42'12,67"E	77	1
Dunav	Gran. profil Batina	45°54'26,21"N 18°48'46,25"E	84	1
Dunav	Ilok	45°13'49,65"N 19°23'28,04"E	74	1
Drava	Botovo	46°14'34,99"N 16°56'20,69"E	124	1
Drava	Donji Miholjac	45°46'57,06"N 18°12'03,83"E	86	1
Mirna	Kamenita vrata	45°23'32,16"N 13°53'50,71"E	27	1
Raša	Ušće, most Mutvica	45°03'34,50"N 14°02'34,55"E	0	1
Kupa	Bubnjarci	45°38'45,05"N 15°21'28,53"E	136	1
Kupa	Sisak	45°29'01,49"N 16°22'09,10"E	99	1
Korana	Gaza	45°29'22,53"N 15°33'50,90"E	108	1
Krapina	Zaprešić	45°50'04,46"N 15°49'21,86"E	128	1
Zrmanja	Obrovac	44°11'57,80"N 15°41'07,76"E	10	1
Krka- Visov.jez.	Visovac	43°51'45,00"N 15°58'45,73"E	44	1
Jadro	Izvorište	43°32'34,87"N 16°31'18,99"E	64	1
Cetina	Radmano-ve mlinice	43°26'22,97"N 16°45'01,30"E	10	1
Norin	Izvorište Prud	43°05'41,86"N	3	1

		17°37'11,25"E		
Neretva	Metković	43°03'15,18"N 17°39'05,11"E	4	1
Neretva	Rogotin (ušće)	43°01'36,12"N 17°27'37,30"E	0	1
Bednja	Mali Bukovec	46°17'26,92"N 16°44'15,95"E	140	3
Bjelovacka	Cesta Veliko-Malo Korenovo	45°51'17,48"N 16°49'00,61"E	112	3
Boljunčica	Boljun	45°17'19,24"N 14°07'06,68"E	101	4
Bosut	Nizvodno od Vinkovaca	45°15'16,83"N 18°48'57,86"E	80	3
Dobra	Gornje Pokupje	45°33'09,33"N 15°31'11,78"E	116	3
Dobra	Luke	45°21'27,51"N 15°06'21,09"E	359	3
Draga Čavrića	Bare kod Benkovca	44°00'49,95"N 15°36'47,56"E	156	5
Drava	Belišće	45°40'55,77"N 18°26'01,95"E	83	4
Drava	Prije utoka u Dunav	45°32'41,76"N 18°54'50,27"E	81	3
Glogovnica	Koritna	45°51'54,49"N 16°29'05,58"E	105	3
Ilova	Nizvodno od utoka Kutinice	45°26'33,59"N 16°45'28,38"E	93	3
Javorica	Slatina	45°40'58,58"N 17°40'30,30"E	149	3
Jezero Bajer	Na sredini brane	45°18'22,56"N 14°42'48,66"E	720	3
Jezero Lepenica	Pored brane	45°19'14,29"N 14°42'11,35"E	726	3
Kanal Dren	Uzvodno od Vinkovaca	45°17'30,87"N 18°43'37,28"E	79	5
Krapina	Bedekovčina	46°02'13,86"N 15°59'41,77"E	146	3
Križ	Novoselec	45°36'33,71"N 16°29'52,03"E	97	3
Kruščica	Kruščica	44°41'24,44"N 15°16'10,54"E	562	3
Kupa	Ozalj	45°36'52,48"N 15°28'47,36"E	116	3
Kupa	Vodostaj	45°30'03,09"N 15°34'36,23"E	105	3
Kutinica	Prije utoka u Ilovu	45°28'06,37"N 16°45'29,34"E	100	3
Kutjevačka rijeka	Knežci	45°20'19,85"N 17°54'01,51"E	126	5
Lat. kanal Deanovac	Cesta Ivanić Grad – Crna Humka	45°40'14,29"N 16°25'30,01"E	96	3

Lateralni kanal	Cesta Čakovec - Mihovljan	46°23'52,98"N 16°26'58,55"E	162	5
Ličanka, st. korito	Most prije farme	45°17'39,15"N 14°43'28,23"E	706	3
Lonja	Nizvodno od Ivanić Grada	45°41'28,61"N 16°23'48,52"E	99	3
Matica	Rastok, izvor Banja	43°13'05,72"N 17°22'27,73"E	60	3
Orašnica	Knin	44°01'54,62"N 16°12'01,14"E	218	3
Oreščak	Cesta Sveti Ivan Zelina - Hrašće	45°58'35,40"N 16°16'13,41"E	126	4
Orljava	Kuzmica	45°19'51,82"N 17°45'21,11"E	127	3
Pakra	Jagma	45°25'09,56"N 17°06'25,72"E	133	3
Potok Črnc V	Uz autocestu	45°45'31,26"N 16°15'19,84"E	99	3
Potok Starča	Stupnik	45°45'50,08"N 15°52'10,25"E	119	3
Potok Vranić	Turopolje	45°39'11,16"N 16°10'44,18"E	105	4
Rešetarica	Vrbje	45°11'16,57"N 17°26'02,89"E	92	3
Sava	Drenje – Jesenice	45°51'41,33"N 15°41'32,23"E	129	3
Sava	Galdovo	45°28'47,65"N 16°23'04,21"E	95	3
Sava	Lukavec Posavski	45°24'04,78"N 16°32'25,54"E	94	3
Sava	Petruševac	45°46'05,44"N 16°03'57,58"E	104	4
Sava	Račinovci	44°51'04,90"N 18°57'35,62"E	78	3
Sava	Šamac, uzvodno od ušća Bosne	45°04'22,95"N 18°27'55,58"E	80	4
Slatinska Čađavica	Nizvodno od Slatine, u mjestu Čađavica	45°44'46,81"N 17°51'51,92"E	98	3
Spojni kan.(vt749)	Domagović	45°37'35,76"N 15°39'11,28"E	112	4
Stržen	Na cesti Vrbovec - Gradec	45°53'36,72"N 16°27'22,73"E	109	4
Sutla	Prišlin	46°12'47,35"N 15°38'43,99"E	207	3
Šumetlica	Visoka Greda, nizv. od Nove Gradiške	45°12'46,30"N 17°20'05,60"E	94	3
Trnava III	Cesta Čakovec – G.P. Goričan	46°24'34,06"N 16°41'11,07"E	140	3
Trnava	Iza utoka lateralnog kanala	46°24'47,47"N 16°38'50,08"E	143	5
Čabranka	Zamost, prije mosta preko	45°31'32,39"N	290	6

	Kupe prema Hrvatskom	14°41'57,62"E		
Dobra (Gornja)	Puškarici Selo	45°16'07,08"N 15°11'55,97"E	323	6
Dobra (Donja)	Toplice Lešće	45°22'33,60"N 15°21'17,27"E	145	6
Dubračina	Crikvenica	45°10'30,28"N 14°41'40,05"E	5	6
Glina	Slana, prije ušća u Kupu	45°26'04,84"N 16°07'22,92"E	100	6
Kupica	Brod na Kupu	45°27'50,44"N 14°51'24,09"E	224	6
Mrežnica	Mala Švarča	45°27'43,18"N 15°31'37,92"E	115	6
Mura	Podturen	46°28'18,64"N 16°33'08,46"E	149	6
Una	Hrvatska Dubica	45°11'07,06"N 16°48'39,16"E	95	6

Ovih 70-tak postaja, čije se uspostavljanje ovim elaboratom podržava odnosno predlaže, u ovom su trenutku posve dovoljne za čitavo područje Republike Hrvatske. Prilično su ravnomjerno raspoređene u svim područjima Hrvatske, a također su obuhvaćeni svi važniji vodotoci. Od manjih vodotokova, odnosno umjetnih kanala, su obuhvaćeni oni za koje se pretpostavlja da su pod većim antropogenim utjecajem, te se na njima uglavnom nalazi po jedna postaja uzorkovanja sedimenta na mjestu na kojem se očekuje najveća prisutnost zagađivala. Na velikim i dugačkim rijekama nalazi se više postaja, koje su raspoređene tako da bi se obuhvatilo najvažnije dijelove toka pojedine rijeke i sagledalo sva moguća onečišćenja. Detaljnije o izboru parametara za određivanje u sedimentima, kao i o učestalosti uzorkovanja na pojedinim lokacijama biti će raspravljeno u poglavljima koja slijede. Također, rijeka Kupa biti će obuhvaćena posebnim poglavljem, te će na njoj biti predloženo uspostavljanje dodatnih postaja monitoringa sedimenta za posebni program, u kojemu bi se određivao veći broj parametara.

5. IZBOR PRIORITETNIH ILI SPECIFIČNIH TVARI ZA MONITORING U SEDIMENTIMA NA NOVIM POSTAJAMA

5.1. Izbor toksičnih kemijskih elemenata za monitoring u sedimentima

U poglavlju 3.3. analizran je dosadašnji izbor parametara, koji su Hrvatske vode do sada određivale u sedimentima, a ovakav izbor parametara je u skladu s Prilogom 5 iz Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 73/13) i većina analiziranih parametara nalazi se na popisu prioritetnih tvari definiranih ovom Uredbom. Iako se od svih metala jedino Cd, Ni, Pb i Hg nalaze na popisu prioritetnih tvari, a od njih su Cd i Hg i njihovi spojevi utvrđeni i kao prioritetna opasna tvar, izuzetno je dobro da Hrvatske vode već sada na nekim postajama

analiziraju veći broj elemenata u sedimentima: bakar, cink, kadmij, krom, nikal, olovo, živa, mangan i željezo.

Kako je već u pogavlju 3.3. spomenuto, za slijedeće kemijske elemente postoji bar u nekim zemljama svijeta neka legislativa „kvalitete sedimenata“ (koncentracije iznad kojih bi neki element odosno neko zagađivalo u sedimentu predstavljalo opasnost): antimon (Sb), arsen (As), barij (Ba), kadmij (Cd), krom (Cr), kobalt (Co), bakar (Cu), željezo (Fe), olovo (Pb), mangan (Mn), živa (Hg), molibden (Mo), nikal (Ni), fosfor (P), selen (Se), srebro (Ag), cink (Zn). Iako se neki od ovih elemenata ne nalaze na popisu „prioritetnih tvari“, svi oni mogu biti izuzetno toksični, te bi ih iz ovih razloga svakako valjalo obuhvatiti programom monitoringa. Tim više, što Glavni vodnogospodarski laboratorij Hrvatskih voda raspolaže ICP-MS instrumentom, koji bez dodatnih troškova može istovremeno odrediti koncentracije svih navedenih elemenata u sedimentu, te bi stoga bilo šteta ne prikazati i ove elemente u godišnjim izvještajima Hrvatskih voda. Ovdje će ukratko biti opisan svaki od navedenih elemenata, te njihova štetna djelovanja:

Antimon (Sb): Antimon je polu-metal, koji može postojati u dva oblika: metalni oblik, koji je svjetao, srebrnast i tvrd, te ne-metalni oblik koji je sivi prah. Sb je slab vodič topline i elektriciteta, stabilan je u suhim uvjetima, širi se s hlađenjem. Uglavnom se dobiva iz ruda stibnit (Sb_2S_3) i valentinit (Sb_2O_3), a poznat je još iz antičkih vremena. Vro čist antimon se upotrebljava za proizvodnju određenih tipova poluvodiča, kao što su diode i infracrveni detektori. Antimon se koristi i u leguri s olovom, kako bi se produžila njegova trajnost. Njegovi spojevi također se koriste u izradi vatrootpornih materijala, boja, keramičkog posuđa i stakla. Može ga se pronaći u tlu, vodi i zraku u malim količinama, a kroz podzemnu vodu antimon može prijeći velike udaljenosti, te ući u površinsku vodu. Iako je antimon najštetniji kroz udisanje prašine koja ga sadrži, postoje znatni toksični efekti i uslijed pijenja vode i jedenja hrane koje ga sadrže, a također je štetan kontakt kože s tлом, vodom i drugim tvarima koje ga sadrže. Što izloženost antimonu duže traje, javlja se više ozbiljnih zdravstvenih efekata, kao plućne bolesti, srčani problemi, diareja, povraćanje i čirovi želuca. Njegova kancerogenost još nije dokazana. Testovi na životinjama su pokazali da relativno visoke koncentracije antimona mogu ubiti životinje, te da se kod životinja javljaju oštećenja pluća, srca, jetre i bubrega. Jedini dostupni kriterij kvalitete sedimenata s obzirom na antimon je američki USA federalni propis o odlaganju jaružanih sedimenata, prema kojemu je granica za njihovo odlaganje $500 \mu\text{g g}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Arsen (As): Arsen je metaloid, koji može egzistirati u više različitih alotropskih modifikacija, od kojih jedino sivi oblik ima važnu upotrebu u industriji. Arsen dolazi u više minerala, obično u sprezi sa sumporom i metalima, te kao čisti element u formi kristala. Glavna upotreba metalnog arsena je za učvršćivanje legura bakra i olova, npr. u automobilskim akumulatorima. Također se koristi u izradi poluvodiča. Arsen i njegovi spojevi, posebno trioksid, se koriste u proizvodnji pesticida, tretiranih drvnih produkata, herbicida i insekticida. Izuzetno je otrovan za sav višestanični život, izuzev nekoliko vrsta bakterija, koje ga mogu koristiti kao metabolite. Poseban problem predstavlja kontaminacija podzemnih voda arsenom, koja pogađa milijune ljudi u svijetu. To nije samo slučaj zbog

antropogenog zagađenja, već često i zbog prirodno povećanih koncentracija arsena u dubljim slojevima podzemne vode, a najveći problem s time ima Bangladeš, te dijelovi Indije oko delte Gangesa. U Hrvatskoj je sličan problem, samo u znatno manjoj mjeri, prisutan u dijelovima istočne Slavonije. Izloženost arsenu uzrokuje različite zdravstvene efekte, kao što su iritacija probavnog sustava, smanjena proizvodnja crvenih i bijelih krvnih stanica, kožne promijene i iritacija pluća. Pretpostavlja se i da veće količine arsena imaju kancerogeni učinak, posebice na razvoj raka kože, pluća, jetre i limfnog sustava. Može uzrokovati i srčane smetnje, oštećenje mozga, te oštećenje DNA. Letalna doza arsenovog oksida je 100 mg. Prema dostupnoj legislativi države Ontario, Kanada, najniži toksični efekti arsena u sedimentima počinju kod koncentracija iznad $6 \mu\text{g g}^{-1}$, dok značajni toksični efekti nastaju kod koncentracija iznad $33 \mu\text{g g}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Barij (Ba): Barij je srebrno-bijeli metal, koji se može pronaći u okolišu gdje prirodno postoji. Obično dolazi zajedno sa sumporom, ugljikom ili kisikom. Vrlo je lagan i njegova gustoća je polovica one od željeza. Barij oksidira na zraku, reagira intenzivno s vodom i formira hidroksid, oslobađajući vodik. Reagira s gotovo svim nemetalima, često formirajući otrovne spojeve. Barij se često koristi u barijsko-niklenim legurama za izradu elektroda i u vakuumskim cijevima kao sredstvo za sušenje i uklanjanje kisika. Svoju primjenu ima i u fluorescentnim žaruljama, te osobito u naftnoj i plinskoj industriji kao mulj za podmazivanje bušilica. Koristi se i u industriji boje, cigle i stakla. Barij je vrlo zastupljen u zemljinoj kori, te je 14. najzastupljeniji element. Zbog svoje široke primjene, koncentracije barija su antropogeno povećane na mnogim lokacijama. Barij ulazi u okoliš tijekom rudarskih aktivnosti, rafinerijske proizvodnje, te tijekom proizvodnje barijevih spojeva. Veliki slučaj onečišćenja riječnih sedimenata barijem u Hrvatskoj detaljno je istražio Frančišković-Bilinski (2006). Količina barija koji se pronalazi u hrani i vodi obično nije zabrinjavajuće visoka da bi postala zdravstveni problem. Ljudi koji su najviše izloženi negativnim zdravstvenim utjecajima barija su obično oni koji rade u industriji povezanoj s barijem. Najveći rizici su uzrokovani udisanjem zraka, koji sadrži čestice barijevog sulfata ili barijevog karbonata. Međutim, poznati su problemi vezani uz mjesta na kojima su odlagane veće količine barija. Osobe koje žive blizu ovakvih odlagališta obično su izložene opasnim koncentracijama. Izloženost je višestruka – udisanje prašine, jedenje biljaka uzgojenih na zagađenom tlu, ili pijeње vode koja je zagađena barijem, a moguć je i kontakt preko kože. Ovakvu situaciju nalazimo u Hrvatskoj u Gorskom Kotaru, na području nekadašnjeg rudnika barita u Homeru kod Lokava. Čitavo ovo područje onečišćeno je nepažljivim odlaganjem šljake iz rudnika, a problem su detaljno istražili Frančišković-Bilinski i sur. (2007b). Ova studija je pokazala da oko 18% ukupnog stanovništva Lokava pati od ozbiljnih medicinskih problema, a prevladavaju bolesti cirkulacijskog sustava, endokrine, nutritivne i metaboličke bolesti, te neoplazme i bolesti dišnog sustava. Zasigurno se znatan dio ovih bolesti može pripisati utjecaju nepažljivo odložene šljake iz rudnika barita. Zdravstveni efekti barija ovise najviše o topljivosti barijevih spojeva u vodi, a oni spojevi koji se otapaju u vodi su najopasniji za zdravlje. Unos velikih količina topljivog oblika barija može uzrokovati paralizu, u nekim slučajevima i smrt. Manje količine mogu uzrokovati teškoće s disanjem, povišen krvni tlak, promjene srčanog ritma,

iritaciju želuca, slabost mišića, promjene u živčanom sustavu, oticanje mozga i jetre, oštećenje bubrega i srca. Nije sigurno dokazano kancerogeno djelovanje barija. Barijevi se spojevi mogu proširiti na velike udaljenosti, a upravo ta situacija se desila u slivu Kupe, gdje se barij proširio preko 150 km nizvodno. Barij se može akumulirati u ribama i ostalim vodenim organizmima. Ipak, zbog činjenice da barij obično formira netopljive soli, obično predstavlja manji rizik. Prema USA federalnim kriterijima, sedimenti s koncentracijom barija od 20 – 60 $\mu\text{g g}^{-1}$ predstavljaju umjereno zagađene sedimente, dok su sedimenti s koncentracijama od preko 60 $\mu\text{g g}^{-1}$ jako zagađeni (Frančišković-Bilinski, 2005).

Kadmij (Cd): Kadmij je sjajni, bijelo-srebrni, rastezljiv metal, koji je lako oblikovati. Toliko je mekan da ga se može rezati nožem, a gubi boju na zraku. Topljiv je u kiselinama, ali ne u lužinama, sličan je cinku, ali formira znatno kompleksnije spojeve. Kadmij se najviše koristi u izradi Ni-Cd baterija, a ponešto i u proizvodnji pigmenata, premaza i oplata, kao i stabilizator za plastiku. Ima svojstvo da apsorbira neutrone, tako da se koristi i kao barijera u kontroli nuklearne fisije. U prirodi kadmij dolazi uvijek u asocijaciji sa cinkom, te ga se dovoljno dobiva kao nus-produkt u proizvodnji cinka. Može ga se naći i u pesticidima. U ljudski organizam najviše ga se unosi kroz hranu, a osobito su bogati kadmijem jetra, gljive, školjke, dagnje, kakao u prahu i sušene alge. Pušenje također predstavlja veliki unos kadmija u organizam, a duhanski dim ga izravno dovodi u pluća, odakle ga krv transportira kroz ostatak organizma. Znatno su izloženi i ljudi koji žive u blizini opasnih odlagališta otpada, te tvornica koje otpuštaju kadmij u zrak, a osobito je štetna metalna industrija. Kadmij osobito oštećuje bubrege, a ostali štetni efekti su: dijareja, bolovi u želucu i povraćanje, lomovi kostiju, oštećenja reproduktivnog sustava i neplodnost, oštećenja živčanog sustava, oštećenja imunog sustava, psihički poremećaji, moguće oštećenje DNA i razvoj raka. Jedan od glavnih izvora kadmija u okolišu je proizvodnja umjetnih fosfatnih gnojiva i njihova primjena. Kadmij se jako absorbira na organsku tvar u tlima, a osobito je opasna njegova koncentracija u tlu, odakle dolazi u biljke, te tako ulazi u hranidbeni lanac. U vodenim ekosustavima kadmij se može akumulirati u školjkama, rakovima i ribama. Prema legislativi saveznih država Ontario i British Columbia, Kanada, prag za minimalne toksične efekte kadmija u sedimentu je svega 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$, dok prema legislativi savezne države British Columbia značajni toksični efekti nastaju kod koncentracija preko 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Krom (Cr): Krom je sjajan, krhki, tvrdi metal srebrno-sive boje, koji se može dobro polirati. Ne gubi boju na zraku, a kada se grije gori i time nastaje zeleni kromov oksid. Nestabilan je na kisiku, odmah se stvara tanak sloj oksida koji je nepropusan za kisik i tako štiti metal ispod. Glavna primjena kroma je u legurama kao što je nehrđajući čelik i u metalnoj keramici. Krom se koristi u metalurgiji kako bi legurama dao otpornost na koroziju. Najviše se dobiva iz rude kromit (FeCr_2O_4), koja se najviše vadi u Južnoj Africi, Zimbabveu, Finskoj, Indiji, Kazahstanu i Filipinima. Ljudi mogu biti izloženi putem disanja, hrane i vode, a također preko kože. Krom (III) je esencijalni nutrijent za ljude i on je neophodan za normalno funkcioniranje organizma, međutim i njegovo uzimanje u prevelikim količinama može imati negativne efekte na zdravlje. Međutim, krom (VI) je velika opasnost za ljudsko zdravlje, a

najviše su mu izloženi ljudi koji rade u metalnoj i tekstilnoj industriji. Pušači isto imaju veću izloženost kromu (VI). On je uzročnik brojnih štetnih učinaka na zdravlje: kožni osipi, želučani problemi i čirevi, problemi s disanjem, slabljenje imunološkog sustava, oštećenje bubrega i jetre, rak pluća, a moguća je i smrt. Kod kroma izuzetno je bitno njegovo oksidacijsko stanje, budući da o njemu ovisi njegova toksičnost. Glavni izvor antropogenog onečišćenja kromom je iz kemijske, kožne i tekstilne industrije. Uslijed ovih aktivnosti povećavaju se koncentracije kroma u vodama. Gorenjem ugljena krom završava pretežno u zraku, a kroz odlaganje otpada najviše završava u tlima. Krom iz zraka u konačnici opet završava u vodama i tlu. U vodi se krom obično adsorbira na sedimentu i postane nepokretan, a samo se mali dio kroma otapa u vodi. Prema legislativi savezne države British Columbia, Kanada, prag za najniže toksične efekte kroma u sedimentu iznosi $26 \mu\text{g g}^{-1}$, dok prag za značajne toksične efekte iznosi $110 \mu\text{g g}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Kobalt (Co): Kobalt je teški feromagnetski srebrno-bijeli, tvrdi, sjajni, krhki metal. Poput željeza može biti magnetiziran, a po fizikalnim svojstvima je sličan željezu i niklu. Kemijski je aktivan, te tvori mnoge spojeve, stabilan je na zraku i pod utjecajem vode, ali ga nagrizaju slabe kiseline. Kobalt se koristi u mnogim legurama, kao npr. „superlegure“ za dijelove plinskih turbina, avionskih motora, za dobivanje legura otpornih na koroziju. Koristi se kao katalizator u naftnoj i kemijskoj industriji, te kao sredstvo za sušivanje. Radioaktivni izotop kobalta-60 se koristi u medicini, kao i za ozračivanje hrane, kako bi se spriječilo njeno kvarenje. U prirodi se kobalt ne nalazi kao slobodan metal, već dolazi u obliku ruda, obično se dobiva kao nus-produkt nikla i bakra. Prosječna koncentracija kobalta u tlima iznosi $8 \mu\text{g g}^{-1}$, međutim postoje i tla s vrlo malim koncentracijama ($0,18 \mu\text{g g}^{-1}$), ali i ona s visokim koncentracijama od $70 \text{ do } 80 \mu\text{g g}^{-1}$. Ljudi mogu biti izloženi kobaltu preko udisanja zraka, pijenja vode, te jedenja hrane koja sadrži kobalt, a može naškoditi i kontakt kože s tlom ili vodom koji ga sadrže. U slučajevima kad čestice kobalta nisu vezane na tlo ili sediment, unos u biljke i životinje je povećan, te može doći do akumulacije u njihovim organizmima. Kobalt je inače i koristan za ljudsko zdravlje, budući da je dio vitamina B12, koristi za liječenje anemije i pospješuje stvaranje crvenih krvnih stanica. Međutim, ova korist je pristupa kod vrlo malih koncentracija, a kod visokih koncentracija kobalt znatno oštećuje ljudsko zdravlje. Glavni štetni efekti kobalta na zdravlje su povraćanje i mučnina, problemi s vidom, sa srcem, oštećenje štitnjače. Kobaltna prašina može uzrokovati bolest sličnu astmi, a postoje i podaci da je vjerojatno kancerogen. Kobalt u okoliš najviše dopire putem gorenja ugljena, rudarskih aktivnosti i prerade ruda koje sadrže kobalt, te korištenja kobaltovih spojeva. U okolišu može reagirati s drugim česticama, a također se može adsorbirati na tlo i sedimente. Remobilizirati se može u kiselim uvjetima. Srećom se kobalt obično ne koncentrira u hranidbenim lancima, tako da njegove koncentracije u hrani obično nisu visoke. Prema legislativi savezne države Ontario, Kanada, kriterij za odlaganje u vodi sedimenta onečišćenih kobaltom iznosi $50 \mu\text{g g}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Bakar (Cu): Bakar je crvenkasti metal, izuzetno dobar vodič topline i elektriciteta. Mekši je od cinka i može se polirati do blještavila. Ima nisku kemijsku reaktivnost. Na vlažnom zraku polagano stvara tanki zeleni površinski film, poznat pod nazivom „patina“.

Ona štiti metal od daljnjeg propadanja. Bakar se najviše upotrebljava za električnu opremu, konstrukcije poput krovova i cijevi, industrijske strojeve, kao i u legurama. Poznate legure s bakrom su bronca, legura bakra i cinka i legura bakra-kositra i cinka – poznata kao topovski metal. Legura bakra i nikla se koristi za izradu kovanica. Bakar je idealan za izradu električnih žica, zbog svoje visoke vodljivosti, ali i sposobnosti da se od njega izrade tanke žice. Osim toga koristi se u poljoprivredi kao zaštitno sredstvo, osobito u vinogradarstvu i voćarstvu. Bakar može ući u zrak i izgaranjem fosilnih goriva, u zraku ostaje dulje vremena, a nakon toga kišom završava u tlima. Bakar može u okoliš doći i prirodnim procesima i ljudskim aktivnostima, a povećane koncentracije najviše se nalaze oko rudnika, industrijskih pogona, te odlagališta otpada. U organizam se bakar može unijeti udisanjem, jelom i pićem. Bakar je i esencijalni element važan za ljudsko zdravlje, ali naravno u malim količinama, dok velike količine počinju uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme. Dugotrajna izloženost bakru može izazvati iritaciju nosa, usta i očiju i uzrokuje glavobolje, bolove u želucu, mučninu, povraćanje i proljev. Velike količine bakra mogu uzrokovati oštećenje jetre i bubrega i smrt. Bakar teško ulazi u podzemne vode, budući da se čvrsto vezuje na organsku tvar i minerale kada uđe u tlo. U površinskim vodama može daleko putovati, bilo na česticama suspendirane tvari, bilo kao slobodni ioni. Bakar se može intenzivno akumulirati u biljkama i životinjama, a na tlima bogatima bakrom samo ograničeni broj biljaka može preživjeti. Iz ovog razloga blizu tvornica koje okoliš onečišćuju bakrom nema velike biljne raznolikosti. Bakar može dovesti i do potpunog prekida mikrobiološke aktivnosti u tlu. Prema USA federalnoj legislativi, nezagađenim sedimentima smatraju se oni koji imaju u sebi koncentracije bakra ispod $25 \mu\text{g g}^{-1}$, umjereno zagađeni sedimenti su oni s koncentracijama $25 - 37,5 \mu\text{g g}^{-1}$, dok su sedimenti s koncentracijama preko $50 \mu\text{g g}^{-1}$ jako zagađeni (Frančičević-Bilinski, 2005). Prema legislativi savezne države British Columbia, Kanada, najniži toksični efekti uzrokovani bakrom počinju već kod koncentracija od $16 \mu\text{g g}^{-1}$.

Željezo (Fe): Željezo je sjajan, nodularni, kovni srebrni metal iz skupine VIII periodnog sustava, a postoji u četiri različita kristalna oblika. Podložno je koroziji u vlažnom zraku, dok u suhom nije. U razrijeđenim kiselinama se lako otapa. Željezo je kemijski vrlo aktivno i tvori dvije glavne grupe kemijskih spojeva, vezanih uz dvovalentno željezo (II) ili trovalentno željezo (III). Od svih metala željezo se najviše koristi, te čini čak 95% svih metala proizvedenih u svijetu. Koristi se za sve moguće namjene – za izradu automobila, kućanskih aparata, brodova, kontejnera, u građevinarstvu, itd. Čelik je najpoznatija od željeznih legura. Željezo je deseti najzastupljeniji element u svemiru, a po masi je najzastupljeniji element na Zemlji (34,6%). Željezo se može pronaći u različitoj hrani – u mesu, proizvodima od mesa, krumpiru i povrću, a ljudsko tijelo brže adsorbira željezo iz životinjskih, nego iz biljnih proizvoda. Željezo je esencijalni dio hemoglobina, crvene tvari u krvi koja transportira kisik kroz tijelo. Međutim, u većim količinama željezo je štetno, te može uzrokovati konjunktivitis, retinitis, te još neke očne bolesti. Kronično udisanje većih koncentracija željeznog oksida može rezultirati razvojem plućnih bolesti, pa čak i raka. Vrlo štetan spoj je željezo (III)-O-arsenit pentahidrat, koji dugo ostaje u okolišu. Prema legislativi savezne države British Columbia, Kanada, 2,12%

željeza u sedimentu prag je za najniže toksične efekte, dok značajni toksični efekti nastaju kod koncentracija iznad 4,38% (Frančišković-Bilinski, 2005).

Olovo (Pb): Olovo je plavkasto-bijeli sjajan metal, vrlo mekan, kovan i savitljiv, relativno slab vodič elektriciteta. Vrlo je otporno na koroziju, ali gubi boju nakon izlaganja zraku. Najveća primjena olova je za olovne vodovodne cijevi, koje se danas uglavnom zamjenjuju drugim materijalima. Tetraetil olovo ($PbEt_4$) masovno se koristilo kao dodatak benzinu, ali je izbačeno iz upotrebe iz okolišnih razloga. Jedna od važnijih primjena mu je i u automobilskim akumulatorima, upotrebljava se i kao boja pri izradi keramike, za izradu projektila, kao elektrode u procesu elektrolize, te kao dodatak u staklu za televizijske i kompjuterske ekrane, gdje štiti od radijacije. Koristi se i u pesticidima. Elementarno olovo je rijetko u prirodi, a olovo se dobiva i iz cinkovih, srebrnih i bakrenih ruda, te se dobiva zajedno s tim metalima. Glavni olovni mineral je galenit (PbS). Olovo se pojavljuje i prirodno, međutim većina olova u okolišu je rezultat ljudskih aktivnosti. Jedan od najvećih izvora olova bio je iz upotrebe benzina s olovom, međutim ono je danas uglavnom posve izbačeno iz goriva, tako da se situacija u blizini prometnica znatno popravila. Olovo je jedan od četiri metala koji imaju najštetniji učinak na ljudsko zdravlje. Može ući u ljudski organizam preko hrane, vode i zraka. U pitku vodu može ući uslijed korozije vodovodnih cijevi, a veća vjerojatnost da se to desi je u krajevima gdje je voda lagano kisela. Iz ovog razloga je važno u okviru tretmana pitke vode osigurati i laganu korekciju pH u slučaju potrebe. Koliko je danas poznato, olovo nema apsolutno nikakve esencijalne funkcije u ljudskom organizmu, već mu može samo naštetiti. Olovo u organizmu tako može uzrokovati poremećaj biosinteze hemoglobina i anemiju, povišenje krvnog tlaka, oštećenje bubrega, oštećenja nervnog sustava i mozga, smanjenu plodnost kod muškaraca, smanjenje sposobnosti učenja kod djece, poremećaje u ponašanju kod djece, uključujući agresiju, impulzivno ponašanje i hiperaktivnost. Olovo se akumulira u vodenim organizmima, kao i onima na tlu bogatom olovom. Ovi organizmi će osjetiti efekte trovanja olovom, a osobito su osjetljive školjke, kojima škode već vrlo niske koncentracije olova. Znatno je utjecaj i na fitoplankton, koji je važan izvor kisika. Organizmi u tlu su isto jako pogođeni utjecajem olova. Osobita opasnost olova je u tome što se akumulira u čitavom hranidbenom lancu. Prema legislativi savezne države British Columbia, Kanada, prag za najniže toksične efekte u sedimentu iznosi $31 \mu g g^{-1}$, dok prag za značajne toksične efekte iznosi $250 \mu g g^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Mangan (Mn): Mangan je ružičasto-siv kemijski aktivan metal. Tvrd je, ali jako lomljiv, teško se topi, a lako oksidira. Reaktivan je kada je čist, a kao prah gori u kisiku, reagira s vodom (hrđa poput željeza) i otapa se u razrijeđenim kiselinama. Mangan je neophodan kod proizvodnje željeza i čelika, ključna je komponenta jeftinog nehrđajućeg čelika i široko upotrebljivanih aluminijevih legura. Mangana dioksid se također koristi kao katalizator. Mangan je jedan od najzastupljenijih metala u tlima, gdje dolazi u obliku oksida i hidroksida i mijenja oksidacijska stanja. Prvenstveno mangan dolazi kao piroluzit (MnO_2) i u manjoj mjeri kao rodokrozit ($MnCO_3$). On je esencijalan element za sve vrste, a neki organizmi kao dijetomeje, mekušci i spužve ga akumuliraju. Vrlo je čest, te ga je moguće pronaći svuda na Zemlji. Iako je u manjim količinama esencijalan, u višim koncentracijama je toksičan. Unos

mangana u ljudski organizam najviše se odvija putem hrane, naročito one poput špinata, čaja i biljaka. Veće količine mangana također sadrže i riža, soja, jaja, orasi, maslinovo ulje, grašak i školjke. Nakon adsorpcije u ljudskom tijelu, mangan se transportira putem krvi u jetru, bubrege, gušteraču i endokrine žlijezde. Najviše utječe na respiratorni sustav, te na mozak. Simptomi trovanja manganom su halucinacije, zaboravljivost i oštećenje živaca. Mangan može uzrokovati i parkinsonovu bolest, emboliju pluća, bronhitis i impotenciju. Uzrokuje i pospanost, slabost, emocionalne smetnje, čak i paralizu. Do antropogenog povišenja koncentracije mangana u okolišu dolazi uslijed industrijskih aktivnosti, izgaranja fosilnih goriva i ispusta otpadnih voda. Također značajne količine mangana ulaze u tlo upotrebom pesticida. U biljkama ioni mangana se transportiraju u lišće nakon uzimanja iz tla. Visoke koncentracije mangana u tlu mogu uzrokovati oticanje staničnih stijenci u biljkama, što se manifestira sušenjem lišća i smeđim točkama. Prema legislativi savezne države British Columbie, Kanada, najniži toksični efekti mangana počinju kod koncentracija u sedimentu preko $460 \mu\text{g g}^{-1}$, a značajni toksični efekti nastaju kod koncentracija preko $1.100 \mu\text{g g}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Živa (Hg): Živa je jedini uobičajeni metal koji je tekuć na uobičajenim temperaturama, te ju se stoga ponekad naziva i „živo srebro“. To je težak srebrno-bijeli tekući metal. Dosta je slab vodič topline, ali je dobar vodič elektriciteta. Čini legure s mnogim metalima, kao što su zlato, srebro i kositar, a te se legure nazivaju amalgami. Zbog svoje velike gustoće koristi se u barometrima i manometrima, te termometrima, a jedna od glavnih upotreba joj je dobivanje zlata iz zlatnih ruda putem amalgamiranja. Koristi se i kao tekuća elektroda. U prirodi se živa rijetko nalazi kao čisti metal, najčešće ju nalazimo u obliku rude cinabarit (HgS), koje najviše ima u Španjolskoj, Rusiji, Italiji, Kini i Sloveniji. Živa u okoliš može dospjeti prirodnim putem, kao rezultat raspadanja minerala u stijinama i tlu, a također iz antropogenih izvora. Najvažniji antropogeni izvori žive su izgaranje fosilnih goriva, rudarske aktivnosti, proizvodni procesi u metalurgiji, spaljivanje krutog otpada, upotreba gnojiva, ispuštanje otpadnih voda. Sva živa koja dospije u okoliš na kraju završi u tlima ili površinskim vodama. Živa se akumulira u hranidbenim lancima, osobito u ribama, tako da koncentracije žive u ribi obično znatno premašuju koncentracije u vodi. Poznata je i akumulacija žive u glijvama. Živa ima brojne štetne zdravstvene efekte na ljude, između kojih: oštećenje živčanog ustava, oštećenje funkcija mozga, oštećenje DNA i kromosoma, alergijske reakcije, umor i glavobolje, oštećenja reproduktivnog sustava, promjene osobnosti, smanjenje sposobnosti učenja, tremor, promjene vida, nekoordinacija mišića i gubitak pamćenja. Kisele površinske vode mogu sadržavati osobito visoke koncentracije žive. Kada su pH vrijednosti između 5 i 7, koncentracije žive u vodi narastu uslijed mobilizacije žive u tlu i sedimentu. Kad živa dosegne površinske vode ili tlo, mikroorganizmi ju mogu pretvoriti u metil-živu, tvar koja može biti brzo adsorbirana od većine organizama i za koju je poznato da uzrokuje oštećenja živčanog sustava. Ribe su organizmi koje adsorbiraju najveće količine metil-žive iz površinskih voda svakoga dana. Kao posljedica toga, metil-živa se može akumulirati u ribama i u hranidbenim lancima kojih su ribe sastavni dio. Prema legislativi savezne države British Columbie, Kanada,

najniži toksični efekti žive u sedimentu počinju kod koncentracija od $0,2 \mu\text{gg}^{-1}$, dok značajniji toksični efekti nastaju kod koncentracija iznad $2 \mu\text{gg}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Molibden (Mo): Molibden je srebrno-bijeli, vrlo tvrdi prijelazni metal. U prošlosti često je bio zamijenjivan s grafitom i olovnom rudom. Ima jednu od najviših točaka tališta od svih čistih elemenata, a kiseline ga slabo nagrizaju. Važan je element u proizvodnji legura, jer doprinosi čvrstoći i žilavosti čelika, također poboljšava čvrstoću čelika na visokim temperaturama. Osim za legure, molibden se koristi za izradu elektroda i katalizatora. Molibden se razlikuje od drugih mikronutrijenata u tlima na način da je manje topljiv u kiselim, a topljiviji u alkalnim tlima. Neke biljke mogu imati u sebi do $500 \mu\text{gg}^{-1}$ molibdena kad rastu na alkalnim tlima. Eksperimenti sa životinjama su pokazali da su molibden i njegovim spojevi visoko toksični. Također, pokazalo se da ljudi koji rade s molibdenom često pate od disfunkcije jetre i hiperbilirubinemije. Također se javljaju bolovi u koljenima, rukama, stopalima, eritemi i edemi područja oko zglobova. Molibden je esencijalan element za sve organizme, ali u malim količinama, dok su veće doze toksične. Prema legislativi savezne države Ontario, Kanada, kriterij za odlaganje jaružanih sedimenata je $4 \mu\text{gg}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Nikal (Ni): Nikal je srebrno-bijeli tvrdi kovan i rastezljiv metal iz željezne grupe metala. Prilično je dobar vodič topline i elektriciteta. U svojim poznatim spojevima nikal je dvovalentan, iako zna biti i u drugim valencijama. Većina spojeva nikla je plava ili zelena, a nikal se otapa polako u razrijeđenim kiselinama. Glavna upotreba nikla je u proizvodnji legura, a niklene legure karakterizira čvrstoća, rastezljivost i otpornost na koroziju i toplinu. Oko 65% upotrebljenog nikla u svijetu se koristi u proizvodnji nehrđajućeg čelika, čiji sastav može varirati s obzirom na količinu kroma i nikla. Ostala značajna upotreba nikla je za proizvodnju punjivih baterija, katalizatora, kovanica, lijevanih proizvoda i oplata. Nikal se lako obrađuje i može se lagano izvlačiti u žice, opire se koroziji i pri višim temperaturama, te se zato koristi u plinskim turbinama i raketnim motorima. Ugljen i nafta sadrže dosta visoke koncentracije nikla, budući da organska tvar ima jako svojstvo njegove adsorpcije. Prirodne koncentracije nikla u okolišu su vrlo niske, a do njegove povišene koncentracije dolazi uslijed različitih ljudskih aktivnosti. Od biljaka najviše ga ima u čaju, a također su čokolada i masnoće poznati po visokom udjelu nikla. Najveći unos nikla u organizam se dešava kada ljudi jedu veće količine povrća uzgojenoga na zagađenom tlu. U malim količinama nikal je esencijalan element, međutim u većima postaje toksičan. Njegova toksičnost manifestira se u prvom redu u kancerogenosti: može uzrokovati rak pluća, nosa, grla i prostate. Također uzrokuje emboliju pluća, poremećaje disanja, astmu i kronični bronhitis, alergijske reakcije, srčane smetnje. Najviše nikla se u okoliš ispušta putem termoelektrana i spalionica smeća. Te čestice se putem kiše talože u tlo, a treba dosta vremena da se nikal ukloni iz atmosfere. Nikal može isto završiti u površinskim vodama putem otpadnih voda. Veći dio čestica nikla koje su oslobođene u okoliš adsorbiraju se na sediment ili čestice tla i postaju ne-mobilne. Međutim, u kiselom okolišu, nikal postaje više mobilan i često se oslobađa u podzemnu vodu. Nema puno informacija o tome kako nikal šteti drugim organizmima, međutim zna se da visoke koncentracije nikla na pjeskovitim tlima mogu očito oštetiti biljke, a visoke

koncentracije u površinskim vodama mogu usporiti rast algi, ali i mikroorganizama. U malim količinama nikal je esencijalan za životinjske organizme u malim količinama, ali u većima počinje njegova izrazita toksičnost. Za nikal nije poznato da bi se akumulirao u biljkama ili životinjama, tako da se ne magnificira u hranidbenom lancu. Prema legislativi rađenoj za rijeku St. Lawrence u Kanadi, najniži toksični efekti nikla nastaju kod koncentracija u sedimentu iznad $35 \mu\text{g g}^{-1}$, a prema legislativi savezne države British Columbia, Kanada, značajni toksični efekti nastaju kod koncentracija u sedimentu iznad $75 \mu\text{g g}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Fosfor (P): Fosfor je multivalentni nemetal dušikove grupe. U prirodi ga se može naći u nekoliko alotropskih modifikacija, te je esencijalni element za žive organizme. Tako postoji tzv. Bijeli, crveni i crni fosfor. Najotrovniji je bijeli fosfor, koji je ujedno jako zapaljiv i odmah se zapali čim bude izložen zraku. Crni fosfor se proizvodi pod visokim tlakom, te izgleda kao grafit i ima sposobnost provođenja elektriciteta. Koncentrirane fosforne kiseline se koriste u gnojivima, pirotehnici, pesticidima, pastama za zube, deterdžentima. U prirodi fosfor se nikada ne nalazi u čistom obliku, već isključivo u formi fosfata, koji se sastoji od atoma fosfora vezanog na 4 atoma kisika. Oceani su uglavnom siromašni fosforom, dok u rijekama i jezerima obično ima više fosfata, što rezultira u intenzivnom rastu algi. Fosfati su važan sastojak u ljudskom organizmu, čine dio DNA materijala i imaju ulogu u raspodjeli energije, a uobičajeno ih se nalazi i u biljkama. Međutim, previše fosfata uzrokuje zdravstvene probleme, kao što su oštećenje bubrega i osteoporoza. Fosfati imaju mnogo efekata na organizme, a najveći od njih je ubrzan rast algi i vodene leće. Ovi organizmi uzimaju velike količine kisika i sprječavaju da svjetlost uđe u vodu, što čini vodu nepogodnom za ostale organizme. Ovaj fenomen je uobičajeno poznat kao eutrofikacija. Prema legislativi savezne države Ontario, Kanada, najniži toksični efekti fosfora nastaju kod koncentracija u sedimentu iznad $600 \mu\text{g g}^{-1}$, dok značajni toksični efekti nastaju kod koncentracija iznad $2.000 \mu\text{g g}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Selen (Se): Selen je nemetal sličan sumporu i telur. Dolazi u većem broju alotropskih modifikacija, od kojih su najpoznatiji crveni amorfnih praškasti selen, te sivi kristalini oblik selena poznat i kao „metalni selen“. Sivi selen bolje provodi elektricitet po svjetlu nego u mraku, te se stoga upotrebljava u foto-ćelijama. Selen gori na zraku, a ne otapa se u vodi, dok se otapa u koncentriranoj dušičnoj kiselini i u lužinama. Najviše se upotrebljava u elektronici, osobito u izradi foto-ćelija, mjerača svjetlosti i sunčanim ćelijama. Druga raširena upotreba selena je u industriji stakla, gdje se koristi za uklanjanje boje iz stakla. Koristi se i kao dodatak životinjskoj hrani, pri fotokopiranju i toniranju fotografija, kao dodatak nekim legurama korištenim u baterijama, te u određenim zdravstvenim namjenama. Kada selen u tlu ne reagira s kisikom, ostaje prilično nepokretan, te tako ne predstavlja veći rizik za organizme. Međutim, porast razine kisika u tlu, kao i kiselosti tla, povećava mobilnost selena, a ove promjene uvjeta u tlu su obično uzrokovane ljudskim aktivnostima, kao što su industrijski i poljoprivredni procesi. Ljudi mogu biti izloženi selenu na više načina: preko hrane i vode, ili kroz kontakt s tlom ili zrakom koji sadrže visoke koncentracije selena. U manjim koncentracijama selen je esencijalan element, međutim u većima postaje štetan za

zdravlje. Između ostaloga uzrokuje lomljivost kose i deformacije noktiju, osjećaj pečenja i iritacije u očima, sakupljanje tekućine u plućima i bronhitis, mučninu, glavobolju, povećanu jetru, a u vrlo velikim količinama može uzrokovati i smrt. Ponašanje selena u okolišu čvrsto ovisi o njegovim interakcijama s drugim tvarima, kao i o okolišnim uvjetima na određenom mjestu u određenom vremenu. Istraživanja su pokazala da se selen može akumulirati u pojedinim organizmima, te tako ući u hranidbeni lanac i dovesti do bio magnifikacije. Prema legislativi za Great Lakes, Kanada, dozvoljena koncentracija selena za odlaganje jaružanih sedimenta u vodi iznosi $1 \mu\text{g g}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Srebro (Ag): Čisto srebro je gotovo bijeli, sjajan, mekan, vrlo rastezljiv, kovan metal, koji je izvrstan vodič topline i elektriciteta. Srebro nije kemijski aktivan metal, ali ga nagrizaju dušična i vruća koncentrirana sumporna kiselina. Ima najveću električnu vodljivost od svih metala, međutim zbog svoje visoke cijene nije raširena njegova upotreba u električne svrhe. Srebro je gotovo uvijek jednovalentno u svojim spojevima, ali su poznati i oksid, fluoridi i sulfid, u kojima je srebro dvovalentno. Ne oksidira na zraku, ali reagira s vodikovim sulfidom prisutnim u zraku, tvoreći srebrni sulfid, pri čemu gubi boju. Iz ovog razloga srebrni predmeti zahtijevaju redovno čišćenje. Srebro je stabilno u vodi. Glavna upotreba srebra je kao plemeniti metal, a srebrne soli, osobito srebrni nitrat se rasprostranjeno koriste u fotografiji. Srebro se koristi i u električnoj industriji za osjetljive kontakte, te kao katalizator u oksidacijskim reakcijama, u cinkovim baterijama visokog kapaciteta, te u zubnoj medicini. Toplijve srebrne soli, posebno AgNO_3 , su vrlo otrovne i smrtonosne su već u niskim koncentracijama od 2g. Kontakt srebra s očima uzrokuje ozbiljna oštećenja očiju, a kontakt s kožom može uzrokovati iritaciju kože i dermatitis. Srebrne pare mogu uzrokovati vrtoglavicu, teškoće s disanjem, glavobolje i iritaciju dišnog sustava. Velike koncentracije srebra dovode do nesvjestice, kome i smrti. Dugotrajna izloženost srebru dovodi do oštećenja bubrega, očiju, pluća, jetre, do anemije, te oštećenja mozga. Može uzrokovati i srčane smetnje, te trajna oštećenja mozga i nervnog sistema. Srebro nije esencijalan element za organizme. Može biti smrtonosan čak i za bakterije, te suzbija reprodukciju gljiva. Njegova toksičnost je najviše uzrokovana prisustvom Ag^+ iona. Najviše su povišene koncentracije srebra u rudarskim, te industrijskim područjima. Prema legislativi savezne države British Columbia, Kanada, prag za toksične efekte srebra u sedimentima iznosi $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

Cink (Zn): Cink je sjajan plavkasto-bijeli metal, lomljiv je i kristaliničan na uobičajenim temperaturama, ali postaje rastezljiv i kovan kad ga se zagrijava na $110^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$. Prilično je reaktivan metal, koji reagira s kisikom i drugim nemetalima, a također reagira i s razrijeđenim kiselinama, pri čemu se oslobađa vodik. Cink se prvenstveno koristi za galvanizaciju čelika i pripremu određenih legura. Koristi se i kao negativni pol u nekim baterijama, kao i u građevini, najviše u izgradnji krovnih konstrukcija, također i za izradu kovanica. Koristi se i kao pigment u plastici, kozmetici, fotokopirnom papiru, tintama za printanje, itd. Koncentracija cinka može biti povećana u pitkoj vodi, kad se skladišti u metalnim tankovima. Također, industrija i toksični otpad mogu uzrokovati povišenje koncentracija cinka u pitkoj vodi do razine koja može uzrokovati zdravstvene probleme. Cink

se i prirodno pojavljuje u zraku, vodi i tlu, međutim koncentracije cinka u prirodi uglavnom rastu uslijed antropogenih aktivnosti. Većina cinka dolazi u okoliš tijekom industrijskih aktivnosti, kao što su rudarenje, izgaranje ugljena i otpada, te prerada čelika. Neka tla su znatno kontaminirana cinkom, a to je najviše slučaj u područjima gdje se vadi ili prerađuje cinkova ruda, ili gdje se otpad iz industrije upotrebljava kao gnojivo. Osim što je u većim koncentracijama toksičan, u manjima je cink esencijalan element za ljudsko zdravlje, a njegov nedostatak može uzrokovati gubitak apetita, smanjen osjećaj za okus i miris, te slabo zarastanje rana. U većim koncentracijama međutim uzrokuje izrazite zdravstvene probleme, kao grčeve u želucu, iritacije kože, povraćanje, mučninu i anemiju. Vrlo velike količine cinka mogu oštetiti gušteraču i poremetiti metabolizam proteina, te uzrokovati arteriosklerozu. Izrazito izlaganje cinkovom kloridu može uzrokovati poremećaje disanja. Može uzrokovati i stanje nalik gripi, poznato pod nazivom „metalna groznica“. Svjetska proizvodnja cinka je još u porastu, što znači da još uvijek sve više cinka dolazi u okoliš iz antropogenih izvora. U vode cink najviše dolazi iz otpadnih voda industrijskih pogona, što rezultira u taloženju cinkom zagađenih muljeva na obalama rijeka. Cink može također povećati kiselost voda. Neke ribe mogu akumulirati cink u svojim tijelima kada žive u cinkom kontaminiranim vodama. Kada cink uđe u tijela ovih riba, dolazi do mogućnosti magnifikacije u hranidbenom lancu. Životinje koje žive na cinkom zagađenom tlu također adsorbiraju štetne koncentracije cinka. I biljke koje rastu na cinkom zagađenom tlu imaju oštećenja, tako da na takvim tlima može uspjevati samo ograničen broj biljaka. Cink može prekinuti svaku aktivnost u tlu, vrlo negativno utječe na mikroorganizme i gliste. Prema USA federalnim kriterijima nezagađenim sedimentima s obzirom na cink smatraju se oni s $<90 \mu\text{gg}^{-1}$, umjereno zagađeni sedimenti su oni s koncentracijama cinka $90\text{-}200 \mu\text{gg}^{-1}$, dok se oni s koncentracijama cinka preko $200 \mu\text{gg}^{-1}$ smatraju jako zagađenima (Frančišković-Bilinski, 2005).

5.2. Izbor organskih zagađivala za monitoring u sedimentima

Monitoringom sedimenata preporuča se obuhvatiti slijedeća organska zagađivala od kojih se većina prema Uredbi o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, nalazi na popisu prioritetnih tvari: mineralna ulja, DDT, Heksaklorocikloheksan (HCH), HCB (heksaklorbenzen), heptaklor, metoksiklor, aldrin, dieldrin, endrin, izodrin, endosulfan, atrazin, PCB (poliklorirani bifenili), TOC, antracen, fluoranten, kloralkan, pentabromdifenileter, Di(2-etilheksil)ftalat (DEHP), DEHP i fenoli. Ukratko su opisane najvažnije karakteristike svakog od navedenih organskih zagađivala, kao i podaci o njihovom statusu u trenutno važećoj legislativi. Hrvatske vode se upućuju pratiti daljnji razvoj kako hrvatske, tako i EU legislative, te da s vremenom kako okolnosti dopuste pokušaju uvesti određivanje još nekih organskih zagađivala koja se nalaze na popisu prioritetnih tvari u direktivi 2013/39/EU, kao i u nekim novim zakonima i direktivama koji će izaći u budućnosti.

Mineralna ulja: Mineralna ulja su ulja koja potječu od nafte, ugljena ili škriljevaca, a sastoje se od ugljikovodika. Rabe se u petrokemiji, kao goriva i kao sredstva za podmazivanje. Mogu dospjeti u vodotoke i podzemne vode, čime postaju zagađivalo. Naziv „mineralno ulje“ je samo po sebi neprecizno, budući da se koristi za veći broj različitih ulja.

Postoje i drugi nazivi, također prilično neprecizni, kao npr. bijelo ulje, tekući parafin, tekući petrolej. Ova ulja su uglavnom nus-produkt destilacije nafte, a radi se o prozirnim bezbojnim uljima, sastavljenim uglavnom od alkana i cikličkih parafina. Mineralno ulje ima gustoću oko $0,8 \text{ gcm}^{-3}$. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) klasificira netretirana ili blago tretirana mineralna ulja kao Grupu 1 kancerogenih spojeva za ljude, dok se visoko rafinirana ulja klasificiraju u Grupu 3, što znači da nije dokazano da su kancerogena, ali postojeće informacije nisu dovoljne da bi ih se klasificiralo kao neškodljiva. Prema Uredbi o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, Prilog 5, mineralna ulja se ne nalaze na popisu prioritetnih tvari. Međutim, postoji nizozemska legislativa kakvoće sedimentata, prema kojoj se sedimenti s $<100 \mu\text{gg}^{-1}$ mineralnih ulja smatraju nezagađenima, oni s $100 - 1.000 \mu\text{gg}^{-1}$ su klasificirani kao umjereno zagađeni, s $1.000 - 5.000 \mu\text{gg}^{-1}$ jako zagađeni, dok je za sedimente s preko $5.000 \mu\text{gg}^{-1}$ potrebna sanacija (Frančišković-Bilinski, 2005).

DDT: DDT (diklorodifeniltrikloretan) je bezbojni, kristalinični organoklorid bez boje i mirisa, poznat po svojim insekticidnim svojstvima. Švicarski kemičar Paul Herman Müller je prvi puta sintetizirao DDT 1939. godine. On je po prvi puta korišten u drugoj polovici 2. svjetskog rata za kontrolu malarije i tifusa među civilima i vojskom. Poslije rata je DDT učinjen pristupačnim za upotrebu kao poljoprivredni insekticid i njegova proizvodnja je naglo rasla, a ogromne količine DDT-a su se nepotrebno ispuštale u okoliš. 1962. godine je objavljena knjiga američkog biologa Rachela Carsona, koji je prvi postavio pitanje nekontrolirane upotrebe velikih količina DDT-a, bez da se dovoljno razumije njegov utjecaj na ekološku ravnotežu i na ljudsko zdravlje. U knjizi se iznosi tvrdnja da su DDT i drugi pesticidi kancerogeni i da je njihova poljoprivredna upotreba prijetnja živome svijetu, posebno pticama. To je bio početak ekoloških pokreta, čija je aktivnost imala za rezultat zabranu upotrebe DDT-a u poljoprivredi u SAD-u, koja je donesena 1972. Svjetska zabrana je kasnije donesena pod Stockholmskom konvencijom, ali njegova ograničena upotreba u kontroli vektora bolesti nastavljena je do današnjih dana. DDT je toksičan za široki raspon živih organizama, uključujući morske životinje i ribe. Kroz svoj metabolit DDE (diklorodifenildikloroetilen) uzrokuje stanjivanje ljuske jajeta, te stoga vrlo negativno utječe na brojnost ptica. Prema Uredbi o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, Prilog 5 i 5B, DDT se nalazi na popisu prioritetnih tvari, te za njega postoje standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja u vodama (SKVO za PGK za ukupni DDT u površinskim vodama iznosi $0,025 \mu\text{gl}^{-1}$), ali kriteriji za sedimente nisu definirani.

Heksaklorocikloheksan (HCH): je sa šest atoma klora supstituirani cikloheksan, polihalogenirani spoj, koji dolazi u mnogim oblicima, od kojih su neki pesticidi, među kojima je napoznatiji lindan. Uobičajeni oblici su:

α -HCH (CAS RN: 319-84-6), ili α -BCH, alfa-heksaklorocikloheksan;

β -HCH (CAS RN: 319-85-7), ili β -BCH, beta-heksaklorocikloheksan;

γ -HCH (CAS RN: 58-89-9), ili γ -BCH, gama-heksaklorocikloheksan, najpoznatiji kao lindan;

δ -HCH (CAS RN: 319-86-8), ili δ -BCH, delta-heksaklorocikloheksan;

t-HCH (CAS RN: 608-73-1), ili t-BCH, tehnički heksaklorocikloheksan.

Većina ovih spojeva produkt su raspadanja samog lindana, stoga će se ovdje iznijeti najvažnije karakteristike pesticida lindana. On spada u organoklorne pesticide, kemijska je varijanta heksaklorocikloheksana, koji se koristio kao insekticid u poljoprivredi, te za farmaceutski tretman uši i još nekih nametnika na ljudima. Lindan je neurotoksin, koji kod ljudi utječe na živčani sustav, jetru i bubrege, te može biti kancerogen, a sumnja se da može djelovati i na poremećaje endokrinog sustava. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) klasificira lindan kao „umjereno opasan“, te je njegova međunarodna trgovina ograničena i regulirana Roterdamskom konvencijom. 2009. godine je njegova proizvodnja i poljoprivredna upotreba zabranjena Stockholmskom konvencijom o postojećim organskim zagađivačima. Ova zabrana ima samo jednu iznimku, a to je da se dozvoljava njegova farmaceutska upotreba za tretman protiv uši i drugih nametnika. Prema Uredbi o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, Prilog 5, HCH se nalazi na popisu prioritetnih tvari i to je definiran kao prioritetna opasna tvar. Prema legislativi savezne države Ontario, Kanada, najniži toksični efekti nastupaju kod koncentracija lindana u sedimentima većih od 0,003 $\mu\text{g l}^{-1}$, dok značajni toksični efekti nastupaju kod koncentracija u sedimentima većih od 0,01 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005).

HCB (heksaklorbenzen): Heksaklorobenzen ili perklorbenzen je organoklorid s molekularnom formulom C_6Cl_6 . To je fungicid, koji se ranije koristio za tretman sjemena, posebno kod žitarica. Međutim, on je također zabranjen Stockholmskom konvencijom o postojećim organskim zagađivačima. HCB je bijela kristalinična krutina, koja ima zanemarivu topljivost u vodi (0,00000002 M) i promjenjivu topljivost u različitim organskim otapalima. Dokazano je da je HCB kancerogen za životinje, a smatra se da je vjerojatno kancerogen i za ljude. Nakon što je 1945. uveden kao fungicid za sjeme žitarica, HCB se može naći u svim tipovima hrane. U SAD-u je njegova upotreba zabranjena još 1966., a HCB je klasificiran u grupu 2B kancerogenih materijala (moguća kancerogenost za ljude). Kod životinja je dokazano da uzrokuje rak jetre, bubrega i štitnjače. Kronična izloženost ljudi pokazala je povećanje učestalosti bolesti jetre, lezija kože, ulceracije, fotoosjetljivosti, efekata na štitnjaču, kosti, te gubitak kose. HCB je vrlo toksičan i za vodene organizme, te može imati dugoročno vrlo štetne efekte u vodenom okolišu. Iz ovog razloga svakako se treba izbjeći njegovo ispuštanje u vodotoke, pogotovo jer je nerazgradljiv. Ekološka istraživanja su pokazala da se u hranidbenim lancima dešava biomagnifikacija. Prema Uredbi o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, Prilog 5, HCB se nalazi na popisu prioritetnih tvari i to je definiran kao prioritetna opasna tvar. Za njega postoje standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja u vodama, ali kriteriji za sedimente nisu definirani.

Heptaklor: Heptaklor je organoklorini spoj, koji se koristio kao insekticid, obično u obliku bijeloga ili žučkasto-smeđeg praha. Tijekom 1962. počelo je njegovo preispitivanje i postavilo se pitanje njegove sigurnosti, kao i drugih kloriranih insekticida. Heptaklor ima vrlo stabilnu strukturu, tako da može opstati u okolišu desetljećima. Stoga je u SAD-u agencija US EPA ograničila njegovu prodaju samo na specifičnu upotrebu za kontrolu vatrenih mrava u podzemnim transformatorima. Mikroorganizmi u tlu mogu transformirati heptaklor procesima epoksidacije, hidrolize i redukcije, a u tim procesima se obično formira

heksaklorociklopentadin, njegov prethodnik. Heptaklor spada u postojana organska zagađivala (POP). U prirodi je prisutniji heptaklorov epoksid, produkt koji nastaje iz heptaklora. Heptaklor se ne nalazi na popisu prioriternih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, kao ni na popisu tvari za koje postoje standardi u vodama. Stoga, a i zbog činjenice da je njegova upotreba odavno zabranjena, a i u Hrvatskoj nije bila raširena, određivanje Heptaklora u sedimentima nije od velikog značenja, te bi ga se moglo izostaviti iz popisa tvari koje se određuju.

Metoksiklor: Metoksiklor se koristi za zaštitu žitarica, ukrasnog bilja, stoke i kućnih ljubimaca od buha, komaraca, žohara i drugih insekata. Uveden je kao zamjena za DDT, jer se smatralo da je manje toksičan, međutim vrlo brzo je dokazano da je vrlo toksičan, te da je podložan bioakumulaciji i da uzrokuje poremećaje endokrinog sustava. Njegova količina u okolišu mijenja se sezonski, uslijed njegove upotreba u poljoprivredi. Metoksiklor dospijeva u vodene sustave, te se taloži u sedimentima, a njegova razgradnja je vrlo spora. Putem hrane dolazi u žive organizme, te se akumulira u hranidbenom lancu. Ovaj pesticid je zabranjen u SAD-u 2003. godine, a u Europskoj Uniji 2002. godine. Ljudska izloženost se dešava preko zraka, tla i vode, a najizloženiji su ljudi koji rade s njim. U većim dozama metoksiklor je neurotoksičan, a prisutna je i reproduktivna toksičnost. Iako nije klasificiran kao kancerogen, pretpostavlja se da bi mogao uzrokovati i leukemiju. EPA navodi da vrijednosti iznad $40 \mu\text{g g}^{-1}$ uzrokuju depresiju centralnog nervnog sustava, dijareju, oštećenja jetre, bubrega i srca, a kronična izloženost uzrokuje poremećaje rasta. Kontaminacija hrane može se pojaviti i kod dosta niskih koncentracija. Metoksiklor se ne nalazi na popisu prioriternih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, kao ni na popisu tvari za koje postoje standardi u vodama. Stoga, a i zbog činjenice da je njegova upotreba odavno zabranjena, a i u Hrvatskoj nije bila raširena, određivanje Heptaklora u sedimentima nije od velikog značenja, te bi ga se moglo izostaviti iz popisa tvari koje se određuju.

Aldrin: Aldrin spada u ciklodienske pesticide. On je organoklorni insekticid, koji je bio u širokoj upotrebi do 1970-tih godina, kada je zabranjen u većini država. To je bezbojna krutina. Prije zabrane masovno se koristio kao pesticid za tretiranje sjemena i tla. Između 1946. i 1976. je proizvedeno 270 milijuna kilograma aldrina i srodnih ciklodienskih pesticida. U tlu, na površini biljaka, ili u probavnom sustavu insekata, aldrin se oksidira u epoksid dieldrin, koji ima jača insekticidna svojstva. Poput sličnih pesticida, aldrin je vrlo lipofilan, te je njegova topljivost u vodi samo $0,027 \text{ mg l}^{-1}$, što pogoršava njegovu postojanost u okolišu. Upravo je to jedan od razloga zašto je zabranjen Stockholmskom konvencijom o postojećim organskim zagađivalima. U SAD-u je aldrin zabranjeno koristiti od 1974., a u EU je također zabranjeno njegovo korištenje za zaštitu bilja. Smatra se potencijalnim kancerogenom. Međutim, aldrin se ne nalazi na popisu prioriternih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, već se smatra jednom od ostalih onečišćujućih tvari. Za sve ciklodienske pesticide postoji zajednički standard kakvoće vode za ocjenu kemijskog stanja, tako da SKVO za PGK u kopnenim površinskim vodama iznosi $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$, a SKVO za PGK za ostale površinske vode iznosi $0,005 \mu\text{g l}^{-1}$. S obzirom da je upotreba aldrina odavno

zabranjena, a i da nije bila jako raširena u Hrvatskoj, njegovo određivanje u sedimentima nije od velikog značaja, te bi ga se moglo izostaviti iz popisa tvari koje se određuju.

Dieldrin: Dieldrin također spada u ciklodienske pesticide. Prvi puta je proizveden 1948. kao insekticid. Usko je vezan s aldrinom, čije reakcije dovode do stvaranja dieldrina, te je za razliku od aldrina toksičan za insekte. Razvijen je kao alternativa DDT-u, te se smatrao izuzetno efikasnim insekticidom, koji je bio široko rasprostranjen tijekom 1950-tih do ranih 1970-tih godina. Međutim, dieldrin je izuzetno postojano organsko zagađivalo, koje se teško raspada. Dokazano je da je vrlo toksičan za širok spektar životinja, te ljude, mnogo više nego za insekte, za čije je suzbijanje originalno bio namijenjen. Iz ovog razloga je zabranjen u većem dijelu svijeta. Dieldrin se povezivao sa zdravstvenim problemima, kao što su Parkinsonova bolest, rak, te oštećenja imunostrog, reproduktivnog i živčanog sustava. Kao i aldrin, dieldrin ima svojstvo bioakumulacije, a vrlo je otporan na procese raspadanja u okolišu, te stoga dugo u njemu ostaje. Isto kao i ostali ciklodienski pesticidi, dieldrin se ne nalazi na popisu prioriternih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, već se smatra jednom od ostalih onečišćujućih tvari. S obzirom da je upotreba dieldrina odavno zabranjena, a i da nije bila jako raširena u Hrvatskoj, njegovo određivanje u sedimentima nije od velikog značaja, te bi ga se moglo izostaviti iz popisa tvari koje se određuju.

Endrin: Endrin spada u ciklodienske pesticide, stereoizomer je dieldrina. Primarno se koristio kao insekticid, kao i sredstvo za suzbijanje glodavaca. Endrin je kruta tvar bez boje i mirisa, a prodavan je i kao emulzija komercijalnog naziva „Shell Endrix“. Kao i drugi ciklodienski pesticidi, zbog svojih svojstava kao postojanog organskog zagađivala, zabranjen je u mnogim državama. Uglavnom je korišten za zaštitu pamuka, riže, te šećerne trske od nametnika, a u manjoj mjeri za zaštitu voćnjaka od glodavaca. Endrin je lipofilan, te ima tendenciju akumulirati se u masnim naslagama u organizmu. Isto kao i ostali ciklodienski pesticidi, dieldrin se ne nalazi na popisu prioriternih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, već se smatra jednom od ostalih onečišćujućih tvari. Iz ovog razloga, a također i zbog činjenice da se u Hrvatskoj ne uzgajaju biljke za čiju je zaštitu uglavnom korišten, njegovo određivanje u sedimentima nije od velikog značaja, te bi ga se moglo izostaviti iz popisa tvari koje se određuju.

Izodrin: Izodrin je također jedan od ciklodienskih pesticida, organoklornih insekticida, izomer je aldrina. Za njega vrijedi sve kao i za prethodno navedene ciklodienske pesticide – nije na popisu prioriternih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, već se smatra jednom od ostalih onečišćujućih tvari, u većini zemalja je njegova upotreba odavno zabranjena, a također se u Hrvatskoj nije puno koristio. Iz ovih razloga njegovo određivanje u sedimentima nije od velikog značaja, te bi ga se moglo izostaviti iz popisa tvari koje se određuju.

Endosulfan: Endosulfan je organoklorni insekticid i akaricid, čija je upotreba prekinuta na globalnoj razini. Derivat je heksaklorociklopentadiena i kemijski je sličan aldrinu, klordanu i heptakloru. Postoje dva izomera, endo- i exo- sulfan, koji se nazivaju I i II. Vrlo brzo nakon njegovog uvođenja u poljoprivrednu upotrebu, njegova primjena postaje

kontroverzna, zbog njegove akutne toksičnosti, potencijala za bioakumulaciju i njegovog svojstva da uzrokuje poremećaje endokrinog sustava. Zbog ovih opasnosti za ljudsko zdravlje i okoliš, donesena je globalna zabrana proizvodnje i upotrebe endosulfana u travnju 2011, u okviru Stockholmske konvencije o postojećim organskim zagađivačima. Ova zabrana je stupila na snagu polovicom 2012. godine, a mnoge zemlje su već ranije zabranile njegovu upotrebu. Unatoč zabrani, još uvijek se koristi u Indiji, Kini i još nekim zemljama. Osim što je izuzetno dobro djelovao protiv brojnih biljnih štetnika, pošto nije specifičan na žalost je imao vrlo negativan utjecaj i na cijeli niz korisnih insekata, između ostaloga umjereno je toksičan i za pčele. Važno je istaknuti i da je endosulfan, kao jedan od najtoksičnijih pesticida današnjice, odgovoran i za veći broj fatalnih trovanja pesticidima u cijelome svijetu. Sumnja se i na njegovu kancerogenost, ali ona još nije zasigurno dokazana. Endosulfan je i vrlo neurotoksičan, a doze već od 35 mgkg^{-1} mogu uzrokovati smrt kod ljudi. Utvrđeno je da je vrlo štetan i za reproduktivno zdravlje, te da znatno povećava šansu za rođenje djece s autizmom. Endosulfan je vrlo opasan zagađivač i zbog razloga što je podložan atmosferskom transportu na vrlo velike udaljenosti, tako da je on pronađen čak u nacionalnim parkovima SAD-a, te na udaljenim izoliranim lokacijama poput Arktičkog oceana i Antarktika. Endosulfan se nalazi na popisu prioriteta tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13 i to je definiran kao prioritarna opasna tvar. Iz ovog razloga, kao i zbog činjenice da se njegove povećane koncentracije mogu detektirati čak i daleko od mjesta njegove primjene, svakako ga treba uključiti u monitoring sedimenata Hrvatskih voda, kao jedno od bitnih organskih zagađivala.

Atrazin: Atrazin je herbicid iz razreda triazina. Prvi puta je proizveden 1958. godine u laboratoriju Geigy, kao drugi u seriji 1,3,5-triazina. Koristi se za suzbijanje širokolisnih korova u žitaricama, kao što je kukuruz, u šećernoj trski, te na travnjacima, osobito na golf terenima i vrtovima. Jedan je od najrasprostranjenijih herbicida. U EU je njegova upotreba zabranjena 2004. godine, zbog njihove postojanosti u onečišćenju podzemne vode. Atrazin je poznat kao tvar koja uzrokuje poremećaje endokrinog sustava kod ljudi i životinja, a može dovesti do hormonalne neravnoteže. U 2014.g. u SAD-u atrazin je bio drugi najupotrebljiviji herbicid nakon glifosata, a također i u Australiji je njegova upotreba vrlo raširena. Istraživanja u SAD-u su pokazala da je atrazin najrašireniji herbicid koji je prisutan osim u podzemnim i u površinskim vodama. Ustanovilo se i da je atrazin potencijalni uzrok defekata kod rođenja, te uzrok smanjene težine pri rođenju i to već u vrlo malim koncentracijama u pitkoj vodi. Njegova kancerogenost međutim nije sasvim dokazana. Studija provedena u SAD-u pokazala je negativan utjecaj atrazina na reprodukciju riba izloženih koncentracijama od samo $0,5 \mu\text{gL}^{-1}$, što je koncentracija ispod vrijednosti koje su ranije bile definirane za toksičnost kod riba. Uočeno je i vrlo štetno djelovanje atrazina na različite insekte. Atrazin se nalazi na popisu prioriteta tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, ali nije definiran kao prioritarna opasna tvar. Za atrazin postoje standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja u vodama. Tako SKVO za PGK za kopnene površinske i za ostale površinske vode iznosi $0,6 \mu\text{gL}^{-1}$, dok SKVO za MGK za kopnene površinske vode i za ostale površinske vode iznosi $2,0 \mu\text{gL}^{-1}$. Iako atrazin nije definiran kao prioritarna opasna tvar, nedvojbeno je

dokazano da je riječ o prilično toksičnom i štetnom spoju, a također njegova je upotreba u Hrvatskoj bila dosta raširena, te postoje podaci o zabilježenim povišenim vrijednostima u vodi na pojedinim lokacijama. Iz ovog razloga svakako bi atrazin trebalo uključiti kao jedno od organskih zagađivala za monitoring u sedimentima koji provode Hrvatske vode.

PCB (poliklorirani bifenili): Poliklorirani bifenil je sintetički organski kemijski spoj klora vezanog uz bifenil, koji je molekula sastavljena od dva benzenova prstena. Prvi spoj „nalik na PCB“ otkriven je još 1865., a bio je nusprodukt katrana. Postoji čak 209 konfiguracija organoklorida s 1 do 10 atoma klora. Kemijska formula PCB-a je: $C_{12}H_{10-x}Cl_x$. Komercijalno se koristi čak 130 različitih PCB-a, a najviše se koriste kao dielektrik i kao rashladna tekućina, npr. u električnim uređajima. Zbog svoje toksičnosti za okoliš, kao i klasifikacije kao postojano organsko zagađivalo, proizvodnja PCB-a je zabranjena odlukom Kongresa SAD-a još 1979., a Stockholmskom konvencijom o postojanim organskim zagađivalima 2001. godine. Prema EPA-i (Agenciji za zaštitu okoliša SAD-a), PCB je kancerogena tvar kod životinja, a vrlo vjerojatno i kod ljudi. PCB se najviše koristio kao rashladna i izolacijska tekućina u transformatorima i kondenzatorima (transformatorsko ulje). Koristio se i kao sredstvo za plastificiranje u bojama i cementima, kao dodatak raznim uljima, hidrauličkim tekućinama, itd. PCB se uglavnom proizvodi kao kompleksna mješavina, koja sadrži više izomera različitih stupnjeva klorinacije. Toksičnost PCB-a jako varira, ovisno o sadržaju pojedinih kongenera, budući da njihova toksičnost nije jednaka. Koplanarni PCB, poznat kao nonorto-PCB (PCB-i 77, 126, 169) imaju svojstva slična dioksinima, te su stoga među najtoksičnijim kongenerima. PCB pokazuje i mutagena svojstva, budući da interferira s hormonima u organizmu, a sve ovo može uzrokovati i kancerogeno djelovanje, osobito na ženski reproduktivni sustav. Uzrokuje i kožne osipe i slične kožne probleme, a kod djece može uzrokovati loš kognitivni razvoj. Kod životinja hrana kontaminirana PCB-em uzrokuje između ostaloga oštećenja jetre, anemiju, oštećenja štitnjače, oslabljenu reprodukciju, a također ima i teratogeni efekt. PCB se ne nalazi na popisu prioriternih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, a također za njega ne postoje standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja voda. Međutim, PCB se nalazi na listi tvari koje podliježu preispitivanju kako bi se utvrdilo da su prioriterni tvari, ili prioriterni opasne tvari. Prema legislativi rađenoj za područje rijeke St. Lawrence u Kanadi, prag za toksične efekte u sedimentima za ukupni PCB iznosi $0,02 \mu\text{gg}^{-1}$ (Frančičković-Bilinski, 2005). U Hrvatskoj je poznat slučaj velikog onečišćenja PCB-jem u slivu rijeke Kupe 1970-tih godina. Tada je došlo do incidenta u tvornici kondenzatora u Semiču, Slovenija, te su vrlo velike količine PCB-a dospjele u rijeku Krupu, pa Lahinju u Sloveniji, a od tamo došle do Kupe. Onečišćenje se proširilo nizvodno sve do ušća Kupe u Savu, a i do današnjih dana ribe, osobito som, su zagađene visokim koncentracijama PCB-a (URL8). Iz ovih razloga, iako PCB za sada nije na popisu prioriternih tvari, svakako se preporučuje Hrvatskim vodama PCB uključiti među organska zagađivala koja se određuju pri monitoringu u sedimentima.

TOC: Ukupni organski ugljik (TOC – Total Organic Carbon) je količina ugljika vezana u organskoj tvari i stoga se TOC često koristi kao ne-specifični indikator kvalitete vode. TOC se također može odnositi i na količinu organskog ugljika u geološkoj formaciji, tako je npr. u

izvorišnim stijenama za naftu udio TOC-a najmanje 2%, kod površinskih morskih sedimenata je 0,5 wt% u dubokim oceanima, itd. Tipična analiza TOC-a mjeri oboje ukupni prisutni ugljik i tzv. „anorganski ugljik“ (IC – Inorganic Carbon), koji predstavlja udio otopljenog ugljičnog dioksida i ugljikovih kiselih soli. Oduzimanjem anorganskog ugljika iz ukupnog ugljika dobiva se iznos TOC-a. Druga mogućnost za analizu TOC-a uključuje da se prvo ukloni anorganska komponenta ugljika, te se onda izmjeri ostatak. Od ranih 1970-tih TOC se koristi kao analitička tehnika za mjerenje kvalitete vode tijekom procesa pročišćavanja vode za piće. TOC u izvorskim vodama ima porijeklo iz raspadajuće organske tvari, kao i iz umjetnih izvora, kao što su neki deterdženti, pesticidi, gnojiva, herbicidi, industrijske kemikalije itd. Pri kloriranju vode za piće, aktivne klorne komponente (Cl_2 , HOCl , ClO^-) reagiraju s raspadajućom organskom tvari, čime nastaju nus-produkti dezinfekcije vode. Ustanovilo se da stoga vode koje sadrže više ovakve organske raspadajuće tvari tijekom procesa dezinfekcije imaju povećan udio kancerogenih tvari. TOC se ne nalazi na popisu prioriternih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, a također za njega ne postoje standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja voda. On zapravo i nije organsko zagađivalo u punom smislu te riječi. Međutim, svakako je potrebno pri monitoringu sedimenata određivati i TOC, budući da su njegove povišene vrijednosti prva indikacija postojanja zagađenja organskim zagađivalima. TOC je vrlo osjetljivo nespecifično mjerenje svih organskih zagađivala prisutnih u uzorku, te se stoga može upotrijebiti i za regulaciju ispuštanja u okoliš organskih tvari iz proizvodnih pogona. Niske vrijednosti TOC-a mogu potvrditi nepostojanje potencijalno štetnih organskih kemikalija.

Antracen: Antracen je čvrsti policiklički aromatski ugljikovodik formule $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, koji se sastoji od tri kondenzirana prstena benzena, a sastavni je dio katrana. Koristi se u proizvodnji crvene boje alizarin i drugih boja. Katran sadrži oko 1,5% antracena i predstavlja glavni njegov glavni izvor. Antracen je organski poluvodič, koji se koristi kao scintilator detektora visoke energije protona, elektrona i alfa-čestica. Također se koristi za zaštitu drveta, u insekticidima, materijalima za oblaganje. Različiti derivati antracena pronalaze čitav niz primjena. Derivati koji imaju hidroksilnu skupinu su 1-hidroksiantracen i 2-hidroksiantracen, koji su homologni fenolu i naftolima i hidroksiantracen (poznat i pod nazivom antrol i antracenaol). Ovi derivati su farmakološki aktivni. Antracen se također može naći u višestrukim hidroksilnim skupinama, kao što je 9,10-dihidroksiantracen. Za razliku od mnogih drugih policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), antracen nije razvrstan kao kancerogena tvar. Antracen, kao i mnogi drugi PAH-ovi nastaje tijekom procesa izgaranja, a izloženost ljudi događa se uglavnom kroz udisanje duhanskog dima i uzimanja hrane kontaminirane s proizvodima izgaranja. Antracen se nalazi na popisu prioriternih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, i to je definiran kao prioriterna opasna tvar. Za antracen postoje standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja u vodama. Tako SKVO za PGK za kopnene površinske i za ostale površinske vode iznosi $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$, dok SKVO za MGK za kopnene površinske vode i za ostale površinske vode iznosi $0,4 \mu\text{gL}^{-1}$. Svakako se preporuča Hrvatskim vodama uključiti antracen među organska zagađivala čiji se monitoring provodi u sedimentima.

Fluoranten: Fluoranten je policiklički aromatski ugljikovodik (PAH), koji se sastoji od naftalena i benzena, spojenih s petočlanim prstenom. Član je klase PAH-ova poznatih kao neizmjenični PAH, jer ima prstenove drukčije od onih sa šest atoma ugljika. Termodinamički nije stabilan kao piren, jer njegovi elektroni ne mogu rezonirati kroz cijelu strukturu kao oni u pierenu. Fluoranten se može naći u puno produkata sagorijevanja, zajedno s ostalim PAH-ovima. Njegovo prisustvo je indikator manje efikasnosti sagorijevanja, ili sagorijevanja pri nižoj temperaturi. Fluoranten je jedna od 16 prioriternih onečišćujućih tvari prema EPA-i (agenciji za zaštitu okoliša SAD-a). Utvrđeno je kancerogeno djelovanje fluorantena na miševima, međutim na ljudima nije zasigurno potvrđeno, tako da je svrstan u grupu 3 kancerogena. Kao i ostali PAH-ovi, fluoranten nema veliku akutnu toksičnost, ali dugotrajno izlaganje može uzrokovati oštećenja hematološkog, imunološkog, reproduktivnog i živčanog sustava, te smetnje u razvoju. Fluoranten se nalazi na popisu prioriternih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, ali nije klasificiran kao prioriterna opasna tvar. Za fluoranten postoje standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja u vodama. Tako SKVO za PGK za kopnene površinske i za ostale površinske vode iznosi $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$, dok SKVO za MGK za kopnene površinske vode i za ostale površinske vode iznosi $1 \mu\text{gL}^{-1}$. Hrvatskim vodama svakako se preporuča uključiti fluoranten među organska zagađivala čiji monitoring se provodi u sedimentima.

Kloralkan: Kloralkan je naziv za bilo koji haloalkan u kojemu je halogen klor. Haloalkani, koji su još poznati i pod nazivom halogenoalkani ili alkalni halidi, su grupa kemijskih spojeva koja potječe iz alkana koji sadržavaju jedan ili više halogena. Oni su podskup opće klase halogenougljikovodika, premda se često ne pravi razlika među njima. Haloalkani imaju široku komercijalnu primjenu, tako da su poznati pod brojnim komercijalnim i kemijskim imenima. Služe kao sredstva za usporavanje gorenja, gašenje požara, u rashladnim uređajima, za izradu otapala i farmaceutskih proizvoda. Mnogi halokarboni su se pokazali ozbiljnim zagađivalima i toksinima, a klorofluorokarboni dovode do uništavanja ozonskog sloja. Haloalkani su poznati stoljećima, a kloroetan se sintetički proizvodio još u 15. stoljeću, a sistematska sinteza ovakvih spojeva razvijene je u 19. stoljeću. Većina haloalkana u prirodi su antropogenog porijekla, međutim postoje i određeni izvori prirodnih haloalkana, prvenstveno kroz enzimski posredovanu sintezu putem bakterija, gljiva i posebno morskih makro-algi. Danas se upotreba haloalkana znatno smanjila, zbog njihovog negativnog utjecaja na okoliš i znatne toksičnosti. Između ostaloga utvrđena je njihova toksičnost za jetru, a također i njihova kancerogenost. Kloralkan se nalazi na popisu prioriternih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, i to je klasificiran kao prioriterna opasna tvar. Iz ovog razloga, kao i zbog njegove prilično raširene upotrebe u prošlosti, preporuča se Hrvatskim vodama kloralkane uključiti među organska zagađivala čiji monitoring se provodi u sedimentima.

Pentabromdifenileter: Pentabromdifenileter poznat je i pod nazivom pentabromdifenil oksid. To je bromirani protupožarni retardant, koji pripada grupi polibromiranih difenilnih etera (PBDE). Zbog njihove izrazite toksičnosti i postojanosti, njihova industrijska proizvodnja se mora obustaviti po Stockholmskoj konvenciji o

postojanim organskim zagađivalima. Komercijalni pentabromdifenileter je tehnička mješavina različitih PBDE kongenera. Pentabromdifenileter dospijeva u okoliš različitim procesima, a najviše iz industrije koja ga proizvodi, kao i iz proizvoda samih. Povećane koncentracije mogu se naći u zraku, vodi, tlu, hrani, sedimentu, mulju i prašini. U organizam može ući preko hrane ili udisanjem, a skuplja se najviše u masnim naslagama u tijelu, a u organizmu može ostati godinama. Ima izrazita svojstva biomagnifikacije u hranidbenom lancu, više nego bilo koja druga industrijska kemikalija. Iako nema dokazane zdravstvene efekte na ljude, na životinjama je utvrđeno da može imati negativne efekte na jetru, štitnjaču i živčani sustav. Njemačka je još 1986.g. zabranila industrijsku upotrebu pentabromdifeniletera, a Švedska 1999.g. Na nivou Europske Unije upotreba pentabromdifeniletera je zabranjena od 2004, kao posljedica Uredbe o postojećim tvarima 793/93/EEC. U SAD-u je veći broj saveznih država 2007. godine zabranio njegovu upotrebu. Predloženo je i da se pentabromdifenileter doda u Stockholmsku konvenciju, s obzirom da zadovoljava kriterije za tzv. postojana organska zagađivala, kao što su postojanost, bioakumulacija i toksičnost. Nakon 2005. počinju se tražiti različite alternative za zamjenu pentabromdifeniletera kao retardanta. Pentaklordifenileter se ne nalazi na popisu prioritetnih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, ali za njega postoje standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja u vodama. Tako SKVO za PGK za kopnene površinske vode iznosi $0,0005 \mu\text{gL}^{-1}$, SKVO za PGK za ostale površinske vode iznosi $0,0002 \mu\text{gL}^{-1}$, dok SKVO za MGK za kopnene površinske vode i za ostale površinske vode nisu definirani. Hrvatskim vodama se preporučuje pentaklordifenileter uključiti među organska zagađivala čiji monitoring se provodi u sedimentima i provoditi njegov monitoring u sedimentima barem na nekim lokacijama.

Di(2-etilheksil)ftalat (DEHP): DEHP je organski spoj formule $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2$. Najčešći je spoj u klasi ftalata, koji se upotrebljavaju kao plastifikatori. DEHP je diester ftalatne kiseline i razgranatog lanca 2-etilheksanola. To je bezbojna viskozna tekućina, koja je topljiva u ulju, ali ne u vodi. Zbog svojih odgovarajućih svojstava i niskih troškova, DEHP se široko koristi kao plastifikator u proizvodnji artikala od PVC-a, a plastika može sadržavati 1% do 40% od DEHP-a. Također se koristi i kao sredstvo za povezivanje, te kao tekućina u dielektričnim kondenzatorima. Prilikom proizvodnje PVC artikala, često se oslobađaju velike količine DEHP-a i dospijevaju u okoliš, a time i u hranu i vodu. Osobito su povišene koncentracije pronađene u mlijeku i siru. DEHP se hidrolizira u mono-etilheksil ftalat (MEHP), te dalje u ftalatne soli. Akutna toksičnost DEHP-a nije visoka, međutim zabrinjavajuće je njegovo djelovanje na poremećaj endokrinog sustava u slučaju dugotrajne izloženosti. Utvrđeno je i da izloženost DEHP-u ima štetan utjecaj i na srčane stanice, te može uzrokovati poremećaj srčanog ritma. Na nivou EU su od 1999. godine počele određene zabrane pojedinih ftalata, pa i DEHP-a, ali potpuna zabrana na nivou EU još nije dogovorena. DEHP se nalazi na popisu prioritetnih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13. Za njega postoje i standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja u vodama. Tako SKVO za PGK za kopnene površinske vode i SKVO za PGK za ostale površinske vode iznose 1,3

μgL^{-1} , dok SKVO za MGK za kopnene površinske vode i za ostale površinske vode nisu definirani.

Fenoli: Fenoli su klasa kemijskih spojeva koja se sastoji od hidroksil grupe ($-\text{OH}$), koja je direktno vezana na grupu aromatskih ugljikovodika. Fenol, poznat i kao karbolna kiselina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), je najjednostavniji u cijeloj klasi. Fenoli se klasificiraju kao jednostavni fenoli, ili kao polifenoli, na osnovi broja fenolnih jedinica u molekuli. Dobivaju se industrijski, ali neke fenole proizvode i biljke, te mikroorganizmi. Iako su slični alkoholima, fenoli imaju jedinstvena svojstva, kao npr. viša kiselost usljed čvrstih veza aromatskog prstena s kisikom i relativno slabe veze između kisika i vodika. Prirodni fenoli daju okus i boju određenim hranama, te mogu imati ljekovita svojstva. Tako se i aspirin dobiva iz prirodnog biljnog fenola – salicilne kiseline. Klorinirani fenoli su gotovo svi antropogenog porijekla i mogu predstavljati ozbiljna zagađivala. Upotreba fenola je vrlo raznolika: upotrebljavaju se kao slimicidi u industrijskim vodenim sustavima, kao sredstvo za dezinfekciju, u medicini kao antiseptici, kao sredstva za zaštitu drveta, sastojci pesticida. Fenoli mogu dospjeti u okoliš iz procesa njihove proizvodnje, ili iz upotrebe proizvoda koji ih sadrže. Fenole se može pronaći i u ispušnim plinovima vozila, dimu cigareta i šumskim požarima. Prekomjerna izloženost fenolima može uzrokovati čitav niz zdravstvenih efekata, između kojih oštećenja mozga, probavnog sustava, očiju, srca, bubrega, jetre, pluća, živaca, kože. Fenoli mogu uzrokovati i genetska oštećenja. Ribe su osobito osjetljive na zagađenje vode fenolima. Prema odluci EC 1179/94, OJ L131, 26.5.94, p.3., prema regulativi 793/93 fenoli se smatraju prioritetnim tvarima. Neki fenoli, kao npr. nonifenol, 4-nonifenol, oktifenol i (4-(1,1',3,3'-tetrametilbutil)fenol se nalaze na popisu prioritetnih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13. Nonifenol i 4-nonifenol su definirani i kao prioritetna opasna tvar. Za fenole po hrvatskoj legislativi ne postoje standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja u vodama. Međutim, prema USA legislativi definirani su kriteriji kvalitete sedimenta s obzirom na ukupne fenole. Tako prema USA federalnim kriterijima nezagađenima se smatraju sedimenti s $<0,42 \mu\text{g g}^{-1}$ ukupnih fenola, umjereno zagađeni su oni s $0,42-0,65 \mu\text{g g}^{-1}$, dok su jako zagađeni sedimenti oni s $>0,65 \mu\text{g g}^{-1}$ (Frančišković-Bilinski, 2005). Iako se u dosadašnjem preliminarnom monitoringu sedimenta koji provode Hrvatske vode fenoli nisu određivali, zbog njihovog značaja i velike potencijalne toksičnosti svakako se preporučuje u budućem monitoringu sedimenta određivati fenole, osobito na lokacijama za koje se pokazalo da imaju povišene njihove koncentracije.

5.3. Izbor ostalih tvari za monitoring u sedimentima

Od ostalih tvari koje svakako treba uključiti u monitoring sedimenta potrebno je obuhvatiti nutrijente, tj. nitrata i fosfate. Hrvatske vode su već u okviru monitoringa sedimenta određivale ukupni dušik i ukupni fosfor, što se svakako preporuča nastaviti. Budući da je određivanje nutrijenata u sedimentima u svijetu još u počecima, te njihovo određivanje još nije rasprostranjeno, za sada se ne može očekivati da Hrvatske vode u skoro vrijeme uvedu njihov monitoring. Njihovo spominjanje u ovom elaboratu se može shvatiti kao neki dugoročan cilj i kao poziv na praćenje svjetskih trendova u ovom području.

Nitrati: Nitrat je poliatomski ion molekularne formule NO_3^- i molekularne mase $62,0049 \text{ g mol}^{-1}$. Anion je konjugirana baza dušične kiseline, koji se sastoji od jednog središnjeg atoma dušika okruženog trima jednakim povezanim atomima kisika u trokutastom planarnom rasporedu. Gotovo sve anorganske nitratne soli su topljive u vodi na standardnoj temperaturi i tlaku. Nitrati se najviše proizvode za upotrebu kao gnojiva u poljoprivredi, zbog njihove visoke topljivosti i biorazgradivosti. Glavni nitrati su amonijeve, natrijeve, kalijeve i kalcijeve soli. Druga važna upotreba nitrata je kao sredstva za oksidaciju, koja se najviše upotrebljavaju u eksplozivima, gdje nagla oksidacija oslobađa veliki volumen plinova. Mješavine nitratnih soli se koriste i za povećanje čvrstoće pojedinih metala. Jedna od upotreba nitrata je u konzerviranju hrane, osobito mesa, međutim to je vrlo kontroverzno zbog poznatog štetnog djelovanja. Između ostaloga, nitrati i nitriti mogu dovesti do poremećaja u funkciji hemoglobina da prenosi kisik, pa to može dovesti do manjka kisika u organizmu. Simptomi trovanja nitratima uključuju ubrzan rad srca i ubrzano disanje, a u teškim slučajevima krv i tkiva mogu poprimiti plavu ili smeđu boju. Vrlo je štetan utjecaj nitrata i na vodene sustave, tako da visoke koncentracije nitrata u slatkovodnim ili estuarijskim sustavima u blizini kopna mogu uzrokovati ugibanje riba. Također, koncentracije od preko $30 \mu\text{gg}^{-1}$ nitrata mogu usporiti rast, oštetiti imunološki sustav i uzrokovati stres kod mnogih vodenih organizama. Međutim, stavovi o toksičnosti nitrata su danas vrlo podložni raspravi i još ne postoje točni protokoli i legislative. U većini slučajeva povišenih koncentracija nitrata u vodenim sustavima, njihov primarni izvor je površinsko otjecanje s agrarnih površina, koje dobivaju velike količine nitratnih gnojiva. To dovodi do eutrofikacije voda i može uzrokovati intenzivni rast algi. Postupno ovo može dovesti do anoksije u vodi i do nastanka mrtvih zona, a može uzrokovati i brojne druge promjene u ekosustavu, uzrokovati neravnotežu u zastupljenosti pojedinih organizama prema drugima i slično. Iz ovog razloga, nitrati se često koriste kao indikator kvalitete vode. Iako se nitrati ne nalaze na popisu prioritetnih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13, svakako se preporučuje Hrvatskim vodama uključiti ih u program monitoringa sedimenata, osobito u poljoprivrednim krajevima. Trenutno Hrvatske vode provode određivanje ukupnog dušika u sedimentu, koji može biti dobar indikator zagađenja nitratima. Ukupni dušik svakako i dalje treba određivati, međutim, bilo bi poželjno da Hrvatske vode pokušaju u dogledno vrijeme uspostaviti metodu za određivanje nitrata, čije je temelje postavio Afghan i sur. (1975). Također, važno je pratiti novu literaturu i legislativu oko nitrata, budući da je čitava problematika oko njih još u fazi rasprave.

Fosfati: Fosfat (PO_4^{3-}) je anorganski spoj, sol fosforne kiseline. Fosfatni ion je poliatomski ion molarne mase $94,97 \text{ g mol}^{-1}$, koji se sastoji od jednog centralnog atoma fosfora okruženog s 4 atoma kisika u tetraedralnoj formi. U organskoj kemiji fosfat ili organofosfat je ester fosforne kiseline. Organski fosfati su važni u biokemiji i biogeokemiji i ekologiji, dok se anorganski fosfati koriste za dobivanje fosfora u poljoprivredi i industriji. Na povišenim temperaturama u krutom stanju fosfati mogu kondenzirati i formirati pirofosfate. Mnogi fosfati nisu topljivi u vodi na standardnoj temperaturi i tlaku. Natrijevi, kalijevi, rubidijevi, cezijevi i amonijevi fosfati su svi topljivi u vodi. Većina ostalih fosfata su ili slabo

topljivi ili netopljivi u vodi. Kao pravilo, hidrogen i dihidrogen fosfati su malo topljiviji od ostalih fosfata, a pirofosfati su najtopljiviji u vodi. U vodenim sustavima fosfati mogu postojati u 4 oblika: u strogo bazičnim uvjetima predominantan je PO_4^{3-} ion, u blago bazičnim uvjetima predominantan je HPO_4^{2-} ion, u blago kiselim uvjetima najčešći je dihidrogen fosfat ion (H_2PO_4^-), dok je u jako kiselim uvjetima glavna forma trihidrogen fosfat (H_3PO_4). Međutim, fosfati se najčešće nalaze u obliku adenozin fosfata (AMP, ADP i ATP) i u DNA i RNA i stoga imaju vitalnu ulogu u svim živim organizmima. Dostupnost fosfata može utjecati na stopu rasta organizama, a fosfati imaju veći utjecaj na slatkovodne okoliše, dok nitrati imaju više utjecaja na marinske okoliše. Kao i kod nitrata, povećane koncentracije fosfata mogu imati značajne ekološke posljedice, koje se u prvom redu manifestiraju procesima eutrofikacije, uslijed kojih dolazi do intenzivnog rasta populacija jednih organizama na račun drugih. U kontekstu zagađenja, fosfati su jedna od komponenata ukupnih otopljenih krutih tvari, te jedan od glavnih indikatora kvalitete vode, iako sav fosfor nije u molekularnom obliku koji alge mogu konzumirati. Fosfatni depoziti mogu prirodno sadržavati značajne količine prirodnih teških metala, tako da se uz njih mogu pojaviti i povećane koncentracije kadmija, olova, nikla, bakra, kroma i urana. Svi ovi teški metali mogu dospjeti u podzemne vode ili u obližnje estuarije, a od tamo u hranidbeni lanac. U mnogim zemljama izražen je i problem povišenja koncentracija urana u pitkoj vodi, do kojeg dolazi uslijed upotrebe fosfatnih gnojiva u poljoprivredi. Slično kao i nitrati, ni fosfati se ne nalaze na popisu prioritetnih tvari iz Uredbe o standardu kakvoće voda, "Narodne novine" broj 73/13. Međutim, unatoč tome svakako se preporučuje Hrvatskim vodama uključiti ih u program monitoringa sedimenata, osobito u poljoprivrednim krajevima. Trenutno Hrvatske vode provode određivanje ukupnog fosfora u sedimentu, koji može biti dobar indikator zagađenja fosfatima. Ukupni fosfor u sedimentima svakako i dalje treba određivati, međutim, bilo bi poželjno da Hrvatske vode pokušaju u dogledno vrijeme uspostaviti metodu za određivanje fosfata, opisanu u Serrano i sur. (2000). Također, važno je pratiti novu literaturu i legislativu oko fosfata, budući da je, slično kao i kod nitrata, čitava problematika oko njih još u fazi rasprave.

6. PRIJEDLOG UČESTALOSTI UZORKOVANJA I ISPITIVANJA

European sediment network (SEDNET, 2004) je objavio dokument koji diskutira vođenje monitoringa sedimenata za Europsku okvirnu direktivu (European framework directive). Između ostaloga, tamo se raspravlja i o učestalosti uzorkovanja i ispitivanja sedimenata u programima monitoringa u pojedinim europskim zemljama. Prije započinjanja nekog programa monitoringa, neophodno je uspostaviti kvantitativne ciljeve. Na primjer, ovakav cilj može biti da se detektira svaka godišnja promjena nekog parametra od 5% unutar perioda od 10 godina, s razinom pouzdanosti od 90%. Jedna od stvari koje treba definirati je i frekvencija (učestalost) uzorkovanja. Frekvencija uzorkovanja se mora definirati na lokalnoj bazi, uzimajući u obzir stopu sedimentacije vodnog proučavanog tijela i hidrološke uvjete (npr. poplavne događaje). Tipična frekvencija uzorkovanja obično varira od jednom godišnje

do jednom u tri godine za velike rijeke i estuarije, koji imaju visoke stope sedimentacije do jednom u 6 godina za prirodna jezera ili obalna područja s vrlo niskim stopama sedimentacije. Vrlo je važno lokacije za monitoring sedimenata predvidjeti na mjestima koja su reprezentativna za pojedino vodno tijelo, ili klaster vodnih tijela. Kad god je to moguće, uzorkovanje treba provesti u ne-erozivnim područjima, gdje se obično taloži sediment s relativno visokim udjelom gline i silta, koji će omogućiti mjerljive koncentracije zagađivala.

U Hrvatskoj su istraživanja balansa sedimenata u rijekama i brzine sedimentacije i erozije u samim začecima, a prva istraživanja se odvijaju u okviru Međunarodne komisije za bazen rijeke Save, te SEDNET-a. Objavljene su smjernice prema uvođenju održivog menadžmenta sedimenata na primjeru bazena rijeke Save (SEDNET, 2013). Prema navedenom u spomenutom elaboratu SEDNET-a, parametre opterećenja sedimenata u Hrvatskoj prati Hidrološki odsjek DHMZ-a, te su ova mjerenja suspendiranog sedimenta dio redovnog hidrološkog monitoringa. Ovaj monitoring se provodi svakodnevno na 10 postaja, od kojih su 4 na rijeci Savi, a 6 na njezinim pritokama. Mjerenja uključuju točkasta mjerenja koncentracije sedimenta, izračun opterećenja vodotoka sedimentom, mjerenja profila koncentracije sedimenta, distribuciju veličine zrna suspendiranog sedimenta (periodično). Nema podataka o sličnim mjerenjima na ostalim vodotocima i drenažnim bazenima u Hrvatskoj. Također, u Hrvatskoj ne postoje istraživanja erozije tla.

Budući da na hrvatskim vodotocima ne postoje sustavna istraživanja o brzini sedimentacije, bilo bi dobro u bližoj budućnosti provesti ovakva istraživanja. Ipak, zbog karakteristika naših vodotokova, za očekivati je da je u njima brzina sedimentacije dosta visoka, te je iz ovog razloga za očekivati da su moguće dosta brze promjene sastava recentnog sedimenta u vremenu. Također, do sada u Hrvatskoj (osim odnedavno ograničenog programa preliminarnog monitoringa) nije postojao sustavni monitoring riječnih sedimenata, tako da osim znanstvenih istraživanja provedenih na nekim područjima, na brojnim hrvatskim vodotocima uopće nije poznato stanje sedimenata. Iz ovog razloga svakako se može preporučiti Hrvatskim vodama uzorkovanje sedimenata i analiza preporučenih parametara na svim određenim lokacijama jednom godišnje, tijekom perioda od idućih 5 godina. Iznimno, na nekim lokacijama gdje je to spomenuto u opisu dotične lokacije, poput Bosuta nizvodno od Vinkovaca, iz određenih razloga može se na neki vremenski period preporučiti češće uzorkovanje. Hrvatske vode su u svom programu preliminarnog monitoringa sedimenata na većini lokacija već uspostavile učestalost uzorkovanja jednom godišnje, tako da je to još jedan argument više, kako bi se na tim lokalitetima osiguralo postojanje pravilnog vremenskog niza podataka. Nakon proteka perioda od 5 godina, potrebno je izvršiti detaljnu analizu dobivenih podataka na svim lokacijama. Tada će se moći utvrditi na kojim lokacijama postoje određena onečišćenja i koliko su intenzivna. Također, tada će se moći utvrditi na kojim lokacijama je nepotrebno uzorkovanja i analize provoditi svake godine. U principu, na svim lokacijama na kojima se nakon proteka 5 godina pokaže da su godišnje promjene kemijskog sastava sedimenta, odnosno koncentracije nekog zagađivala minimalne, moći će se prorijediti uzorkovanje na jednom u dvije ili čak jednom u tri godine, pogotovo na mjestima gdje ne postoji veće

zagađenje i kada nije riječ o nekoj izuzetno bitnoj lokaciji. Također će se moći izdvojiti lokalitete na kojima su prisutna veća onečišćenja, ili gdje su prisutne veće godišnje promjene koncentracija, a na tim lokalitetima svakako će valjati i dalje nastaviti uzorkovati svake godine, a na nekim lokalitetima moguće i češće, npr. jednom u svakom godišnjem dobu.

2010. godine je Europska Komisija izdala dokument pod nazivom: „**COMMON IMPLEMENTATION STRATEGY FOR THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE (2000/60/EC) - Guidance Document No: 25 – Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive**“. U sklopu ovog dokumenta izašlo je poglavlje br.5, koje se bavi monitoringom kemijskih tvari u sedimentu. Između ostaloga, u ovom poglavlju je detaljno razrađena strategija uzorkovanja, te izbor postaja uzorkovanja, kao i frekvencija uzorkovanja, izbor frakcije, itd.

Prema ovom dokumentu – mogu postojati dvije različite strategije uzorkovanja:

1. Probabilistički pristup, koji je primjereniji za karakterizaciju difuznih izvora.
2. Ciljani pristup, u kojemu se postaje uzorkovanja biraju na bazi ranijeg znanja ostalih faktora.

Ciljani pristup je pogodan u slučajevima kada su granice lokacije dobro definirane, a također je pogodan za provedbu inicijalnog skrininga, kako bi se lakše identificiralo kritične lokacije.

Lokacije postaja uzorkovanja sedimenata predložene ovim elaboratom izabrane su ciljanim pristupom, tj. predložene su na osnovi ranijeg znanja o ovim lokacijama i vodotocima, kao i na osnovi raspoloživih podataka i saznanja o točkastim izvorima različitih onečišćenja na pojedinim lokacijama. Ovakav ciljani pristup je posebno pogodan u slučaju limitiranog proračuna za monitoring, jer znatno smanjuje broj potrebnih lokacija u odnosu na slučaj kada se one biraju na osnovu probabilističkog pristupa.

Za analizu trenda pojedinog zagađivala, strategija uzorkovanja, kao i analitičke procedure moraju osigurati kontinuitet s prethodno postojećim programima monitoringa, kojega je svakako potrebno zadržati. Upravo iz ovog razloga ovim elaboratom se posebna pažnja daje nastavku dugogodišnjeg kontinuiranog uzorkovanja i analiziranja istih parametara na postajama uspostavljenima na samim počecima monitoringa sedimenata u Hrvatskoj. Između ostaloga iz istih razloga se predlaže posebno praćenje stanja na rijeci Kupi, budući da na njoj postoje podaci za usporedbu od prije više od jednog desetljeća, te je stoga ova rijeka vrlo pogodna za praćenje trendova velikog broja zagađivala u duljem vremenskom razdoblju.

Što se tiče izbora postaja uzorkovanja sedimenta, **Guidance Document No: 25** donosi slijedeće važne preporuke i napomene, koje su sve uzete u obzir pri izradi ovog elaborata:

-Kojegod vodno tijelo bilo u pitanju, sedimenti se trebaju uzorkovati na lokacijama koje su reprezentativne za to vodno tijelo ili skupinu vodnih tijela. Ovo zahtijeva razumijevanje hidroloških i geomorfoloških karakteristika, kao i izvora onečišćenja. Ove informacije se mogu dobiti iz ranijih istraživanja, trenutnih programa monitoringa, ili za ovu potrebu provedenog preliminarnog istraživanja;

-Sedimenti su mnogo manje vremenski varijabilni, ali su istovremeno i mnogo više heterogeni nego vode. Stoga se prije uzorkovanja treba provesti „pilot-faza“, u kojoj će se definirati jedan ili više transekata (prema veličini područja), gdje će se izabrati pet točaka po

transektu. Na svakoj točki uzorkovanja potrebno je sakupiti pet ili više uzoraka površinskog sedimenta. Čitav transekt se smatra kao jedna točka uzorkovanja, a koristi se homogeniziran i prosijan materijal;

-U homogenim vodnim tijelima, kao što je npr. neko čisto jezero, broj postaja uzorkovanja sedimenta može biti relativno mali. Međutim, ako se očekuju veći gradijenti kao posljedica morfoloških promjena terena, ili pak unosa zagađivala, te općenito na „vrućim točkama“ potrebno je definirati veći broj postaja. Na ovo pravilo se izuzetno pazilo u postupku određivanja lokacija monitoringa predviđenih ovim elaboratom. Stoga je na uključenim jezerima i akumulacijama, koja su sva uglavnom homogena, ovim elaboratom predviđeno uzorkovanje samo na jednoj točki. Također, na rijekama koje velike odsjeke teku ujednačenim terenom, a na tom dijelu se ne nalazi neki veći točkasti izvor onečišćenja postaje su rijetko raspoređene, a istovremeno su gušće raspoređene na onim vodotocima koji teku kroz područja različite morfologije ili na njima postoji izrazit točkasti izvor zagađenja;

-Poznati točkasti izvori onečišćenja, kao npr. od sadašnje ili nekadašnje industrije, zaslužuju specijalnu pažnju, posebno iz razloga što oni nisu reprezentativni i mogu znatno utjecati na cjelokupnu evaluaciju određenog vodnog tijela. Pritoke također vrlo često imaju različitu vodu i suspendirani materijal/sediment od glavne rijeke. Iz ovog razloga je potrebno uzeti uzorak nizvodno od točkastog onečišćenja, odnosno od pritoke, na mjestu gdje je uspostavljeno njihovo potpuno miješanje. Prema čl.4. Direktive 2008/105/EC, zone miješanja trebaju odrediti zemlje članice, a tehnički priručnik o tome je još u pripremi;

-Mrežasta taložna područja s mekanim sedimentom, kojega karakterizira relativno visok udio fine frakcije (frakcija $<63 \mu\text{m}$, koja se sastoji od silta i gline) se trebaju preferirati kao lokacije uzorkovanja, dok područja u kojima sediment sadrži treset, šljunak ili komade stijena treba izbjegavati. Kao važno pravilo treba uzeti da sedimenti moraju uzorkovati najmanje 5% fine frakcije ($<63 \mu\text{m}$), a informaciju o tome se može dobiti iz prethodnih preliminarnih probnih istraživanja;

-Alternativno, u slučajevima rijeka bez sedimenata, ili s perturbiranim sedimentima, SPM i svježe istaloženi sediment se mogu upotrijebiti za sakupljanje željene fine frakcije, uzimajući u obzir činjenicu da se taloženje suspendiranih čestica iz vodenog stupca više odvija u područjima s relativno malom energijom vode. U rijekama su takva područja na konkavnim dijelovima meandara;

-U estuarijima je postaju uzorkovanja potrebno locirati uzvodno od granice utjecaja plime;

-U jezerima i akumulacijama područja najveće energije su blizu utoka rijeka, kao i na obalama zbog valova. Stoga za uzorkovanje sedimenta treba birati mjesta na kojima nema većih valova i koja su podalje od utoka vodotoka u jezero;

-Kad je cilj monitoringa praćenje vremenskog trenda kemijskog zagađenja, izuzetno je važno tijekom dugog niza godina uzorkovati na posve istoj lokaciji. Stoga je vrlo bitno da su sve odabrane lokacije kontinuirano dostupne, te da su vrlo dobro definirane geografskim koordinatama. Ovo je sve izvršeno u ovom elaboratu, u kojemu je između ostaloga dana pregledna tablica s točnim koordinatama lokacija, kao i napravljen detaljni prikaz u GIS-u.

Guidance Document No: 25 donosi i slijedeće napomene, a koje se tiču frekvencije uzorkovanja: Kao rezultat obično ograničene brzine sedimentacije (obično 1-10 mm/god) i fizičkog, te biološkog miješanja površinskih sedimenata, sastav sedimenta je obično relativno stabilan u usporedbi s koncentracijama zagađivala u vodenom stupcu. Kao posljedica toga, uzorkovanje sedimenata generalno zahtijeva nižu frekvenciju nego uzorkovanje površinskih voda. Direktiva 2008/105/EC navodi da se uzorkovanje sedimenta treba izvršiti s minimalnom frekvencijom jedan puta godišnje za usporedbu sa standardima kvalitete, a jednom u tri godine za analizu vremenskog trenda, ukoliko eksperti ne zaključe da je potreban drukčiji interval. Ovakva frekvencija omogućiti će uočavanje mogućih promjena u sedimentu. Preporuke koje su dane ovim elaboratom posve su u skladu s ovim navodima.

Guidance Document No: 25 se osvrće i na hidrološke uvjete tijekom uzorkovanja: preporuča se da se uzorkovanje poduzima tijekom perioda s niskim brzinama riječne struje, a to je uglavnom vrijeme najnižeg protoka. Također je vrlo značajno svake godine na istoj lokaciji uzorkovati pod sličnim hidrološkim uvjetima u slično doba godine. Kao što je ovim elaboratom i preporučeno (napraviti reviziju frekvencije nakon 5 godina), po navedenom dokumentu se frekvencija uzorkovanja sedimenta može reducirati kada se vrijednosti određenih parametara spuste dovoljno ispod ciljanih vrijednosti, ili pak kada se ne može opaziti značajan vremenski trend.

Također se u navedenom dokumentu definira dubina sedimenta koju treba uzorkovati. Preporuča se uzorkovati najgornji sloj sedimenta od 1 do 5 cm dubine, a samo se na velikim brzim rijekama preporuča ići više u dubinu. U svakom slučaju mora se evidentirati za svaku postaju uzorkovanja koliki se sloj sedimenta uzima i na svakom uzorkovanju bi se trebalo toga držati.

Dokumentom je definirana i preporuka o frakciji sedimenta na kojoj će se raditi analize, budući da je veličina zrna jedan od najvažnijih faktora koji kontroliraju raspodjelu prirodnih i antropogenih komponenti u sedimentu. Ukoliko se analizira ukupni sediment (npr. <2 mm), zbog njegovog različitog sastava na pojedinim lokacijama može se steći kriva slika o raspodjeli pojedinih zagađivala. Iz ovih razloga ovim dokumentom je preporučeno sijanje na sitnije frakcije, kako bi se izbjegla varijabilnost. Idealno bi bilo raditi na frakciji <20 µm, međutim u dokumentu se ističe da to nije neophodno, pa se iz pragmatičnih razloga (kako bi se izbjegao naporan rad na dobivanju dovoljno ove sitne frakcije) preporučuje korištenje frakcije silta+glina, dakle frakcije <63 µm. Upravo to je preporučeno Hrvatskim vodama u ovom elaboratu. Druga mogućnost koju dokument spominje bi bila raditi analize na frakciji <2 mm, a onda rezultate normalizirati na frakciju <63 µm, međutim to se ne preporučuje, jer bi to zahtijevalo provođenje detaljne granulometrijske analize, što samo komplicira stvari.

Standardi koje se preporučuje primjenjivati prilikom uzorkovanja su slijedeći standardi iz serije ISO 5667: Dizajn programa uzorkovanja (ISO, 2006); Čuvanje i rukovanje uzorcima (ISO, 2003); Uzorkovanje rijeka i potoka (ISO, 2005); Uzorkovanje iz jezera (ISO, 1987); Uzorkovanje sedimenata s dna (ISO, 1995); Vodič o čuvanju i rukovanju s muljem i uzorcima sedimenata (ISO, 1999) i Uzorkovanje morskih sedimenata (ISO, 2004).

Razmatra se i potreban volumen uzorka: Za analizu elemenata u tragovima preporuka je uzeti 50 ml, a za analizu organskih mikro-zagađivala 200 ml. Međutim, preporuke su vrlo okvirne, te se napominje da količina uzorka koja će na kraju biti uzorkovana između ostaloga ovisi i o granulometrijskom sastavu sedimenta tj. postotku fine frakcije, te o poroznosti sedimenta. Kod krupnozrnatijeg sedimenta i kod veće poroznosti potrebno je uzeti znatno više uzorka.

U **Guidance Document No: 25** se spominju i različiti uzorkivači sedimenta: to mogu biti „grab sampleri“ (uzorkivači za grabljenje sedimenta) i koreri (za uzimanje sedimentne jezgre). Upotreba jednog ili drugog ovisi o tipu sedimenta, dubini vode i slično. Npr. kod vrlo mekanog sedimenta na dnu sistemi za grabljenje nisu pogodni, kao ni kod glina, jer u njih teže prodiru. Koreri se više koriste kad je potrebno dobiti informaciju o vertikalnom profilu sedimenta. Nije dobro koristiti metalne uzorkivače, osobito one koji sadrže Ni i Cr, kako ne bi došlo do kontaminacije uzorka. Na mjestima gdje nema sedimenta mogu se koristiti centrifugalne pumpe i zamke za sediment, kako bi se iz suspendirane tvari u vodi dobio uzorak sedimenta.

Nakon uzimanja uzorka, odmah na terenu se preporuča uzorak prosijati kroz sito od 2 mm, kako bi se uklonilo različite nečistoće, a sijanje je najbolje provoditi ambijentalnom vodom. Uzorci se nakon toga spremaju u staklene boce za analize organskih zagađivala i plastične boce za analize elemenata, a one se trebaju ispuniti uzorkom do vrha, kako bi se što više smanjio volumen prisutnog zraka i time moguća oksidacija. Uzorke bi bilo poželjno čuvati u hladnjaku na temperaturi oko 4°C i što prije ih dopremiti u laboratorij. Ovdje prestaje terenski i započinje laboratorijski rad, tako da se daljnje preporuke ovog dokumenta za postupanje s uzorcima neće spominjati, budući da su izvan teme ovog elaborata.

7. PRIJEDLOG POSEBNOG PROGRAMA MONITORINGA ZA RIJEKU KUPU*

7.1. Razlozi za uspostavu posebnog programa monitoringa za rijeku Kupu

Glavni razlog za uspostavu posebnog programa monitoringa za rijeku Kupu je njezin izuzetan značaj. Rijeka Kupa i njezin sliv zauzimaju centralno mjesto na karti Hrvatske, te se može reći da je Kupa „rijeka u središtu Hrvatske“, tim više što obuhvaća čitav prijelazni prostor između Jadranske i Panonske Hrvatske. Treba svakako spomenuti i činjenicu da ovaj sliv premašuje granice Hrvatske, te ima supreregionalni značaj. Drenažni sustav Kupe ima površinu od 10605 km², od kojih se 79,32% nalazi u Hrvatskoj, 18,32% u Sloveniji, te 2,36% u Bosni i Hercegovini. Rijeka Kupa izvire podno planine Risnjak, na području Nacionalnog parka Risnjak. Zanimljivo je istaknuti da se izvor Kupe nalazi svega 23 km od obale Jadranskog Mora, a njene vode pripadaju Crnomorskom slivu i završavaju u preko 1000 km udaljenom Crnome Moru. Rijeka Kupa je dugačka 296 km, a teče pretežno smjerom zapad-istok sve do ušća u Savu kod Siska. Kupa je najduža i najveća hrvatska rijeka koja se čitavim svojim tokom

nalazi unutar Hrvatske ili na njenoj granici, za razliku od većih rijeka Save i Drave, čiji se samo dijelovi nalaze unutar Hrvatske. U sliv Kupe također spadaju i Plitvička Jezera, tako da se unutar njega nalaze dva nacionalna parka: Risnjak i Plitvice, te jedan Park prirode: Žumberak, više zaštićenih krajolika i posebnih rezervata, kao npr. Kamačnik, Vražji prolaz, Zeleni Vir, te jedan budući park prirode (ili regionalni park) u razmatranju: Mrežnica. Izvan ovih zaštićenih dijelova prirode ovaj prostor obiluje brojnim prirodnim ljepotama.

Također, još jedan od razloga zašto je bitno uspostaviti detaljni monitoring rijeke Kupe je što je njezin sliv najbolje znanstveno istražen u čitavoj Hrvatskoj, te postoje detaljne baze objavljenih podataka od prije više od desetljeća, koji mogu poslužiti kao svojevrsno „nulto stanje“ za usporedbu s novim rezultatima. U poglavlju 2. ovog elaborata iznesen je detaljan pregled dosadašnjih znanstvenih istraživanja na rijeci Kupi i u njenom drenažnom bazenu.

Još jedan važni razlog za uspostavu detaljnog monitoringa rijeke Kupe je specifičnost prisutnih onečišćenja, koja izlaze iz okvira uobičajenih tvari predviđenih za ispitivanje u okviru redovnog monitoringa. Najdrastičniji primjer za ovo je izuzetno velika barijeva anomalija u rijeci Kupi, nastala uslijed nepažljivog odlaganja otpada iz rudnika barita u Homeru kod Lokava. U Kupi su također uslijed davnog incidenta u Sloveniji prisutne povećane koncentracije PCB-a, a uslijed donosa iz nekih pritoka (Korana, Mrežnica) postoje i povećane koncentracije još nekih elemenata, poput urana i mangana. Stoga će u posebnom poglavlju biti raspravljene i preporučene potencijalno štetne tvari koje bi svakako trebalo određivati u ovom programu posebnog monitoringa za rijeku Kupu.

***Ovim elaboratom daje se ovaj prijedlog o detaljnijem monitoringu rijeke Kupe i navode se razlozi za njegovo predlaganje, međutim na Hrvatskim vodama je da (među ostalim i na osnovu postojanja ili ne postojanja materijalnih sredstava i ljudskih resursa) odluče hoće li se (i kada) ovaj „posebni program“ usvojiti i ako da na koji vremenski period.**

7.2. Prijedlog reprezentativnih mjernih postaja za program posebnog monitoringa za rijeku Kupu

Na rijeci Kupi Hrvatske vode u okviru programa preliminarnog monitoringa sedimenata već imaju dvije postaje – Bubnjarci i Sisak. A u okviru novog prijedloga Hrvatskih voda za uspostavu novih reprezentativnih postaja monitoringa sedimenata, na rijeci Kupi su predviđene još dvije postaje – Ozalj i Vodostaj. Postaje iz dosadašnjeg monitoringa se ne podudaraju s prijedlogom programa posebnog monitoringa za rijeku Kupu, te se zbog nastavka neprekinutog niza podataka preporučuje njihovo zadržavanje i monitoring po dosadašnjem uhdanom programu. Novopredložene dvije postaje po planu Hrvatskih voda za uspostavu novih reprezentativnih postaja monitoringa sedimenata u cijeloj Hrvatskoj (Ozalj i Vodostaj) posve se podudaraju s prijedlogom postaja u okviru programa posebnog monitoringa za rijeku Kupu, koji se predlaže ovim elaboratom. Stoga ove dvije postaje mogu biti sastavnim dijelom jednog i drugog programa, ali nema potrebe za dvostrukim

uzorkovanjem, već ih je dovoljno obuhvatiti jednim uzorkovanjem, a prošireni parametri koji će se određivati na rijeci Kupi ionako obuhvaćaju sve one parametre koji se provode redovnim monitoringom.

Predlaže se uspostaviti 17 postaja za program posebnog monitoringa za rijeku Kupu, koje su nizvodnim redosljedom (od K-1 do K-17) prikazane u Tablici 3 i u GIS karti u elektronskim materijalima u prilogu. U GIS karti ove postaje posebnog monitoringa za rijeku Kupu prikazane su kao posebna kategorija br. 7 na istom kartografskom prikazu sa svim ostalim postajama monitoringa u Hrvatskoj prikazanim po kategorijama. Sve ove postaje približno odgovaraju postajama iz disertacije Frančišković-Bilinski (2005), te je u drugom stupcu tablice naveden broj uzorka s te lokacije, kako je numerirano u navedenoj disertaciji, da bi se podaci mogli lakše uspoređivati. U tablici se također navodi ime lokaliteta, vodotok, vodotok u koji utječe, te geografske koordinate i približna nadmorska visina.

Tablica 3. Prijedlog postaja posebnog monitoringa za rijeku Kupu

Br. postaje	Br. uzorka u Frančišković-Bilinski (2005)	Lokalitet	Vodotok	Vodotok utječe u	Koordinate	n. v. (m)
K-1	53	Hrvatsko, uzvodno od ušća Čabranke	Kupa	Savu	45°31'26" N 14°42'02" E	291
K-2	56	Hrvatsko, nizvodno od ušća Čabranke	Kupa	Savu	45°31'34" N 14°42'04" E	289
K-3	52	Brod na Kupi	Kupa	Savu	45°27'53" N 14°51'22" E	223
K-4	50	Žaga	Kupa	Savu	45°31'41" N 14°55'24" E	215
K-5	49	Severin na Kupi	Kupa	Savu	45°25'30" N 15°09'27" E	172
K-6	5	Jakovci Netretički	Kupa	Savu	45°29'42" N 15°22'21" E	150
K-7	2	Jurovo (kupalište)	Kupa	Savu	45°37'36" N 15°18'11" E	133
K-8	4	Ozalj (ispod HE)	Kupa	Savu	45°36'52" N 15°28'47" E	117
K-9	9	Levkušje – Zorkovac	Kupa	Savu	45°34'41" N 15°31'13" E	113
K-10	13K	Karlovac – Vodostaj	Kupa	Savu	45°30'03" N 15°34'36" E	106
K-11	28	Donja Rečica	Kupa	Savu	45°28'51" N 15°39'60" E	105
K-12	29	Zamršlje – Gorenjski Kraj	Kupa	Savu	45°30'24" N 15°41'42" E	102
K-13	36	Lijevo Sredičko	Kupa	Savu	45°31'49" N 15°53'04" E	101
K-14	38	Pokupsko (Sunčani Brijeg)	Kupa	Savu	45°29'16" N 16°00'35" E	100
K-15	45	Letovanić	Kupa	Savu	45°30'15" N 16°12'03" E	98
K-16	41	Petrinja (gr. kupalište)	Kupa	Savu	45°26'41" N 16°16'10" E	97
K-17	44	Sisak (kupalište Zibel)	Kupa	Savu	45°28'33" N 16°21'35" E	94

U nastavku će biti detaljno opisane sve navedene postaje K-1 – K-17, te navedene dosadašnje znanstvene spoznaje o sedimentima na tim lokacijama, kao i sve ostale bitne informacije za uspostavu posebnog programa monitoringa za rijeku Kupu.

K-1, Hrvatsko – uzvodno od ušća Čabranke: Rijeka Kupa izvire podno planine Risnjak, unutar Nacionalnog parka „Risnjak“. Preporučena postaja uzorkovanja K-1 nalazi se unutar granica Parka, oko 4 km nizvodno od samog izvora. Postaja je lako dostupna novom cestom Zamost-Hrvatsko, te predstavlja zadnje lako dostupno mjesto prije samog izvora Kupe. Budući da od svog izvora do ušća Čabranke rijeka Kupa prolazi gotovo nenaseljenim kanjonom kroz područje NP „Risnjak“ i dalje od prometnica, industrije, itd., za očekivati je da ova lokacija posve odražava stanje čitavog izvorišnog dijela rijeke Kupe, pa i samog izvora.

Ranija znanstvena istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2005a) su pokazala da je na ovom lokalitetu (uzorak 53 u navedenim radovima) prisutno znatno onečišćenje nekima od organskih zagađivala, osobito PCB-em, što je bilo posve neočekivano. Organska zagađivala, pa tako i PCB, u navedenim znanstvenim studijama određivana su na 44 odabrana lokaliteta u čitavom drenažnom području. Od 44 uzorka, u njih 16 utvrđene su količine PCB-a iznad granice detekcije ($0,005 \mu\text{gg}^{-1}$), dakle u 36% uzoraka u kojima je određivan PCB. Prema američkim standardima, prag za toksične efekte uzrokovane PCB-jem u sedimentima iznosi $0,02 \mu\text{gg}^{-1}$. Vrijednosti iznad ovoga praga izmjerene su na 7 lokaliteta, dakle na 44% lokaliteta s utvrđenim PCB-jem, odnosno na 16% lokaliteta na kojima je određivan PCB. Ovaj lokalitet (Kupa, Hrvatsko, iznad ušća Čabranke) imao je u sedimentu izmjerenu koncentraciju od $0,066 \mu\text{gg}^{-1}$ ukupnih PCB-a, što je druga najveća koncentracija u čitavom slivu Kupe, a također koncentracija je viša nego u rijeci Lahinji u Sloveniji, koja je bila pogođena incidentom u tvornici kondenzatora Iskra u Semiču u Beloj Krajini u Sloveniji. Riječ je o vrlo visokim koncentracijama, oko 3,5 puta višima od praga za toksične efekte, a prisutne su u ovom gornjem dijelu toka rijeke Kupe, koji je područje turizma, sporta i ribolova s obje strane hrvatsko-slovenske granice, kao i unutar Nacionalnog parka „Risnjak“. PCB je u ovo područje sigurno došao podzemnim tokovima iz dalje regije, budući da uz tok Kupe nema poznatih zagađivača. Osobito se to odnosi na tok Kupe iznad ušća Čabranke kod Osilnice, uz koji čak nema niti naselja, a pogotovo nikakvih industrijskih zagađivača. Također u tom području nije bilo neposrednih ratnih djelovanja, pa se niti tako ne može objasniti ove koncentracije. Osim PCB-a, na ovom lokalitetu prisutne su dosta visoke koncentracije ukupnih i mineralnih ulja. Za mineralna ulja postoje nizozemski kriteriji za sedimente, prema kojima su nezagađeni sedimenti oni s $<100 \mu\text{gg}^{-1}$ mineralnih ulja, umjereno zagađeni imaju $100-1000 \mu\text{gg}^{-1}$, a jako zagađeni sedimenti $>1000 \mu\text{gg}^{-1}$ mineralnih ulja. Kad u sedimentu ima $>5000 \mu\text{gg}^{-1}$ mineralnih ulja, zagađenje je toliko da je potrebna sanacija područja. U drenažnom području Kupe nisu zabilježeni jako zagađeni sedimenti. Od ukupno 44 sedimenta u kojima su određivana mineralna ulja, u njih 13 (30% uzoraka) zabilježene su koncentracije koje odgovaraju umjereno zagađenim sedimentima, a ovaj lokalitet je jedan od njih, s koncentracijom mineralnih ulja u sedimentima od $103,1 \mu\text{gg}^{-1}$. Ova koncentracija nije jako visoka i vrlo malo prelazi graničnu vrijednost za umjereno

zagađene sedimente, međutim zabrinjavajuća je buduća da se radi o gotovo nenaseljenom području unutar granica Nacionalnog parka „Risnjak“. Onečišćenja ostalim organskim zagađivalima koja su tada određivana (Lindan, fenoli) nisu utvrđena, a također niti onečišćenja nekim od teških metala.

Na ovom lokalitetu posebnu pažnju treba posvetiti organskim zagađivalima u sedimentima. Tijekom navedenih znanstvenih istraživanja pred 10-tak godina ispitivao se samo vrlo mali broj organskih zagađivala, tako da nije poznato stanje onečišćenja s ostalim organskim zagađivalima. Iz ovog razloga programom posebnog monitoringa za rijeku Kupu Hrvatske vode svakako trebaju na ovoj lokaciji uz kemijske elemente određivati i što veći broj organskih zagađivala, između kojih svakako treba obuhvatiti ona određivana u ranijim znanstvenim istraživanjima. Također, bilo bi važno pokušati utvrditi porijeklo ovih zagađivala, te utvrditi da li se njihova koncentracija nakon proteklog vremena smanjuje ili povećava. Ova je lokacija izuzetno osjetljiva, budući da se nalazi na području Nacionalnog parka „Risnjak“, te u neposrednoj blizini samog izvora Kupe, što je prostor izuzetnih prirodnih vrijednosti.

K-2, Hrvatsko – nizvodno od ušća Čabranke: Preporučena postaja uzorkovanja K-2 nalazi se nedaleko mosta na novoj cesti Zamost-Hrvatsko, na sprudu stotinjak metara nizvodno od ušća Čabranke u Kupu, a ova lokacija otprilike odgovara lokaciji 56 iz (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2007). Ova ranija znanstvena istraživanja su pokazala da se na ovoj lokaciji nalazi najveća koncentracija žive u drenažnom području Kupe, a iznosi 206 ppb. Ova koncentracija je neznatno iznad praga za najmanje toksične efekte prema zakonu British Columbie, Kanada, a uzrokovana je prirodnom mineralizacijom žive u tom dijelu Gorskog Kotara (Tršće). Sve druge koncentracije žive u drenažnom području Kupe su ispod ovog najstrožeg praga. U okolici Tršća se nalaze i manje pojave sedimentnih, eluvijalnih ležišta cinabarita. Eluvijalna ležišta nastaju mehaničkim raspadanjem minerala primarnih ležišta. Ove pojave su otkrivene samo u neposrednoj blizini poznatih primarnih impregnacijskih ležišta, a udaljavanjem od njih se sadržaj cinabarita naglo snizuje i nanosi su jalovi. Pojave cinabarita kod Tršća su više puta povremeno istraživane, ali su zbog niskog sadržaja metala obustavljene daljnje istrage. Frančišković-Bilinski i sur. (2005b) su istraživali utjecaj rudarenja žive na kvalitetu riječnih sedimenta u Dinaridima, uspoređujući slučajeve rijeka Idrije i Soče u Sloveniji sa rijekom Kupom. U tom radu se pokazalo kako je intenzivna rudarska djelatnost u Idriji jako kontaminirala riječne sedimente živom, dok u slivu Kupe nije bio takav slučaj. Jedan od razloga je i taj što je u Idriji bila intenzivna prerada rude, te goleme količine rude, dok je rudnik u Tršću bio mali i odavno je prestao biti aktivan, a također u Tršću se ruda nije pržila ni prerađivala. Ipak, unatoč tome utjecaj ove rudne pojave je vidljiv iz činjenice da su koncentracije žive na lokaciji K-2 blago povišene, te da je ovdje prisutan maksimum za čitav sliv Kupe. Iz ovog razloga u monitoringu sedimenta na ovoj lokaciji svakako pozornost treba obratiti i na živu, te pratiti da li se njezine koncentracije u sedimentima Kupe smanjuju ili povećavaju.

Od ostalih elemenata koji na ovom lokalitetu imaju povećane koncentracije svakako treba spomenuti i željezo. Koncentracije željeza u slivu Kupe se na većini postaja kreću u

rasponu od 1,2-2,5%. Najviša koncentracija željeza u čitavom slivu Kupe (2,87%) je na postaji K-2 (Frančišković-Bilinski, 2005). Od ove lokacije idući nizvodno u gornjem toku Kupe koncentracija željeza blago pada sve do postaje K-6 (Jakovci Netretički), nakon koje blago poraste i u srednjem toku Kupe su koncentracije ujednačene. U donjem toku Kupe, nizvodno od Lijevo Sredičkog, koncentracije dosta osciliraju. Prag za minimalne toksične efekte željeza prema legislativi savezne države British Columbia, Kanada, iznosi 2,12%, što znači da prisutne koncentracije željeza na postaji K-2 mogu predstavljati manju opasnost za zdravlje. Iz ovih razloga pri monitoringu sedimenata na ovoj lokaciji svakako treba obratiti pozornost i na željezo, te pratiti da li se njegove koncentracije smanjuju ili povećavaju.

Na ovoj lokaciji zabilježen je i znatan porast koncentracije fosfora u odnosu na uzvodnu lokaciju K-1. Koncentracija fosfora naglo poraste utokom Čabranke u Kupu s $420 \mu\text{gg}^{-1}$, koliko je u Hrvatskom prije ušća, na $550 \mu\text{gg}^{-1}$, koliko iznosi na postaji K-2 ispod ušća Čabranke. Nakon toga koncentracija fosfora blago opada do Jurova (104,8 km nizvodno od izvora Kupe), gdje iznosi $350 \mu\text{gg}^{-1}$. Iako je koncentracija fosfora ispod praga za najniže toksične efekte ($600 \mu\text{gg}^{-1}$), potrebno je pratiti njegove koncentracije u sedimentima, budući da je ovdje zasigurno riječ o antropogenom povećanju koncentracija. Naime, poznato je da je rijeka Čabranka, koja je prva pritoka Kupe nakon njenog izvora, prilično onečišćena, uslijed toga što protječe područjem grada Čabra i njegove okolice. To područje je znatno naseljenije od gotovo nenastanjene doline izvorišnog dijela rijeke Kupe prije utoka rijeke Čabranke, te je zbog toga za očekivati i veći antropogeni utjecaj. Frančišković-Bilinski (2005) i Frančišković-Bilinski i sur. (2005a) su na postaji br. 54 na rijeci Čabranki, koja se nalazi nekoliko stotina metara prije njenog ušća u Kupu, utvrdili dosta visoke koncentracije mineralnih ulja, koja potječu od industrije u Čabru. Ovo onečišćenje zasigurno se može detektirati i na predloženoj postaji K-2 u rijeci Kupi nakon utoka Čabranke. Ova postaja na žalost nije ranije bila obuhvaćena znanstvenim istraživanjima organskih zagađivala, tako da podaci za usporedbu ne postoje, ali zbog utjecaja pritoke Čabranke na ovoj lokaciji svakako treba predvidjeti određivanje većeg broja organskih zagađivala u sedimentima, a posebnu pažnju treba obratiti na mineralna ulja.

K-3, Brod na Kupi: Predložena lokacija K-3 nalazi se na sprudu kojih 100 metara uzvodno od ušća Kupice, najveće i najvažnije pritoke Kupe na ovom dijelu toka. Ova lokacija predstavlja posljednje pogodno mjesto za uzorkovanje sedimenta prije utoka Kupice, koja u Kupu donosi ekstremnu barijevu anomaliju i time posve mijenja kemijski sastav sedimenata Kupe nizvodno od svog utoka. Ova lokacija odgovara lokaciji br. 52 iz Frančišković-Bilinski (2005) i Frančišković-Bilinski i sur. (2005a; 2007), koji su na njoj utvrdili postojanje najviših koncentracija vrlo štetnog organskog zagađivala PCB-a u čitavom slivu Kupe. Riječ je o vrlo visokim koncentracijama ($0,072 \mu\text{gg}^{-1}$), oko 3,5 puta višima od praga za toksične efekte. Vrlo je zabrinjavajuće da su ovako visoke koncentracije PCB-a prisutne u ovom gornjem dijelu toka, koji je područje turizma, sporta i ribolova s obje strane hrvatsko-slovenske granice. PCB je u ovo područje, kao i u izvorišni dio Kupe unutar N.P. „Risnjak“ sigurno došao podzemnim tokovima iz dalje regije, budući da uz tok Kupe nema poznatih zagađivača, kao niti većih

naseljenih mjesta. Također u tom području nije bilo neposrednih ratnih djelovanja, pa se niti tako ne može objasniti ove koncentracije. Važno je napomenuti da su na ovoj lokaciji utvrđene i dosta visoke koncentracije ukupnih fenola, te mineralnih ulja. Iz ovih razloga svakako je potrebno predvidjeti određivanje većeg broja organskih zagađivala u sedimentima, a posebnu pažnju treba obratiti na PCB. Teški metali i ostali kemijski elementi na ovoj lokaciji nemaju značajnijih anomalija.

U neposrednoj blizini lokacije K-3, odmah preko lokalne ceste i oranica, kojih 100 metara u smjeru jugoistoka, nalazi se postaja br. 51 na rijeci Kupici iz Frančišković-Bilinski (2005) i Frančišković-Bilinski i sur. (2005a; 2007). Navedeni uzorak 51 ima izuzetno veliku ekstremnu vrijednost Ba ($>5.000 \mu\text{g g}^{-1}$). Ova barijeva anomalija može se pratiti nizvodno Kupom sve do nizvodno od Karlovca, a detaljno je opisana u poglavlju 2.2. ovog elaborata. Osim barija u ovom uzorku iz rijeke Kupice i natrij ima ekstremnu vrijednost, a prisutan je i outlier cezija, čija je koncentracija na ovom mjestu najviša u čitavom slivu Kupe. Iako su ovim prijedlogom programa posebnog monitoringa za rijeku Kupu predviđene samo postaje uzorkovanja sedimenta na samom toku rijeke Kupe, predlaže se Hrvatskim vodama da prilikom ovog monitoringa na lokaciji K-3 osim na samom toku rijeke Kupe uzvodno od ušća Kupice uzimaju i dodatni uzorak u rijeci Kupici prije njenog utoka u Kupu. Ovo je vrlo važno kako bi se vidjelo njezino trenutno stanje, te da li se možda nakon više od jednog desetljeća od prvih geokemijskih istraživanja sedimenata Kupice koncentracije barija počinju snižavati, ili su još uvijek vrlo visoke. Stanje sedimenata rijeke Kupice od izuzetnog je značaja za ovaj program posebnog monitoringa za rijeku Kupu, budući da se onečišćenje sedimenata Kupe barijem proširilo oko 150 kilometara nizvodno samom rijekom Kupom. Ova lokacija (K-3) je izuzetno pogodna za uzorkovanje u obe rijeke – vozilo se preporuča ostaviti na cestici koja vodi na samo ušće Kupice u Kupu, odakle se po sprudovima vrlo lako dođe do pogodnog mjesta za uzorkovanje u jednoj i u drugoj rijeci.

K-4, Kupa kod mjesta Žaga: Ova predložena lokacija K-4 odgovara lokaciji br. 50 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Lokacija se nalazi na vrlo važnom mjestu, gdje rijeka Kupa teče dubokim kanjonom i pravi veliku okuku. Međutim, ovo mjesto je cestom dostupno samo sa slovenske strane Kupe, s ceste koja lijevom obalom slijedi Kupu nizvodno od mjesta Petrina, koje se nalazi preko puta Broda na Kupi, sa slovenske strane graničnog prijelaza. Zbog važnosti ove lokacije kod Žage, Hrvatskim vodama se preporučuje od slovenskih vlasti ishoditi dopuštenje za uzorkovanje s njihove obale. Ukoliko to nije moguće, savjetuje se točku pomaknuti otprilike 4 km uzvodno, negdje oko mjesta Doluš s desne (hrvatske) obale Kupe, dokle postoji cesta s hrvatske strane. Pristup mjestu Doluš se ostvaruje idući nizvodno od Broda na Kupi hrvatskom obalom Kupe preko mjesta Golik i Čedan. Kod mjesta Čedan glavna cesta napušta Kupu i strmo uzbrdo ide prema Brod Moravicama, a mali sporedni odvojak se nastavlja uz Kupu preko mjesta Kupa i Planica do Doluša, gdje je kraj ceste s hrvatske strane.

Lokacija kod Žage najznačajnija je zbog praćenja ekstremne barijeve anomalije (Frančišković-Bilinski, 2006). Koncentracije barija se u najgornjem dijelu toka Kupe u

sedimentima kreću u rasponu od 75-106 μgg^{-1} . U tokom Kupice kod uzvodnog Broda na Kupi, neposredno ispod prethodne lokacije K-3, koncentracija barija u sedimentima se poveća za više od 10 puta, tako da na postaji K-4 (Žaga) iznosi čak 1070 μgg^{-1} . Idući dalje nizvodno, do slijedeće postaje (K-5) kod Severina na Kupi vrijednost ostaje gotovo nepromijenjena (1060 μgg^{-1}), a tek se nizvodno od Severina na Kupi počinje postupno smanjivati, a nizvodno od Donje Rečice ponovo poprimi normalne „pozadinske“ koncentracije. U programu posebnog monitoringa za rijeku Kupu između ostalih parametara svakako treba posebnu pažnju posvetiti bariju, te pratiti što se nakon više od desetljeća nakon zadnjih istraživanja dogodilo s njegovim koncentracijama – da li još uvijek rastu, ili su se počele postupno smanjivati prestankom rada rudnika u Homeru kod Lokava. Ostali kemijski elementi kod Žage nemaju važnijih anomalija.

Organska zagađivala kod Žage imaju znatan pad koncentracija u sedimentu, koje su u najgornjem dijelu toka znatno povišene. Tako npr. koncentracija PCB-a na postaji K-4 iznosi 0,016 μgg^{-1} , što je više od 3 puta manje nego na uzvodnim postajama, te predstavlja koncentraciju koja je ispod praga za toksične efekte. I mineralna ulja na ovoj postaji postižu smanjenje koncentracije, tako da sediment s ove lokacije po kriterijima kvalitete sedimenata spada u nezagađene sedimente. Fenoli na ovoj lokaciji imaju najnižu izmjerenu koncentraciju u čitavom gornjem toku rijeke Kupe. Vjerojatno do značajnog smanjenja koncentracija organskih zagađivala na ovoj lokaciji dolazi uslijed prirodnih procesa samopročišćavanja, a istovremeno budući da je riječ o vrlo rijetko naseljenom kraju na ovom dijelu riječnoga toka nisu ušla nova zagađenja. Iz ovih razloga vrlo je važno programom posebnog monitoringa za rijeku Kupu na ovoj lokaciji predvidjeti i detaljan monitoring organskih zagađivala, kako bi se mogao utvrditi daljnji razvoj situacije, tj. da li su sedimenti na ovoj lokaciji i dalje relativno čisti s obzirom na organska zagađivala, ili je možda došlo do nizvodnog pomaka lokacije s maksimalnim koncentracijama.

K-5, Severin na Kupi: Predložena lokacija K-5 odgovara lokaciji br. 49 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Lokacija se nalazi u kanjonu rijeke Kupe ispod Severina na Kupi. Pristup lokaciji je vrlo jednostavan, budući da do lokacije vodi dobra makadamska cesta, koja počinje u centru Severina na Kupi, nedaleko restorana i autobusne stanice. Ova cesta vodi do ruševine starog mlina uz samu Kupu, oko koje se nalaze sprudovi sastavljeni od uglavnom krupnog kamenja. Po njima se može naći i područja, svojevrsne „džepove“, na kojima se taloži sitnozrnati sediment.

Na lokaciji K-5 koncentracije gotovo svih elemenata su vrlo niske, jedne od najnižih u čitavom slivu Kupe, izuzev koncentracija Barija, koje su i ovdje vrlo visoke (1060 μgg^{-1}), neznatno niže nego na prethodnoj lokaciji kod Žage. Radi se o donosu materijala iz rijeke Kupice, koja je onečišćena ogromnim količinama barija iz zatvorenog rudnika u Homeru kod Lokava. Vrlo je važno u posebnom programu monitoringa za rijeku Kupu između ostaloga predvidjeti i daljnje praćenje koncentracija barija i na ovoj lokaciji, budući da je za očekivati

tokom vremena pomak barijeve anomalije nizvodno, tj. promjene koncentracija na pojedinim lokacijama.

Na lokaciji K-5 koncentracije većine organskih zagađivala nešto su niže ili otprilike iste kao na uzvodnoj lokaciji K-4 kod Žage. Međutim, interesantno je da je na ovoj lokaciji prisutna izuzetno visoka koncentracija ukupnih fenola ($3,073 \mu\text{gg}^{-1}$), što je nekoliko puta više od vrijednosti za jako zagađene sedimente ($>0,65 \mu\text{gg}^{-1}$) prema američkim Federalnim kriterijima (Frančišković-Bilinski i sur., 2005a). Ovo je ujedno najviša koncentracija fenola u sedimentima u čitavoj rijeci Kupi, te jedna od najviših u čitavom slivu. Stoga je izuzetno važno da Hrvatske vode predvide na ovoj lokaciji redoviti monitoring organskih zagađivala u sedimentu, a naročito da obrate pažnju na fenole, kako bi se pratilo daljnje kretanje njihovih koncentracija. Također bi bilo važno istražiti porijeklo pronađenih fenola, budući da su vjerojatno došli podzemnim putem sa šireg područja oko Kupe, budući da uz samu rijeku nema većih naselja, niti industrije.

K-6, Jakovci Netretički: Predložena postaja uzorkovanja K-6 odgovara lokaciji br. 5 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Prilaz ovom lokalitetu ostvaruje se dobrom lokalnom cestom, koja se odvaja s glavne ceste Vukova Gorica – Netretić, oko 1 km prije križanja s cestom koja dolazi iz smjera Novigrada i autoceste A1. Kada se dođe u Jakovce Netretičke, produži se do kraja ceste i spusti u kanjon Kupe, gdje se nalazi umjetni slap, ispod kojega se na više mjesta sakuplja sediment pogodan za uzorkovanje.

Na lokalitetu K-6 u sedimentu je prisutan najveći udio kalcija (16,9%) u čitavom toku rijeke Kupe, što je zasigurno uzrokovano geološkim sastavom okolnog terena, a na tom dijelu toka Rijeka Kupa pretežno protječe kroz kredne vapnence i dolomite. Istovremeno, ovdje je prisutan minimum koncentracija gotovo svih elemenata, osobito teških metala, kao npr. željeza, žive, kobalta i arsena. Međutim, koncentracije barija su i dalje vrlo visoke ($548 \mu\text{gg}^{-1}$), kao posljedica donosa barijeve anomalije iz uzvodnog dijela toka. Hrvatskim vodama se preporučuje kao izuzetno važno posebnu pozornost obratiti na koncentracije barija na ovoj lokaciji, kako bi se vidjelo da li se uslijed transporta sedimenta u vremenu proteklom od posljednjih znanstvenih istraživanja one povećavaju ili smanjuju.

U prethodnim znanstvenim istraživanjima organska zagađivala na žalost nisu određivana na lokalitetu K-6 u Jakovcima Netretičkim, tako da s ove lokacije ne postoje nikakvi podaci. Međutim, s obzirom na položaj ove lokacije između Severina na Kupi i Jurova, za koje postoje podaci, za pretpostaviti je da su koncentracije većine organskih zagađivala u sedimentima na ovoj postaji nešto niže nego na uzvodnoj postaji K-5. Međutim, svakako monitoringom treba na ovoj lokaciji obuhvatiti određivanje većeg broja organskih zagađivala i njihovo detaljno praćenje, kako bi se utvrdilo stvarno stanje.

K-7, Jurovo (kupalište): Predložena postaja uzorkovanja K-7 na kupalištu kod mjesta Jurovo odgovara lokaciji br. 2 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Do navedenog lokaliteta dolazi se dobrom lokalnom

cestom, koja se odvaja s državne ceste D6 Karlovac – Jurovski Brod, oko 800 m prije graničnog prijelaza Jurovski Brod. Prođe se kroz mjesto Jurovo, te nakon zadnje kuće produži ravno i nakon otprilike 200 m dolazi se do kraja ceste i kupališta na Kupi. Područje oko samog kupališta vrlo je pogodno za uzorkovanje sedimenta. Ova lokacija je vrlo značajna, budući da se nalazi oko 250 m uzvodno od utoka rijeke Lahinje u Kupu, koja utječe na lijevoj obali, sa slovenske strane Kupe. Rijeka Lahinja poznata je kao rijeka koja je tijekom proteklih desetljeća u Kupu donosila različita zagađenja, od kojih je najpoznatije bilo ono iz tvornice kondenzatora u Semiču, Slovenija, odakle su goleme količine PCB-a i još nekih organskih zagađivala dospjele u rijeku Kupu. Ovo je detaljno opisano u ranijim poglavljima ovog elaborata. Iz ovog razloga kupalište u Jurovu može se smatrati zadnjom lokacijom na rijeci Kupi prije nego što u nju uđu onečišćenja iz rijeke Lahinje, budući da se nalazi kojih 250 m uzvodno od njenog ušća.

Koncentracije većine kemijskih elemenata su niske na lokalitetu K-7, uz neke izuzetke. Tako su koncentracije barija u sedimentima na ovoj lokaciji ($386 \mu\text{g g}^{-1}$) još uvijek znatno povišene u odnosu na pozadinsku vrijednost karakterističnu za rijeku Kupu, iako znatno niže nego na prethodnoj lokaciji, iz čega je vidljivo postupno smanjenje intenziteta barijeve anomalije idući nizvodno rijekom Kupom. Stoga se svakako preporučuje posebnu pažnju u monitoringu sedimenta posvetiti bariju, kako bi se ustanovilo da li je došlo do nizvodnog pomaka anomalije, tj. da li se od posljednjih znanstvenih istraživanja pred više od jednog desetljeća koncentracije barija smanjuju ili povećavaju. Od ostalih elemenata olovo, koje je zasigurno antropogenog porijekla, ima nešto povišene koncentracije na ovoj lokaciji ($33,5 \mu\text{g g}^{-1}$), što je vrijednost nešto iznad praga za najniže toksične efekte prema legislativi savezne države British Columbia, Kanada ($31 \mu\text{g g}^{-1}$). Budući da je riječ o doista minimalnom prekoračenju praga za minimalne toksične efekte, za sada koncentracije olova u sedimentu ne predstavljaju veću opasnost za zdravlje na ovoj lokaciji. Međutim, preporučuje se njihov daljnji monitoring, kako bi se vidjelo da li se koncentracije povećavaju ili smanjuju.

Organska zagađivala koja su u dijelu gornjeg toka Kupe imala znatno povišene koncentracije na ovom lokalitetu pokazuju znatno smanjenje koncentracija. Tako je npr. ukupni PCB u sedimentu na lokalitetu K-7 ispod granica detekcije. Ukupna i mineralna ulja imaju niže koncentracije nego na uzvodnoj postaji K-5 kod Severina na Kupi. I fenoli pokazuju znatno smanjenje koncentracije u odnosu na lokaciju K-5, iako je njihova koncentracija u sedimentu ($1,856 \mu\text{g g}^{-1}$), još prilično visoka. Unatoč relativno dobrom stanju kvalitete sedimenta s obzirom na organska zagađivala na ovoj lokaciji, Hrvatskim vodama se preporučuje i dalje pratiti njihove koncentracije u sedimentu. To je vrlo važno, pogotovo uzevši u obzir činjenicu da je od zadnjih znanstvenih istraživanja proteklo više od desetljeća, a da je u rijekama prisutan intenzivan nizvodni transport zagađivala, a također podaci s prve uzvodne postaje u Jakovcima Netretičkim ne postoje za organska zagađivala.

K-8, Ozalj (ispod HE): Predložena postaja uzorkovanja K-8 u Ozlju ispod brane Hidroelektrane „Ozalj“ odgovara lokaciji br. 4 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Prilaz ovoj lokaciji je vrlo jednostavan

iz Trške ceste, koja se nalazi gotovo u samom centru grada Ozlja. Lokacija je vrlo pogodna za uzorkovanje, a nizvodno od brane HE „Ozalj“ se taloži dosta sedimenta.

Na lokaciji K-8 u monitoringu sedimenata treba veliku pažnju posvetiti kemijskim elementima, od kojih neki na ovoj lokaciji imaju anomalne vrijednosti. Tako kobalt na ovoj lokaciji ima najvišu koncentraciju ($21,2 \mu\text{gg}^{-1}$) u cijelom toku rijeke Kupe, što je ujedno druga najviša koncentracija u čitavom slivu Kupe. Ovu koncentraciju kobalta nemoguće je objasniti geologijom okolnog terena i prirodnim procesima, tako da je vrlo vjerojatno antropogenog porijekla. Nešto su povećane i koncentracije željeza, kroma i mangana u sedimentima, što bi moglo uzrokovati najniže toksične efekte. I na ovoj lokaciji prisutna je barijeva anomalija, a koncentracija barija u sedimentu iznosi $341 \mu\text{gg}^{-1}$, što je neznatno manje nego u uzvodnom Jurovu. Preporuča se i dalje pratiti situaciju s barijem na ovoj lokaciji.

Na postaji K-8 većina organskih zagađivala određivanih u ranijim znanstvenim istraživanjima imala je niske vrijednosti, koje su bile ili nešto niže od uzvodne postaje K-7 u Jurovu, ili otprilike sličnih koncentracija. Jedino je ukupni PCB u sedimentu u postaji K-8 imao koncentraciju od $0,005 \mu\text{gg}^{-1}$, dok je na uzvodnoj postaji K-7 u Jurovu bio ispod granice detekcije. Postaja u Jurovu se nalazi neposredno prije utoka rijeke Lahinje, dok je Ozalj prva postaja na kojoj su određivana organska zagađivala koja se nalazi nizvodno od utoka rijeke Lahinje, koja je svojedobno znatno zagađivala rijeku Kupu organskim zagađivalima nakon incidenta u Semiču. Stoga je vrlo vjerojatno da PCB određen u sedimentu postaje K-8 potječe još od navedenog incidenta. Međutim, riječ je doista o vrlo niskim koncentracijama, koje su svega malo iznad granice detekcije, te oko 4 puta niže od praga za toksične efekte. Unatoč tome, Hrvatskim vodama se na ovoj lokaciji preporučuje posvetiti pažnju i organskim zagađivalima. Posebno zato jer se lokacija nalazi nizvodno od utoka rijeke Lahinje, te Metlike, većeg gradskog središta u Sloveniji, te je od tamo moguće očekivati nizvodni transport zagađivala, što bi moglo dovesti do povećanja koncentracija.

K-9, Levkušje-Zorkovac: Predložena postaja uzorkovanja K-9 između naselja Levkušje i Zorkovac odgovara lokaciji br. 9 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančičković-Bilinski, 2005; Frančičković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Ova lokacija je izuzetno pogodna za uzorkovanje, jer su na njoj prisutne veće naslage sedimenta, a nalazi se vrlo blizu ceste. Do lokacije se dolazi lokalnom cestom, koja se u Gornjem Pokupju odvaja s glavne ceste Karlovac-Ozalj u smjeru Zorkovca. Nakon što se prođe mjesto Levkušje nastavi se prema Zorkovcu još oko 700 m, a prilaz Kupi i navedenom lokalitetu se nalazi neposredno prije oštrog zavoja, na mjestu gdje se ova cesta prvi puta približi obali Kupe. Od ceste do same Kupe ima nekoliko desetaka metara, a do same vode vodi kolski put.

Na lokaciji K-9 koncentracije gotovo svih kemijskih elemenata su vrlo niske. Kobalt, koji na uzvodnoj lokaciji K-8 u Ozlju ima povišenu koncentraciju ovdje ima vrlo nisku koncentraciju ($8,4 \mu\text{gg}^{-1}$), što znači da se ovo onečišćenje nije proširilo nizvodno. I željezo, krom i mangan, koji su u Ozlju neznatno povišeni, na ovoj lokaciji imaju nešto niže koncentracije. Međutim, interesantno je da je koncentracija barija na ovoj lokaciji ($468 \mu\text{gg}^{-1}$) znatno viša nego na uzvodnoj postaji K-8 u Ozlju. Ova povećana koncentracija također

potječe od ranije opisane barijeve anomalije iz Gorskog Kotara, koja se idući nizvodno postupno smanjuje do Ozlja, a na ovoj lokaciji K-9 ponovno se nešto poveća, prije nego što se nastavi dalje nizvodno smanjivati. Razlog u ovom povećanju koncentracija barija na ovom dijelu toka Kupe vjerojatno je uslijed razlika u riječnom transportu sedimenta. Zsigurno ulogu u tome ima i brana HE „Ozalj“, koja je poremetila prirodni transport materijala. Također, baš negdje na ovom dijelu toka Kupa postupno poprima karakteristike nizinske rijeke i završava sa svojim planinskim dijelom toka. Pri tome se mijenja i granulometrijski sastav sedimenta. Sve ovo može utjecati na neravnomjeran transport pojedinih zagađivala na ovom dijelu toka, te su stoga moguće ovakve oscilacije njihovih koncentracija. Stoga se Hrvatskim vodama preporučuje da pažljivo prate koncentracije barija, ali i ostalih kemijskih elemenata na ovoj lokaciji, budući da se mogu očekivati znatnije promjene kroz vrijeme.

Većina organskih zagađivala na lokalitetu K-9 pokazuje određeni porast koncentracija u odnosu na prethodnu lokaciju K-8. Jedino fenoli imaju znatan pad, te na su na ovoj lokaciji prisutni u količinama ispod granica detekcije. PCB na ovoj lokaciji ima koncentraciju u sedimentu $0,008 \mu\text{g g}^{-1}$, što je znatno više nego u Ozlju, ali još uvijek je prilično niska koncentracija, ispod praga za toksične efekte. I na ovoj lokaciji PCB u sedimentu vjerojatno potječe od davnog incidenta u Semiču, kada je iz rijeke Lahinje u Sloveniji dospio u Kupu. Znatno porast koncentracija ukupnih i mineralnih ulja na ovoj lokaciji može se dovesti u vezu s činjenicom da je područje uz Kupu u ovom dijelu toka dosta naseljeno, a također i brojne prometnice vode uz samu obalu Kupe. S obzirom na to, važno je u monitoringu na ovoj lokaciji dobro pratiti i koncentracije organskih zagađivala u sedimentu.

K-10, Karlovac – Vodostaj: Predložena postaja uzorkovanja K-10 u Karlovcu kod naselja Vodostaj odgovara lokaciji br. 13K iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančičković-Bilinski, 2005; Frančičković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Ova lokacija nalazi se na lijevoj obali Kupe, točno preko puta ušća rijeke Korane. Međutim, lokacija je posve pod utjecajem rijeke Kupe i na ovoj lokaciji Korana nema utjecaja. Do lokacije se dolazi lokalnom cestom za Vodostaj, koja se u Karlovcu odvaja od državne ceste D36 Karlovac-Pisarovina. Pred kraj naselja Vodostaj na zavoju ceste skrene se desno po makadamskom putu, od kojega ide kolski put do same Kupe. Ova lokacija je izuzetno važna, budući da se nalazi neposredno nizvodno od Karlovca, koji je najveće gradsko i industrijsko područje čitavog sliva Kupe. Lokacija K-10 nalazi se ispod ispusta komunalnih otpadnih voda, koje se donedavno nisu tretirale. Iz ovog razloga ova je lokacija pod velikim antropogenim opterećenjem i zahtijeva posebnu pažnju u predloženom programu posebnog monitoringa za rijeku Kupu.

Navedena ranija znanstvena istraživanja su pokazala da na lokaciji K-10 čitav niz kemijskih elemenata ima znatno povišene koncentracije u sedimentima. Tako natrij ima izuzetno povećane koncentracije na ovoj lokaciji ($820 \mu\text{g g}^{-1}$), dok su koncentracije na većem dijelu sliva Kupe ispod $200 \mu\text{g g}^{-1}$. Kalij ovdje također ima ekstremnu koncentraciju od $2.200 \mu\text{g g}^{-1}$, što je nekoliko puta više od srednje vrijednosti za ovo područje. Fosfor isto ima svoj maksimum ($880 \mu\text{g g}^{-1}$) na ovoj lokaciji. Olovo ima koncentracije $37,7 \mu\text{g g}^{-1}$, što je maksimalna vrijednost na čitavom toku Kupe, te jedna od najviših koncentracija u čitavom slivu Kupe, a

ova vrijednost je ujedno nešto iznad praga za najniže toksične efekte prema legislativi savezne države British Columbia, Kanada. I bakar ima maksimalnu koncentraciju ($32,9 \mu\text{gg}^{-1}$) na čitavom toku Kupe na ovoj lokaciji, što je ujedno jedna od najviših koncentracija u čitavom slivu Kupe, a također je iznad praga za minimalne toksične efekte prema američkim federalnim kriterijima, te legislativi savezne države British Columbia, Kanada. Cink se ponaša vrlo slično kao bakar, tako da je i njegov maksimum ($96,2 \mu\text{gg}^{-1}$) na ovoj lokaciji, što su koncentracije karakteristične za umjereno zagađene sedimente prema američkim federalnim kriterijima. Još neki elementi, kao kositar, krom, selen i antimon na lokaciji K-10 imaju nešto povišene koncentracije u sedimentu. Također, i na ovoj lokaciji je još prisutna barijeva anomalija, dospjela ovdje transportom sedimenta iz Gorskog Kotara. Koncentracija barija na ovoj lokaciji iznosi $262 \mu\text{gg}^{-1}$, što je već znatno manje nego na uzvodnoj lokaciji K-9, ali još uvijek znatno povišeno u odnosu na pozadinsku vrijednost karakterističnu za ovo područje. Na ovoj lokaciji se Hrvatskim vodama svakako preporučuje prijedlogom programa posebnog monitoringa za rijeku Kupu vrlo detaljno pratiti stanje što većeg broja kemijskih elemenata, budući je ova lokacija pod velikim antropogenim pritiskom i zasigurno je većina prisutnih anomalija porijeklom iz okolne industrije i komunalnih otpadnih voda.

I neka od organskih zagađivala na lokaciji K-10 pokazuju znatno povišene koncentracije u sedimentu. Osobito je to slučaj za ukupna ($362,8 \mu\text{gg}^{-1}$) i mineralna ulja ($175,4 \mu\text{gg}^{-1}$), koja u ovoj postaji imaju maksimum koncentracija na čitavom toku Kupe. Prema nizozemskim kriterijima, po količini mineralnih ulja sedimenti na ovoj lokaciji spadaju u umjereno zagađene. Ukupni fenoli na ovoj lokaciji imaju koncentracije u sedimentu $1,596 \mu\text{gg}^{-1}$, što prema američkim federalnim kriterijima predstavlja jako zagađene sedimente. Na uzvodnoj lokaciji K-9 fenoli su bili ispod granice detekcije, što ukazuje na to da su na ovu lokaciju najvjerojatnije dospjeli iz otpadnih voda industrije u samom Karlovcu. Zanimljivo je da PCB na ovoj lokaciji ima koncentracije ispod granice detekcije, a na uzvodnim postajama je zabilježen. Iz ovoga se može zaključiti da u samom Karlovcu nema izvora onečišćenja PCB-em, a količine dospjele nizvodnim donosom iz rijeke Lahinje su se očito jako razrijedile, da su do ove lokacije pale ispod granice detekcije. Hrvatskim vodama se svakako preporučuje na ovoj lokaciji pratiti i koncentracije organskih zagađivala, s posebnim osvrtom na ukupna i mineralna ulja, koja ovdje imaju najviše koncentracije.

K-11, Donja Rečica: Predložena postaja uzorkovanja K-11 u Donjoj Rečici odgovara lokaciji br. 28 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančičković-Bilinski, 2005; Frančičković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Do ove lokacije dolazi se lokalnom cestom, koja se u mjestu Rečica odvaja od državne ceste D36 Karlovac-Pisarovina. Ide se oko 3 km do Donje Rečice, pa desnim odvojkom kroz mjesto do Kupe, zatim još oko 200 metara uzvodno uz Kupu, gdje se prije mostića preko potoka koji se ulijeva u Kupu dolazi do uređenog kupališta, na kojemu je vrlo pogodno za uzorkovanje i ima nakupina sedimenta. Ova lokacija u Donjoj Rečici je vrlo značajna, budući da se nalazi nekoliko kilometara nizvodno od ušća Korane, a također i nizvodno od Karlovca. Stoga se na ovoj lokaciji jako dobro može sagledati koliko daleko dopijeva antropogeni utjecaj Karlovca, a također kakav utjecaj na sedimente Kupe ima utok

rijeke Korane, koji sa sobom ujedno donosi i vode rijeke Mrežnice, koja se svega nekoliko kilometara ranije ulijeva u Koranu.

Ranija znanstvena istraživanja na ovoj lokaciji su utvrdila da se barijeva anomalija iz Gorskog Kotara u sedimentima rijeke Kupe proširila nizvodno sve do ove lokacije, koja se nalazi otprilike 140 km nizvodno riječnim tokom od ušća Kupice u Kupu, odakle je dospjela. Koncentracija barija u sedimentima na lokaciji K-11 iznosi $199 \mu\text{gg}^{-1}$, što je otprilike dvostruko od pozadinske vrijednosti karakteristične za nezagađene sedimente rijeke Kupe. Već na prvoj nizvodnoj lokaciji K-12 utjecaj barijeve anomalije nije bio vidljiv. Stoga je izuzetno važno pratiti daljnji razvoj stanja s barijem na ovoj lokaciji, jer za očekivati je da se u više od jednog desetljeća od spomenutih znanstvenih istraživanja barijeva anomalija pomaknula još više nizvodno, uslijed procesa transporta sedimenta. Ostali kemijski elementi na ovoj lokaciji ne pokazuju visoke koncentracije, gotovo sve koncentracije su niže nego na uzvodnoj postaji u Vodostaju kod Karlovca, što je zasigurno uzrokovano kako procesima sampročišćavanja nizvodnim tokom rijeke, ali i razrjeđenja uslijed utoka čišće rijeke Korane. Unatoč tomu, preporuča se programom posebnog monitoringa za rijeku Kupu osim barija svakako pratiti i ostale elemente, budući da uvijek postoji mogućnost njihovog transporta nizvodno s uzvodne lokacije koja je dosta antropogeno opterećena.

Organska zagađivala na ovoj lokaciji pokazuju izuzetno niske koncentracije u sedimentima. Tako su PCB i ukupni fenoli ispod granice detekcije, a ukupna ($163,8 \mu\text{gg}^{-1}$) i mineralna ($79,7 \mu\text{gg}^{-1}$) ulja imaju vrlo niske koncentracije u sedimentima na ovoj lokaciji. Prema nizozemskim kriterijima za mineralna ulja, sedimenti na lokaciji K-11 spadaju u nezagađene. Ipak je potrebno i na ovoj lokaciji monitoringom obuhvatiti i organska zagađivala, pogotovo s obzirom na činjenicu da se nekoliko desetaka metara uzvodno od postaje K-11 u Kupu ulijeva vrlo zagađen potok, koji bi mogao donijeti različita zagađivala ovaj dio toka rijeke Kupe.

K-12, Zamršlje – Gorenjski Kraj: Predložena postaja uzorkovanja K-12 kod Zamršlja odgovara lokaciji br. 29 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančičković-Bilinski, 2005; Frančičković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Do ove lokacije dolazi se putem, koji se u centru mjesta Zamršlje odvaja od državne ceste D36 Karlovac-Pisarovina. Prvih 100 m je dobra asfaltirana cesta, koja prelazi u kolski put kojim se ide još oko 200 m, gdje se može ostaviti vozilo. Od tamo ima oko 100 m pješice preko livade do Kupe i postaje uzorkovanja.

Na ovoj postaji gotovo svi kemijski elementi imaju vrlo niske koncentracije, jedne od najnižih u čitavom toku rijeke Kupe. Vrlo je važno uočiti da idući nizvodno nakon postaje K-10 u Karlovcu kod Vodostaja, gdje mnogi elementi u sedimentu imaju svoj maksimum, vrlo brzo dolazi do znatnog smanjenja koncentracija. Već na postaji K-11 koncentracije su dosta niže nego na Vodostaju, a na postaji K-12 to je još izraženije. Iz ovoga je dobro vidljivo postojanje procesa sampročišćavanja u rijeci Kupi, a također i razrjeđenja uslijed utoka velike pritoke rijeke Korane, koja je manje onečišćena od same rijeke Kupe. Vrlo je važno istaknuti i da je ovo prva postaja na Kupi nizvodno od rijeke Kupice na kojoj tijekom navedenih znanstvenih istraživanja prije jednog desetljeća nije zabilježeno postojanje barijeve anomalije, koja se

proširila uzduž otprilike 140 km duljine riječnog toka. Na ovoj postaji koncentracije barija su izuzetno niske ($74,5 \mu\text{gg}^{-1}$), čak niže od srednje vrijednosti koncentracije karakteristične za nezagađeni dio Kupe. Iako su koncentracije barija i ostalih elemenata na ovoj lokaciji prema zadnjim znanstvenim spoznajama niske, uslijed procesa transporta sedimenta, te uslijed proteklog perioda od zadnjih istraživanja, vrlo je vjerojatno da se u međuvremenu barijeva anomalija proširila još dalje nizvodno. Stoga se na ovom lokalitetu može očekivati porast koncentracija barija, a vjerojatno i još nekih elemenata. Zato se Hrvatskim vodama preporuča na ovoj lokaciji u posebni program monitoringa za rijeku Kupu uključiti veći broj kemijskih elemenata i pažljivo pratiti njihove koncentracije.

Postaja K-12 ima izuzetno niske koncentracije organskih zagađivala i sedimenti ove lokacije s obzirom na proučavana organska zagađivala spadaju u posve nezagađene sedimente. Tako su ovdje PCB i ukupni fenoli u sedimentima ispod granice detekcije, a ukupna ($137,7 \mu\text{gg}^{-1}$) i mineralna ($78,4 \mu\text{gg}^{-1}$) ulja imaju vrlo niske koncentracije. Zbog očuvanja ekosustava rijeke Kupe vrlo je važno da lokacije s niskim koncentracijama zagađivala i dalje ostanu nezagađene, tako da je unatoč dobrim pokazateljima na ovoj lokaciji važno provoditi detaljan monitoring kako bi se na vrijeme moglo reagirati na moguće pogoršanje kvalitete sedimenata.

K-13, Lijevo Sredičko: Predložena postaja uzorkovanja K-13 kod Lijevog Sredičkog odgovara lokaciji br. 36 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Do ove lokacije dolazi se ulicom Kupskih slapova, koja se u centru mjesta Lijevo Sredičko odvaja od državne ceste D36 Pisarovina-Pokupsko. Najpogodnija lokacija za uzorkovanje je nedaleko Ribičkog doma u Lijevom Sredičkom, na samom lokalitetu Kupskih slapova, gdje se nalazi najlakši prilaz vodi, te ima naslaga sedimenta. Riječ je o vrlo interesantnoj lokaciji, ne-tipičnoj za ovaj dio toka rijeke Kupe, koja je na čitavom ovom dijelu toka tipična nizinska rijeka. Međutim, uslijed geološke konfiguracije terena na ovom mjestu nalazi se nagli prirodni pad između dva visinska nivoa, a u koritu se nalaze brojni grebeni i stijene. Uslijed navedenoga na ovom mjestu Kupa je vrlo brza, te na kratkom dijelu toka oko ove lokacije ima mnoge karakteristike kao u planinskom dijelu toka. Ovo mjesto je vrlo popularno za ribolov, te na njega dolaze brojni ribiči.

Većina kemijskih elemenata na ovoj lokaciji nema visoke koncentracije, uz neke izuzetke. Tako je na ovoj lokaciji nešto povišena koncentracija fosfora, a donekle i sumpora. Moguće je da je fosfor porijeklom iz fosfata korištenih u umjetnim gnojivima, budući da je okolica poljoprivredni kraj. Iz ovog razloga na ovoj lokaciji monitoringom svakako treba obuhvatiti i nutrijente. Od teških metala na lokaciji K-13 cink ima nešto povećanu koncentraciju ($90,9 \mu\text{gg}^{-1}$), što je neznatno iznad praga koji označava umjereno zagađene sedimente prema američkim federalnim kriterijima. I bakar ima na ovoj lokaciji sekundarni maksimum koncentracije ($28,3 \mu\text{gg}^{-1}$), što je također neznatno iznad praga za minimalne toksične efekte prema kriterijima rađenima za rijeku St. Lawrence, Kanada. Pretpostavlja se da su ove nešto povišene koncentracije pojedinih elemenata antropogenog porijekla,

moguće iz tvornice za punjenje mineralne vode u Jamničkoj Kiselici. Svakako treba programom monitoringa pratiti daljnji trend teških metala u sedimentu na ovoj lokaciji.

Nakon što je na nekoliko uzvodnih postaja PCB bio ispod granica detekcije, na ovoj lokaciji se u sedimentu ponovo pojavljuje u mjerljivim vrijednostima i to u koncentraciji od $0,008 \mu\text{gg}^{-1}$. Ova koncentracija je znatno ispod praga za toksične efekte i trenutno ne predstavlja opasnost. Porijeklo PCB-a na ovoj lokaciji je vjerojatno iz ratnih djelovanja, budući da je na ovom dijelu toka Kupe 1991-1995 bila prva linija fronte. Također, ranija znanstvena istraživanja su u nekim vodotocima s desne obale Kupe na ovom području, kao npr. u rječici Trepči, utvrdila povišene koncentracije PCB-a. Ukupni fenoli u sedimentima na lokaciji K-13 su ispod granice detekcije, a koncentracije ukupnih ($161,4 \mu\text{gg}^{-1}$) i mineralnih ($61,8 \mu\text{gg}^{-1}$) ulja su na ovoj lokaciji niske i odgovaraju nezagađenim sedimentima. Hrvatskim vodama se svakako preporuča na ovoj lokaciji programom posebnog monitoringa za rijeku Kupu pratiti i trend organskih zagađivala, od kojih posebnu pozornost treba obratiti na PCB.

K-14, Pokupsko (Sunčani Brijeg): Predložena postaja uzorkovanja K-14 kod vikend-naselja Sunčani Brijeg pored Pokupskog odgovara lokaciji br. 38 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Do ove lokacije dolazi se državnom cestom D36 Pokupsko-Sisak, a lokacija se nalazi oko 600 m nakon odvajanja državne ceste D31 koja vodi na most preko Kupe i dalje prema Glini. Ukoliko na ovoj lokaciji bude nedostatak sedimenta, ili neka druga poteškoća pri uzorkovanju, lokaciju se u tom slučaju preporuča pomaknuti na kupalište u Pokupskom, koje se nalazi oko 1,5 km uzvodno.

Lokacija K-14 ima u sedimentima najniže koncentracije većine teških metala i ostalih kemijskih elemenata u sedimentima u čitavom toku rijeke Kupe, te stoga predstavlja jednu od najčišćih lokacija s obzirom na anorganska zagađivala. Ovdje je stoga vrlo važno iz preventivnih razloga provoditi monitoring većeg broja kemijskih elemenata, kako bi se na vrijeme moglo detektirati bilo kakvo moguće zagađenje i kako bi se doprinijelo da ova lokacija ostane nezagađena. Međutim, opažanja u ljeto 2011. tijekom rada na znanstvenoj studiji (Frančišković-Bilinski i sur., 2012) su pokazala visok stupanj eutrofikacije na dijelu toka Kupe oko Pokupskog. Na ovom dijelu toka dolazi do potpunog usporavanja riječnog toka, te do velikog zagrijavanja vode tijekom ljetnih mjeseci. Čitavi dijelovi riječnog korita postaju posve mrtvi i mnogi dijelovi rijeke su posve zarasli u močvarnu vegetaciju. Na nekim dijelovima toka u tom području ovo poprima dramatične razmjere. Iz ovoga se može pretpostaviti da je u međuvremenu od prethodnih istraživanja desetljeće ranije na ovom području došlo do pogoršanja kvalitete vode i sedimenta rijeke Kupe. Pretpostavlja se da je jedan od uzroka i dospijevanje većih količina nutrijenata u Kupu s okolnih poljoprivrednih površina, tako da svakako na ovoj lokaciji između ostaloga treba predvidjeti detaljan monitoring fosfata i nitrata.

I koncentracije organskih zagađivala u sedimentima na lokaciji K-14 su izuzetno niske. Tako su PCB i ukupni fenoli na ovoj lokaciji ispod granice detekcije, a koncentracije ukupnih ($97,4 \mu\text{gg}^{-1}$) i mineralnih ($54,6 \mu\text{gg}^{-1}$) ulja su najniže na čitavom toku rijeke Kupe i druge

najniže u čitavom slivu Kupe, te odgovaraju nezagađenim sedimentima. Hrvatskim vodama se preporuča provoditi detaljni monitoring organskih zagađivala na ovoj lokaciji, kako bi se na vrijeme uočio mogući porast koncentracija nekog od njih i kako bi se time doprinijelo očuvanju dobre kvalitete ovog dijela toka rijeke Kupe.

K-15, Letovanić: Predložena postaja uzorkovanja K-15 u Letovaniću odgovara lokaciji br. 45 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Do ove lokacije dolazi se državnom cestom D36 Pokupsko-Sisak, idući iz smjera Pokupskog prije nego se dođe do centra Letovanića i prije nego se cesta približi samoj Kupi, kod natpisa „škola“ s ove glavne ceste se skrene desno dobrim makadamskim putem, koji vodi u polja uz Kupu. Nakon otprilike 400 m nalazi se odvojak koji vodi do sprudova i same Kupe, kojim se dolazi do mjesta uzorkovanja. Na velikim sprudovima koji se tamo nalaze ima puno pogodnih mjesta za uzorkovanje, na kojima se nakuplja sediment. Lokalitet Letovanić se nalazi 15-stak kilometara nizvodno od ušća Gline, koja je najveća i najznačajnija pritoka u ovom dijelu sliva Kupe, koja dolazi s područja Banovine i Zapadne Bosne.

Na lokaciji K-15 koncentracije većine kemijskih elemenata u sedimentima su niske. Međutim, iznimka je mangan, koji na ovoj lokaciji ima vrlo visoku koncentraciju u sedimentu od $1680 \mu\text{gg}^{-1}$. Ova koncentracija je iznad praga za značajne toksične efekte ($1100 \mu\text{gg}^{-1}$) prema legislativi savezne države British Columbia, Kanada. Ove povećane koncentracije mangana porijeklom su od rudne mineralizacije u drenažnom sustavu rijeke Kupe na području Petrove i Trgovske Gore, te područja Zapadne Bosne. Tamo postoje znatna ležišta manganovih oksida, te je njihova prisutnost u sedimentima tog dijela sliva očekivana. U Kupu su ovi manganom obogaćeni sedimenti došli putem rijeke Gline i njene pritoke Glinice. Svakako na ovoj lokaciji treba predvidjeti detaljni monitoring većeg broja kemijskih elemenata u sedimentima, a posebnu pozornost treba posvetiti manganu, budući da su već sada prisutne potencijalno toksične koncentracije.

Organska zagađivala na lokaciji K-15 pokazuju znatno više koncentracije u sedimentima nego na uzvodnoj lokaciji K-14. PCB i ukupni fenoli su na prethodnoj lokaciji K-14 bili ispod granice detekcije, a na lokaciji K-15 u Letovaniću imaju dosta visoke koncentracije. Tako koncentracije PCB-a na ovoj lokaciji iznose $0,013 \mu\text{gg}^{-1}$, što je nešto ispod praga za toksične efekte, a koncentracije ukupnih fenola iznose $1,911 \mu\text{gg}^{-1}$, što je iznad praga za jako zagađene sedimente prema američkim federalnim kriterijima. Prisutni PCB je vjerojatno na ovu lokaciju dospio kao posljedica ratnih djelovanja tijekom Domovinskog rata 1991-1995. Ukupna ($133,3 \mu\text{gg}^{-1}$) i mineralna ($59,6 \mu\text{gg}^{-1}$) ulja imaju niske koncentracije, koje odgovaraju nezagađenim sedimentima, iako su koncentracije nešto više nego na prethodnoj lokaciji K-14. Preporučuje se Hrvatskim vodama da na lokaciji K-15 predvide detaljan monitoring organskih zagađivala, a posebno da obrate pažnju na PCB i fenole.

K-16, Petrinja (Gradsko kupalište): Predložena postaja uzorkovanja K-16 u Petrinji na Gradskom kupalištu odgovara lokaciji br. 41 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Do ove lokacije dolazi se državnom

cestom D30 Petrinja-Žažina. Točno na samom izlazu iz Petrinje u smjeru mosta kod Bresta skrene se odvojkom desno, koji vodi ravno do Gradskog kupališta Petrinja, gdje se nalazi pogodna lokacija za uzorkovanje. Odmah uz istočni rub kupališta u Kupu utječe rječica Petrinjčica, koja donosi brojna onečišćenja, između ostaloga i iz pogona Gavrilovića. Međutim, ona ne može imati utjecaja na ovu lokaciju uzorkovanja, budući da se ona nalazi nekoliko desetaka metara uzvodno od ušća, ali Petrinjčica zasigurno može utjecati na sedimente Kupe nizvodno od ove lokacije. Eventualno bi se moglo preporučiti uzorkovanje sedimenta Petrinjčice neposredno prije njenog utoka u Kupu, kako bi se moglo procijeniti ima li ona negativan utjecaj na Kupu nizvodno od ove lokacije.

Lokalitet K-16 je mjesto najniže koncentracije kalcija u sedimentima na čitavom toku rijeke Kupe. Ovo je uzrokovano činjenicom da su sedimenti na ovoj lokaciji pod većim utjecajem nekarbonatnih stijena na prostoru Banovine, Petrove, Zrinjske i Trgovske gore. Iako su obično u ovakvim stijenama veće koncentracije pojedinih teških metala, zanimljivo je da su na ovoj lokaciji koncentracije većine njih u sedimentima vrlo niske, za neke elemente i najniže na čitavom toku rijeke Kupe. Tako npr. barij ima na lokalitetu K-16 najnižu koncentraciju u čitavom toku Kupe ($54,4 \mu\text{g g}^{-1}$). Iako su na ovoj lokaciji koncentracije većine elemenata niske, Hrvatskim vodama se preporuča prijedlogom posebnog monitoringa za rijeku Kupu obuhvatiti veći broj kemijskih elemenata, kako bi se pratio daljnji trend njihovih koncentracija. Važno je očuvati čistima one lokacije za koje se utvrdi da ne postoji veće zagađenje, tako da svaki eventualni porast neke koncentracije treba na vrijeme utvrditi.

Koncentracije većine organskih zagađivala niže su nego na uzvodnom lokalitetu K-15 kod Letovanića. Tako je PCB na Petrinjskom kupalištu ispod granica detekcije. Ukupni fenoli imaju manju koncentraciju nego na prethodnom lokalitetu, ali je koncentracija još prilično visoka ($1,388 \mu\text{g g}^{-1}$) i odgovara jako zagađenim sedimentima. Ukupna ($109,3 \mu\text{g g}^{-1}$) i mineralna ($62,8 \mu\text{g g}^{-1}$) ulja na ovoj lokaciji imaju niske koncentracije u sedimentima, koje odgovaraju nezagađenim sedimentima. S time da treba imati na umu da se ova lokacija nalazi neposredno uzvodno od utoka onečišćene rječice Petrinjčice, tako da bi rezultati u sedimentima svega nekoliko desetaka metara nizvodno vjerojatno bili drukčiji. Svakako se Hrvatskim vodama preporuča i detaljno pratiti stanje koncentracija organskih zagađivala na ovoj lokaciji, jer bi se u budućnosti mogao očekivati porast koncentracija nekih od njih.

K-17, Sisak (kupalište Zibel): Predložena postaja uzorkovanja K-17 u Sisku na Gradskom kupalištu Zibel odgovara lokaciji br. 44 iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančišković-Bilinski, 2005; Frančišković-Bilinski i sur., 2005a; 2007). Lokacija se nalazi u samom gradu Sisku u gradskom predjelu Zibel. Do tamo se dolazi državnom cestom D37, koja vodi od Siska prema Petrinji. Od ove ceste skrene se desno (gledano od Siska prema Petrinji) u ulicu Hrvatskih domobrana, a iz ove ulice opet desno odvojkom do kupališta Zibel. Na samom kupalištu su veliki sprudovi gdje se skuplja sediment i vrlo je pogodno za uzorkovanje. Ova se lokacija nalazi oko 2,5 km riječnog toka prije utoka Odre, zadnje pritoke Kupe prije njenog utoka u Savu, koji se nalazi otprilike oko 5 km nizvodno od utoka Odre. Ovo je zadnja pogodna lokacija za uzorkovanje sedimenta prije utjecaja samog grada Siska, a

također je ovo bila zadnja postaja u rijeci Kupi tijekom ranijih gore navedenih znanstvenih istraživanja, stoga je i predložena na ovom mjestu. Ukoliko Hrvatske vode žele ispitati i sam utjecaj grada Siska i tamošnje industrije na kvalitetu sedimenata završnog dijela rijeke Kupe, može se uspostaviti još jedna točka monitoringa, najbolje neposredno pred samo ušće nedaleko rafinerije nafte Sisak, uz napomenu da je na ovom dijelu rijeka teško pristupačna.

Na lokaciji K-17 javlja se povišena koncentracija nekih teških metala u sedimentu. Tako željezo ovdje ima jednu od viših koncentracija u čitavom slivu Kupe (2,55%). Arsen ima najvišu koncentraciju u čitavom slivu Kupe na ovoj lokaciji ($13 \mu\text{g g}^{-1}$), što je ujedno koncentracija pri kojoj su mogući najniži toksični efekti prema legislativi savezne države Ontario, Kanada. Sumpor na lokaciji K-17 ima najveću koncentraciju u čitavom toku rijeke Kupe ($1340 \mu\text{g g}^{-1}$). Još neki elementi, kao kobalt i bakar na ovom mjestu imaju nešto povišene koncentracije. Dobro je vidljivo da je na ovoj lokaciji došlo do znatnijeg povišenja koncentracija čitavog niza kemijskih elemenata, što se može pripisati antropogenom utjecaju, najvjerojatnije uslijed otpadnih voda uzvodne Petrinje. Neki od elemenata su prisutni u koncentracijama koje mogu uzrokovati manji toksični efekti, tako da je vrlo važno pažljivo pratiti kretanje njihovih koncentracija na ovoj lokaciji.

Organska zagađivala se na ovoj lokaciji ponašaju drukčije od anorganskih. Naime, njihove koncentracije na ovoj lokaciji uglavnom su niže nego na prethodnoj. PCB je ovdje ispod granice detekcije. Ukupni fenoli su prisutni u koncentracijama od $0,273 \mu\text{g g}^{-1}$, što odgovara nezagađenim sedimentima. Ukupna ($116,0 \mu\text{g g}^{-1}$) i mineralna ($68,4 \mu\text{g g}^{-1}$) ulja na ovoj lokaciji imaju niske koncentracije u sedimentima, koje odgovaraju nezagađenim sedimentima. Međutim, s obzirom da je na ovoj lokaciji prisutan čitav niz povišenih koncentracija teških metala u sedimentu, te s obzirom da je riječ o gusto naseljenom području koje je pod izrazitim antropogenim pritiskom, može se očekivati da na ovoj lokaciji porastu i koncentracije organskih zagađivala. Iz ovog razloga na ovoj lokaciji svakako treba predvidjeti monitoring većeg broja organskih zagađivala u sedimentu i detaljno pratiti moguće promjene njihovih koncentracija. Povećana pažnja potrebna je i s obzirom da je riječ o gradskom kupalištu na kojemu se kupuje veći broj ljudi.

7.3. Prijedlog izbora prioriternih ili specifičnih tvari za program posebnog monitoringa za rijeku Kupu

U poglavlju 5. detaljno je izrađen prijedlog izbora prioriternih ili specifičnih tvari za monitoring sedimenata u cijeloj Hrvatskoj. Ove preporuke posve vrijede i za ovaj posebni program monitoringa za rijeku Kupu, uz dodatnu napomenu da se na rijeci Kupi preporuča ispitivati prošireni broj kemijskih elemenata, odnosno organskih zagađivala, kako bi se rezultati mogli uspoređivati s ranijim rezultatima znanstvenih istraživanja.

Hrvatskim vodama se ostavlja da same odluče koje će sve elemente/tvari određivati, ovisno o trenutnim analitičkim i financijskim mogućnostima. Svakako se preporučuje određivati antimon (Sb), arsen (As), barij (Ba), kadmij (Cd), krom (Cr), kobalt (Co), bakar (Cu), željezo (Fe), olovo (Pb), mangan (Mn), živa (Hg), molibden (Mo), nikal (Ni), fosfor (P), selen (Se), srebro (Ag), cink (Zn), za koje postoje razvijeni barem neki kriteriji kvalitete sedimenata.

Od ovih elemenata se Cd, Ni, Pb i Hg nalaze na popisu prioritarnih tvari, a od njih su Cd i Hg i njihovi spojevi utvrđeni i kao prioritarna opasna tvar. Uz navedene elemente, preporuča se u sedimentima rijeke Kupe u okviru ovog programa posebnog monitoringa izabrati što veći broj elemenata iz Tablice 4, koja daje pregled rezultata iz ranijeg znanstvenog istraživanja Frančišković-Bilinski (2005). Elemente za monitoring treba izabrati vodeći računa o njihovoj važnosti, ali i o analitičkim mogućnostima ICP-MS instrumenta u Glavnom vodnogospodarskom laboratoriju Hrvatskih voda, gdje će se sedimenti analizirati. Podaci iz Tablice 4 mogu poslužiti kao „nulto stanje“ sedimenta rijeke Kupe prije nešto više od jednog desetljeća, kako bi se u monitoringu dobivene koncentracije pojedinih elemenata mogle usporediti s tadašnjim stanjem i kako bi se utvrdili trendovi porasta ili pada koncentracija pojedinih kemijskih elemenata.

Tablica 4. Koncentracije elemenata određene u znanstvenom istraživanju Frančišković-Bilinski (2005), uzorkovano tijekom 2003. godine, u sedimentima rijeke Kupe frakcije <63 µm, određene ICP-MS metodom. Rezultati su u µg⁻¹ ili %, a nazivi lokaliteta su prema prijedlogu posebnog monitoringa. Negativna vrijednost = < od.

Lokacija	Li	Be	B	Na%	Mg%	Al%	P%	S%	K%	Ca%	Sc	Ti%	V	Cr	Mn
K-1	23,7	1,0	-1	0,011	1,63	1,39	0,042	0,065	0,14	7,31	3,1	-0,01	28	21,0	791
K-2	23,9	0,9	-1	0,017	1,50	1,47	0,055	0,089	0,20	6,60	3,7	-0,01	28	32,9	481
K-3	20,7	0,7	-1	0,011	2,10	1,10	0,047	0,074	0,10	7,20	2,4	-0,01	24	22,6	366
K-4	22,4	0,8	-1	0,010	1,59	1,13	0,042	0,078	0,09	6,11	2,8	-0,01	23	20,9	391
K-5	16,4	0,4	-1	0,009	1,74	0,85	0,039	0,072	0,07	6,02	2,1	-0,01	15	13,4	238
K-6	13,6	0,6	-4	0,056	1,37	0,87	0,038	0,081	0,18	16,9	1,4	0,01	15	18,3	330
K-7	17,9	0,7	-1	0,017	1,32	1,26	0,035	0,103	0,12	9,47	2,7	-0,01	23	20,0	293
K-8	18,7	0,8	-1	0,017	1,23	1,39	0,040	0,062	0,16	8,19	3,3	-0,01	26	26,4	593
K-9	17,6	0,7	-1	0,015	1,18	1,52	0,054	0,102	0,14	7,04	2,8	-0,01	21	21,7	408
K-10	15,9	-1,0	-10	0,082	1,16	1,21	0,088	0,108	0,22	10,2	-1,0	0,02	27	62,8	333
K-11	17,0	0,8	-1	0,009	1,05	1,09	0,052	0,071	0,09	6,80	2,1	-0,01	21	36,6	343
K-12	9,9	0,5	-1	0,007	1,18	0,78	0,048	0,067	0,04	9,36	1,6	-0,01	18	28,4	267
K-13	17,1	0,6	-1	0,011	0,80	1,46	0,066	0,128	0,15	6,84	3,3	-0,01	25	32,4	608
K-14	8,1	0,3	-1	0,007	1,13	0,59	0,033	0,024	0,04	4,47	1,7	-0,01	12	17,0	367
K-15	10,6	0,6	-1	0,010	0,65	0,97	0,054	0,092	0,09	8,08	2,5	0,02	22	27,8	1680
K-16	8,0	0,4	-1	0,007	0,70	0,66	0,034	0,080	0,04	3,62	1,8	-0,01	14	19,3	291
K-17	12,2	0,6	-1	0,010	0,70	1,14	0,047	0,134	0,09	6,00	3,3	0,02	28	29,5	793

Lokacija	Fe%	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag
K-1	2,34	10,5	29,9	18,1	60,7	4,02	-0,1	7,9	0,8	13,4	32,6	7,98	0,9	0,5	0,85	-0,002
K-2	2,87	10,9	39,9	28,0	85,1	4,58	-0,1	12,6	1,3	16,8	49,7	6,82	0,5	0,4	2,13	0,014
K-3	2,32	8,9	31,3	23,1	70,9	3,06	-0,1	8,0	1,1	9,7	45,5	5,92	0,6	0,4	1,40	-0,002
K-4	2,65	9,4	29,5	21,4	73,0	2,80	-0,1	8,6	0,7	9,3	46,9	6,65	0,5	0,4	0,99	-0,002
K-5	2,00	6,8	19,1	11,9	51,4	1,62	-0,1	4,8	0,3	6,5	43,0	5,49	0,6	0,2	0,45	-0,002
K-6	1,62	4,8	23,6	14,1	47,3	2,10	-0,4	-0,4	0,6	13,2	68,8	5,42	1,5	0,5	0,76	-0,008
K-7	2,25	8,4	25,2	14,7	58,6	4,00	-0,1	4,8	0,6	12,6	53,7	6,46	0,9	0,4	0,83	0,031
K-8	2,32	21,2	38,7	21,4	65,3	4,28	-0,1	4,0	0,5	14,5	44,5	8,07	0,7	0,4	0,71	-0,002
K-9	2,24	8,4	26,6	17,6	67,9	4,43	-0,1	3,2	0,4	13,3	42,2	6,71	0,6	0,4	0,56	-0,002
K-10	2,18	7,8	29,4	32,9	96,2	3,61	-1,0	-1,0	1,2	16,9	51,4	7,44	1,4	-1,0	1,46	-0,020
K-11	1,96	9,1	24,1	14,6	71,8	3,26	-0,1	3,3	0,6	10,8	37,1	7,99	0,6	0,5	0,42	-0,002
K-12	1,86	8,3	22,7	11,1	57,6	2,34	-0,1	4,0	0,4	5,6	50,3	7,50	0,8	0,3	0,47	0,049
K-13	2,37	13,2	33,5	28,3	90,9	4,25	-0,1	4,8	0,5	13,2	47,9	7,16	0,7	0,4	0,61	0,007
K-14	1,35	6,5	16,3	7,49	33,3	1,87	-0,1	1,8	0,1	5,0	30,4	6,29	0,7	0,3	0,27	-0,002
K-15	2,06	14,2	32,9	12,4	50,5	3,11	-0,1	6,0	0,6	9,7	63,9	8,97	0,5	0,6	0,49	0,080
K-16	1,42	7,0	20,9	8,88	42,2	2,12	-0,1	2,0	0,3	5,3	29,6	5,59	0,6	0,3	0,32	-0,002
K-17	2,55	15,0	36,6	14,6	57,6	3,45	-0,1	13,0	0,5	10,4	48,5	12,3	0,9	0,7	0,54	0,199

Lokacija	Cd	In	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
K-1	0,4	0,03	0,23	0,26	0,03	1,3	98,2	7,6	16,7	2,2	9,02	2,4	0,5	2,6	0,3	1,8
K-2	0,2	0,03	0,39	0,28	0,07	2,0	106	6,6	14,1	1,8	7,42	2,0	0,4	2,5	0,3	1,7
K-3	0,3	0,03	0,29	0,30	0,04	1,2	75,2	5,1	10,7	1,4	5,87	1,7	0,4	2,1	0,3	1,4
K-4	0,2	0,03	0,19	0,17	0,04	1,2	1070	4,8	10,9	1,5	6,10	1,8	0,4	2,3	0,3	1,7
K-5	0,2	0,02	0,37	0,12	0,03	0,8	1060	5,7	12,5	1,6	6,60	1,7	0,4	2,0	0,3	1,5
K-6	-0,4	-0,08	-0,20	0,20	-0,02	1,5	548	8,2	18,5	2,1	8,31	1,9	-0,4	1,9	-0,4	1,3
K-7	0,3	0,03	0,31	0,10	0,03	1,3	386	7,2	15,3	1,9	7,56	1,8	0,4	2,1	0,3	1,5
K-8	0,3	0,03	0,48	0,12	0,05	1,4	341	9,3	25,4	2,4	10,2	2,3	0,5	2,6	0,3	1,8
K-9	0,3	0,03	0,37	0,10	-0,02	1,2	468	7,6	16,5	1,9	7,73	1,9	0,4	2,1	0,3	1,5
K-10	-1,0	-0,20	3,61	0,46	-0,20	2,0	262	11,7	30,3	3,0	11,2	2,6	-1,0	2,7	-1,0	1,8
K-11	0,4	-0,02	0,98	0,07	0,04	1,1	199	10,0	22,4	2,6	10,5	2,5	0,5	2,4	0,3	1,8
K-12	0,3	-0,02	0,54	0,09	0,05	0,6	74,5	7,6	16,7	2,1	8,20	1,9	0,4	2,1	0,3	1,6
K-13	0,2	0,03	0,53	0,11	0,06	1,3	122	8,3	18,7	2,2	8,80	2,2	0,5	2,3	0,3	1,6
K-14	0,2	-0,02	0,15	0,07	0,04	0,5	78,4	12,0	25,2	3,0	11,6	2,5	0,4	2,5	0,3	1,5
K-15	0,3	-0,02	0,24	0,13	0,02	0,9	99,2	12,6	28,5	3,2	12,8	2,5	0,6	2,7	0,3	1,9
K-16	0,2	-0,02	0,14	0,09	0,04	0,5	54,4	7,7	15,9	1,9	7,50	1,7	0,3	1,7	0,2	1,2
K-17	0,4	0,02	0,45	0,14	-0,02	0,8	65,0	15,7	35,2	4,1	16,3	3,5	0,7	3,6	0,4	2,5

Lokacija	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Au (ppb)	Tl	Pb	Bi	Th	U	Hg (ppb)
K-1	0,3	0,8	0,1	0,6	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	0,001	19,7	0,24	16,5	0,29	2,6	0,8	73
K-2	0,3	0,7	-0,1	0,5	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	-0,001	10,9	0,16	20,3	0,36	2,6	0,8	206
K-3	0,3	0,6	-0,1	0,5	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	0,002	20,9	0,16	20,6	0,38	1,4	0,9	154
K-4	0,3	0,7	-0,1	0,5	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	-0,001	23,3	0,17	17,6	0,33	2,2	0,8	130
K-5	0,2	0,6	-0,1	0,4	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	0,001	11,2	0,10	13,1	0,20	3,2	0,8	75
K-6	-0,4	0,6	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,20	-0,4	-0,004	-0,8	0,15	11,9	0,46	2,2	0,6	22
K-7	0,3	0,7	-0,1	0,5	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	-0,001	18,9	0,22	33,5	0,24	2,4	1,0	104
K-8	0,3	0,8	0,1	0,6	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	-0,001	21,4	0,30	20,1	0,32	2,9	0,8	101
K-9	0,3	0,7	-0,1	0,5	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	0,001	23,8	0,23	16,3	0,23	2,6	0,7	130
K-10	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-0,50	-1,0	0,022	1,9	0,26	37,7	0,85	2,8	0,7	23
K-11	0,3	0,8	0,1	0,6	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	0,002	31,4	0,15	18,6	0,21	2,3	0,6	164
K-12	0,3	0,7	-0,1	0,6	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	-0,001	5,6	0,13	14,5	0,16	1,9	0,6	112
K-13	0,3	0,7	-0,1	0,5	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	0,001	7,0	0,15	17,0	0,22	2,7	0,6	127
K-14	0,3	0,6	-0,1	0,5	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	-0,001	-0,2	0,08	8,43	0,07	4,4	0,8	61
K-15	0,3	0,8	0,1	0,7	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	-0,001	1,5	0,14	14,2	0,10	2,5	0,5	59
K-16	0,2	0,5	-0,1	0,4	-0,1	-0,1	-0,05	-0,1	-0,001	5,3	0,10	9,07	0,07	2,3	0,5	67
K-17	0,5	1,1	0,1	0,9	0,1	-0,1	-0,05	-0,1	0,001	2,4	0,15	17,6	0,14	3,5	1,0	145

Od organskih zagađivala svakako programom posebnog monitoringa sedimenata za rijeku Kupu treba obuhvatiti ukupna ulja, mineralna ulja, ukupni PCB, ukupne fenole i pesticid Lindan, za koje postoje podaci iz ranijih znanstvenih istraživanja (Frančiković-Bilinski, 2005), čiji se pregled nalazi u Tablici 5. Uz njih preporuča se Hrvatskim vodama uključiti određivanje što većeg broja ostalih organskih zagađivala nabrojanih i opisanih u poglavlju 5.2.

Tablica 5. Koncentracije organskih zagađivala određene u znanstvenom istraživanju Frančišković-Bilinski (2005), uzorkovano tijekom 2003. godine, u sedimentima rijeke Kupe frakcije <63 µm. Rezultati su u µgg⁻¹.

Lokacija*	Ukupni PCB (µgg ⁻¹)	Ukupni fenoli (µgg ⁻¹)	Ukupna ulja (µgg ⁻¹)	Mineralna ulja (µgg ⁻¹)	Lindan (µgg ⁻¹)
K-1	0,066	1,624	356,100	103,100	IGD
K-3	0,072	1,840	370,200	120,400	IGD
K-4	0,016	0,625	250,000	85,200	IGD
K-5	0,006	3,073	223,700	90,500	IGD
K-7	IGD**	1,856	143,600	67,000	IGD
K-8	0,005	1,869	132,600	62,400	IGD
K-9	0,008	IGD	254,500	100,600	IGD
K-10	IGD	1,596	362,800	175,400	IGD
K-11	IGD	IGD	163,800	79,700	IGD
K-12	IGD	IGD	137,700	78,400	IGD
K-13	0,008	IGD	161,400	69,400	IGD
K-14	IGD	IGD	97,400	54,600	IGD
K-15	0,013	1,911	133,300	59,600	IGD
K-16	IGD	1,388	109,300	62,800	IGD
K-17	IGD	0,273	116,000	68,400	IGD

* Na dvije lokacije (K-2 i K-6) ne postoje ranija znanstvena istraživanja

** IGD = Ispod granice detekcije

Od ostalih tvari u sedimentima programom posebnog monitoringa za rijeku Kupu svakako treba predvidjeti određivanje nutrijenata (fosfata i nitrata). Bilo bi poželjno određivati ih na svim lokacijama (K-1 – K-17), ali ukoliko to ne bude moguće, barem treba obuhvatiti lokacije na kojima je prisutan izraziti problem eutrofikacije. Nutrijenti nisu bili obuhvaćeni navedenim ranijim znanstvenim istraživanjima, tako da iz tog razdoblja ne postoje rezultati za usporedbu.

7.4. Prijedlog učestalosti uzorkovanja i ispitivanja za program posebnog monitoringa za rijeku Kupu

U poglavlju 6. detaljno je razrađen prijedlog učestalosti uzorkovanja i ispitivanja za novi program monitoringa sedimenata za čitavu Republiku Hrvatsku, a istaknuta je preporuka da se na svim postajama u idućih 5 godina vrši uzorkovanje jednom godišnje. Frekvencija uzorkovanja na nekom vodnom tijelu se mora definirati na lokalnoj bazi, uzimajući u obzir stopu sedimentacije vodnog proučavanog tijela i hidrološke uvjete (npr. poplavne događaje), ali i značaj ispitivanog vodnog tijela. Tipična frekvencija uzorkovanja obično varira od jednom godišnje do jednom u tri godine za velike rijeke i estuarije, koji imaju visoke stope sedimentacije. Na rijeci Kupi na žalost nisu do sada provedena istraživanja brzine sedimentacije, niti transporta sedimenta. Međutim, s obzirom na karakteristike rijeke Kupe – relativno velika rijeka, koja ima bujični karakter i nagle oscilacije

vodostaja, te relativno česte poplavne događaje – za očekivati je da je brzina sedimentacije u njoj dosta velika. U tom slučaju je za očekivati mogućnost relativno velikih promjena u sastavu sedimenta u dosta kratkom roku, zbog stalnog donosa novih naplavina. Iz ovog razloga bilo bi najoptimalnije i u programu posebnog monitoringa za rijeku Kupu predvidjeti uzorkovanje na svakoj od predloženih lokacija (K-1 – K-17) jednom godišnje tijekom idućih 5 godina. Kao što je već rečeno u poglavlju 6, nakon isteka tog perioda moći će se donijeti prosudba da li je ova učestalost uzorkovanja optimalna ili pre česta. Na lokacijama na kojima ne bude znatnije promjene kemijskog sastava sedimenta u vremenu, moći će se tada dati preporuka o prorijeđivanju uzorkovanja na jednom u dvije ili u tri godine.

Na rijeci Kupi bilo bi važno u doglednoj budućnosti provesti ciljano istraživanje brzine sedimentacije i transporta sedimenta. Međutim, i bez takvog istraživanja neke spoznaje o tome moći će se dobiti već iz rezultata kemijskih analiza sedimenata dobivenih u prvoj godini provođenja monitoringa. Naime, rijeka Kupa predstavlja svojevrsan „prirodni laboratorij“ uslijed dugogodišnje kontaminacije otpadom baritne rude iz sada zatvorenog rudnika u Homeru pored Lokava u Gorskom Kotaru. Usporedbom koncentracija barija u sedimentima Kupe, koje će biti dobivene u okviru novog monitoringa, s podacima znanstvenih istraživanja provedenih prije više od jednog desetljeća na istim lokacijama (Frančišković-Bilinski, 2006) moći će se približno zaključiti o procesima sedimentacije u rijeci Kupi i procesima nizvodnog transporta sedimenta.

8. ZAKLJUČCI I ZAVRŠNE PREPORUKE

- U okolišnim istraživanjima i monitoringu sediment je izuzetno bitan, budući da djeluje i kao potencijalni spremnik niza opasnih tvari, koje iznad određene razine onečišćenja mogu dovesti do negativnih utjecaja na stupanj biološke raznolikosti ili ljudsko zdravlje. Također, za razliku od vode, koja predstavlja trenutačno stanje određenog vodotoka, sediment predstavlja svojevrsan zapis stanja zagađenja u duljem vremenskom razdoblju. Stoga su Hrvatske vode ispravno prepoznale važnost uvođenja sustavnog monitoringa riječnih sedimenata, uz postojeći monitoring vode.
- Prvo geokemijsko istraživanje riječnih sedimenata u Hrvatskoj, s posebnim osvrtom na probleme određivanja antropogenog utjecaja, proveli su Prohić i Juračić (1989) na primjeru estuarija rijeke Krke te ističu da je određivanje koncentracije teških metala u sedimentima postalo uobičajeno sredstvo određivanja mjere antropogenog utjecaja u nekom području.
- Prva sustavna istraživanja geokemije vodotočnih sedimenata u nekom cjelovitom drenažnom bazenu u Hrvatskoj započela su disetracijom Frančišković-Bilinski (2005) u drenažnom bazenu rijeke Kupe. Provedena su detaljna geokemijska i mineraloška istraživanja sedimenata, te određene koncentracije najznačajnijih organskih zagađivala i utvrđeno stanje zagađenosti ovog drenažnog bazena. Otkrivena je barijeva anomalija u sedimentima rijeka Kupice i Kupe, te još neka značajna otkrića.

- Znanstvenici su provodili istraživanja riječnih sedimenata i na drugim rijekama u Hrvatskoj, od kojih najviše na rijekama Jadranskog sliva – Rječini, Krki, Raši, Mirni, Dragonji. Istraživana je i rijeka Sava na čitavom toku kroz Sloveniju, te na gornjem dijelu toka u Hrvatskoj. Hrvatski znanstvenici prenosili su svoja iskustva u susjedne zemlje i sudjelovali u istraživanjima riječnih sedimenata u Sloveniji i Kosovu, a također na problematici iz Hrvatske rade zajedno sa znanstvenicima iz Indije, Mađarske, Austrije i Njemačke, pri čemu se uvode i nove napredne metode.
- Hrvatske vode su 2006.g. započele uspostavljati preliminarni monitoring riječnih sedimenata na 3 lokacije. U 2008. godini uzorkovanje sedimenata je uspostavljeno na 14 lokacija u Hrvatskoj, a od tada raste broj postaja uzorkovanja sedimenta i u 2014.g. je dosegao 21 postaju. Prostorni raspored postaja je vrlo dobar, a obuhvaćeni su svi krajevi Hrvatske, međutim, ukupan broj postaja uzorkovanja sedimenata je puno pre mali za površinu Hrvatske i kao konačni cilj pri uspostavi redovnog monitoringa biti će potrebno uspostaviti mnogo više stalnih postaja u svim krajevima Hrvatske. Na svim postajama određuju se ukupni dušik i fosfor, 4 metala (Cd, Ni, Pb i Hg), mineralna ulja, TOC, organoklorni pesticidi i herbicid atrazin, a na pojedinim postajama određuje se i znatno veći broj parametara.
- Hrvatske vode su u listopadu 2014. napravile prijedlog programa o određivanju novih 56 postaja za monitoring sedimenata, od kojih je 8 već bilo uključeno u preliminarni monitoring koji se provodi od 2008.g. Uz preostalih 14 postaja preliminarnog monitoringa, po novom prijedlogu Hrvatskih voda ukupan predloženi broj postaja monitoringa iznosio bi 70. Također su na svakoj od predviđenih novih postaja predviđeni parametri koji bi se određivali na toj postaji. Ovim elaboratom dana je detaljna analiza svake od predloženih lokacija, koja će obuhvaća osvrst na pogodnost izabrane lokacije, osvrst na izbor parametara, te ukoliko ih je bilo osvrst na eventualno provedena znanstvena istraživanja u blizini predložene lokacije. Osobito se obraća pažnja na vodna tijela koja su jače opterećena zagađenjem. Većina predloženih postaja dobro je odabrana, te se njihovo uspostavljanje podržava ovim elaboratom, a dodatno se predlaže još 10 postaja na lokacijama gdje su nedostajale. Također je dan detaljan osvrst na izbor svih zagađivala koja će se određivati u sedimentima, te napravljene preporuke koje od njih treba uključiti u program monitoringa.
- Ovim elaboratom izvršena je procjena potrebne učestalosti uzorkovanja i ispitivanja u okviru programa monitoringa sedimenata. Hrvatskim vodama se preporuča uzorkovanje sedimenata i analiza preporučenih parametara na svim određenim lokacijama jednom godišnje, tijekom perioda od idućih 5 godina. Iznimno, na nekim lokacijama gdje je to spomenuto u opisu dotične lokacije, poput Bosuta nizvodno od Vinkovaca, iz određenih razloga može se na neki vremenski period preporučiti češće uzorkovanje. Nakon proteka perioda od 5 godina, potrebno je izvršiti detaljnu analizu dobivenih podataka na svim lokacijama, a tada će se moći utvrditi na kojim lokacijama je nepotrebno uzorkovanja i analize provoditi svake godine, a gdje se učestalost može prorijediti na jednom u 2 ili 3 godine. Budući da na hrvatskim

vodotocima ne postoje sustavna istraživanja o brzini sedimentacije, i transportu sedimenta bilo bi dobro u bližoj budućnosti provesti ovakva istraživanja.

- Hrvatskim vodama se ovim elaboratom zbog njenog izuzetnog značaja za Republiku Hrvatsku predlaže i uspostavljanje programa posebnog monitoringa sedimenata za rijeku Kupu, koja zauzima centralno mjesto u Hrvatskoj, na prijelaznom prostoru između Jadranske i Panonske Hrvatske. Kupa je najduža i najveća hrvatska rijeka koja se čitavim svojim tokom nalazi unutar Hrvatske ili na njenoj granici, za razliku od većih rijeka Save i Drave, čiji se samo dijelovi nalaze unutar Hrvatske. Također, ovaj sliv ima supraregionalni značaj, budući da premašuje granice Hrvatske, a u sliv Kupe također spadaju i Nacionalni parkovi Plitvička Jezera i Risnjak. Sliv rijeke Kupe najbolje je znanstveno istražen u čitavoj Hrvatskoj, te postoje detaljne baze objavljenih podataka od prije više od desetljeća, koji mogu poslužiti kao svojevrsno „nulto stanje“ za usporedbu s novim rezultatima. U ovom elaboratu prikazan je u tablicama detaljni pregled ovih znanstvenih rezultata sedimenata rijeke Kupe.
- U rijeci Kupi postoje specifičnosti prisutnih onečišćenja, koja izlaze iz okvira uobičajenih tvari predviđenih za ispitivanje u okviru redovnog monitoringa, a najdrastičniji primjer za ovo je izuzetno velika barijeva anomalija u rijeci Kupi, nastala uslijed nepažljivog odlaganja otpada iz rudnika barita u Homeru kod Lokava. U Kupi su također uslijed davnog incidenta u Sloveniji prisutne povećane koncentracije PCB-a, a uslijed donosa iz nekih pritoka (Korana, Mrežnica) postoje i povećane koncentracije još nekih elemenata, poput urana i mangana, a prisutna je i eutrofikacija na dijelovima toka. Stoga su u ovom elaboratu preporučene postaje uzorkovanja za program posebnog monitoringa sedimenata za rijeku Kupu, te preporučene potencijalno štetne tvari koje bi svakako trebalo određivati, kao i definirana učestalost uzorkovanja jednom godišnje tijekom idućih 5 godina.
- Ovaj elaborat izrađen je sa svrhom da se Hrvatskim vodama pomogne svojim dugogodišnjim znanstvenim iskustvom da što uspješnije organiziraju monitoring sedimenata na području čitave Republike Hrvatske, a također i specifični program posebnog monitoringa sedimenata na rijeci Kupi, kao odabranog vodnog tijela. Evaluirani su dosadašnji preliminarni koraci Hrvatskih voda prema uvođenju redovnog monitoringa riječnih sedimenata, te prijedlog za uvođenje novih postaja uzorkovanja. Hrvatskim vodama dani su na raspolaganje rezultati ranijih znanstvenih istraživanja, kako bi ih se kao „nulto stanje“ moglo koristiti za usporedbu s rezultatima budućeg monitoringa.

9. LITERATURA

Afghan, B.K., Ryan, J.F. (1975): A modified procedure for the determination of nitrate in sediments and some natural waters. *Environmental Letters*, 9(1), 59-73.

Åkerblom, N. (2007): Bioavailability of Pesticides in Freshwater Sediments - The importance of Sorption and Uptake Routes. Doctoral thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala 2007, 36 pp. URL: http://pub.epsilon.slu.se/1308/1/kappa_avh_ny.pdf pristupljeno 13.04.2015.

Bilinski, H., Frančišković-Bilinski, S., Nečemer, M., Hanžel, D., Szalontai, G., Kovács, K. (2010): A combined multi-instrumental approach for the physico-chemical characterization of stream sediments, as an aid to environmental monitoring and pollution assessment. *Fresenius environmental bulletin*, 19(2), 248-259.

Biondić, B., Biondić, R., Kapelj, S. (2006): Karst groundwater protection in the Kupa River catchment area and sustainable development. *Environmental Geology*, 49, 828-839.

Ciprić, Magdalena, Bukić, A., Dakić, E., Ciprić, Matea (2008): Utjecaj kožare na potok Rešetaricu. Učenički projekt O.Š. „M. A. Relković“, Davor.

Cukrov, N., Frančišković-Bilinski, S., Mikac, N., Roje, V. (2008): Natural and anthropogenic influences recorded in sediments from the Krka river estuary (Eastern Adriatic coast), evaluated by statistical methods. *Fresenius Environmental Bulletin*, 17(7A), 855-863.

Darnley, A.G., Björlund, A., Bølviken, B., Gustavsson, N., Koval, P.V., Plant, J.A., Steenfelt, A., Tauchid, M., Xuejing, X., Garrett, R.G. i Hall, G.E.M. (1995): A global geochemical database for environmental and resource management, Recommendations for international geochemical mapping, Final Report of IGCP Project 259, ISBN 92-3-103085-X, UNESCO.

Frančišković-Bilinski, S. (2005): Geokemija vodotočnih sedimenata u drenažnom sustavu rijeke Kupe / doktorska disertacija. Zagreb – Prirodoslovno-matematički fakultet, 24.03. 2005., 197 str. Voditelji: Palinkaš, Ladislav i Prohić, Esad.

Frančišković-Bilinski, S. (2006): Barium anomaly in Kupa River drainage basin. *Journal of geochemical exploration*, 88(1-3), 106-109.

Frančišković-Bilinski, S. (2007): An assessment of multielemental composition in stream sediments of Kupa River drainage basin, Croatia for evaluating sediment quality guidelines. *Fresenius Environmental Bulletin*, 16(5), 561-575.

Frančišković-Bilinski, S. (2008a): Detection of coal combustion products in stream sediments by chemical analysis and magnetic-susceptibility measurements. *Mineralogical Magazine*, 72(1), 43-48.

Frančišković-Bilinski, S. (2008b): Detection of geochemical anomalies in stream sediments of the upper Sava River drainage basin (Slovenia, Croatia). *Fresenius Environmental Bulletin*, 17(2), 188-196.

Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Tibljaš, D., Hanžel, D. (2003): Karakterizacija sedimenata Dragonje, rijeke na granici Hrvatske i Slovenije. 3. hrvatska konferencija o vodama, zbornik radova / Gereš, Dragutin (ur.), 2003, 1147-1154.

Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H. i Širac, S. (2005a): Organic pollutants in stream sediments of Kupa River drainage basin. *Fresenius environmental bulletin*, 14(4), 282-290.

Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Tibljaš, D. i Rantitsch, G. (2005b): Effects of mercury mining regions from NW Dinarides on quality of stream sediments. *Fresenius environmental bulletin*, 14(10), 913-927.

Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Tibljaš, D., Hanžel, D. (2006): Sediments from Savinja, Voglajna and Hudinja rivers (Slovenia), reflecting anomalies in an old metallurgic area. *Fresenius Environmental Bulletin*, 15(3), 220-228.

Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Tibljaš, D. (2007a): Contamination status of flysch-draining rivers of Croatia and Slovenia, flowing to the north Adriatic Sea. Abstracts of the 38th CIESM congress; u: *Rapports et procès verbaux des réunions - Commission internationale pour l'exploration scientifique de la mer Méditerranée / Briand, Frédéric; Sakellariou, Dimitris; Font, Jordi; Fisher, Nicholas (ur.)*. Monaco : CIESM, 2007, 90-90.

Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Grbac, R., Žunić, J., Nečemer, M., Hanžel, D. (2007b): Multidisciplinary work on barium contamination of the karstic upper Kupa River drainage basin (Croatia and Slovenia); calling for watershed management. *Environmental Geochemistry and Health*, 29(1), 69-79.

Frančišković-Bilinski, S., Juračić, M., Tibljaš, D. (2011): Rječina River sediments (Croatia): from captured spring to polluted prodelta. *Environmental Earth Sciences*, 64(7), 1755-1761.

Frančišković-Bilinski, S., Bhattacharya, A.K., Bilinski, H., Bhattacharya, B.D., Mitra, A. i Sarkar, S.K. (2012): Fluvial geomorphology of the Kupa River drainage basin, Croatia: A perspective of its application in river management and pollution studies. *Zeitschrift für Geomorphologie*, 56(1), 93-119.

Frančišković-Bilinski, S., Cuculić, V., Bilinski, H., Häusler, H., Stadler, Ph. (2013): Geochemical and stable isotopic variability within two rivers rising under the same mountain, but belonging to two distant watersheds. *Chemie der Erde – Geochemistry*, 73(3), 293-308.

Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Scholger, R., Tomašić, N., Maldini, K. (2014): Magnetic spherules in sediments of the sinking karstic Dobra River (Croatia). *Journal of Soils and Sediments*, 14(3), 600-614.

Frančišković-Bilinski, S., Scholger, R., Bilinski, H., Tibljaš, D. (2015): Magnetic, geochemical and mineralogical properties of sediments from karstic and flysch rivers of Croatia and Slovenia. *Environmental Earth Sciences*, prihvaćen za objavljivanje, online.

- Gashi, F., Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H. (2009): Analysis of sediments of the four main rivers (Drini i Bardhë, Morava e Binçës, Lepenc and Sitnica) in Kosovo. *Fresenius Environmental Bulletin*, 18(8), 1462-1471.
- Gashi, F., Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Troni, N., Bacaj, M., Jusufi, F. (2011): Establishing of monitoring network on Kosovo Rivers: preliminary measurements on the four main rivers (Drini i Bardhë, Morava e Binqës, Lepenc and Sitnica). *Environmental monitoring and assessment*, 175(1-4), 279-289.
- Halamić, J., Peh, Z., Bukovec, D., Miko, S. i Galović, L. (2001): A factor model of the relationship between stream sediment geochemistry and adjacent drainage basin lithology, Medvednica Mt., Croatia. *Geologia Croatica*, 54(1), 37-51.
- Hrvatske vode (2007): Izvještaj o stanju kakvoće voda u Republici Hrvatskoj u 2006. godini. Zagreb, lipanj 2007., pp.136-137.
- Kwokal, Ž., Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Branica, M. (2002): A comparison of anthropogenic mercury pollution in Kaštela Bay (Croatia) with pristine estuaries in Öre (Sweden) and Krka (Croatia). *Marine Pollution Bulletin*, 44(10), 1150-1155.
- Kwokal, Ž., Sarkar, S.K., Chatterjee, M., Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Bhattacharya, A. K., Bhattacharya, B.D., Aftab Alam, Md. (2008): An Assessment of Mercury Loading in Core Sediments of Sunderban Mangrove Wetland, India (A Preliminary Report). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81(1), 105-112.
- Kwokal, Ž., Sarkar, S.K., Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Bhattacharya, A., Chatterjee, M. (2012): Mercury concentration in sediment cores from Sunderban mangrove wetland, India. *Soil & sediment contamination*, 21(4), 525-544.
- Munjko, I. (1977): Ispitivanje površinskih voda sliva rijeke Krapine s posebnim osvrtom na prisutnost ulja i fenola u vodi. *Croatian Journal of Fisheries*, 32(2), 25-30.
- Oreščanin, V., Lulić, S., Medunić, G., Mikelić, L. (2005): Granulometric and Chemical Composition of the Danube River Sediments, Batina Village, Croatia. *Geologia Croatica*, 58/2, 185-194.
- Ottesen, R.T., Bogen, J., Bølviken, B. i Volden, T. (1989): Overbank sediment: a representative sampling medium for regional geochemical mapping. *Journal of Geochemical Exploration*, 32, 257-277.
- Peh, Z. i Miko, S. (2001): Geochemical comparison of stream and overbank sediments: A case study from the Žumberak Region, Croatia. *Geologia Croatica*, 54(1), 119-130.
- Petrinec, Z., Mrakovčić, M., Kerovec, M., Srebočan, E., Pompe-Gotal, J., Plenković-Moraj, A., Ternjej, I., Mihaljević, Z., Razlog-Grlica, J., Schneider, D. (1999): Ekološka studija rijeke Bosut na području grada Vinkovaca. Veterinarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu i Hrvatske vode.

Prohić, E. i Juračić, M. (1989): Heavy metals in sediments – Problems concerning determination of the anthropogenic influence. Study in the Krka River Estuary, Eastern Adriatic Coast, Yugoslavia. *Environmental Geology Water Science*, 13(2), 145-151.

Rabljenović, D., Jendričko, J., Deanović, M., Momčilović, Đ., Vučetić, J. (2007): Izvješće o stanju okoliša Grada Kutine. IRI SISAK d.d. za istraživanje, razvoj i ispitivanje i Grad Kutina.

Romac, G., Ivičić, I., Šoštarec, D., Belamarić, M., Firšt, B., Bago, C. (2012): Tehničko – tehnološko rješenje postojećeg postrojenja Drvenjača d.d. Fužine. Hrvatski centar za čistiju proizvodnju, br.dokumenta 335-12-25/67.

Sarkar, S.K., Frančičković-Bilinski, S., Bhattacharya, A., Saha, M., Bilinski, H. (2004): Levels of elements in the surficial estuarine sediments of the Hugli River, northeast India and their environmental implications. *Environment international*, 30(8), 1089-1098.

SEDNET (2004): Discussion document on sediment monitoring guidance for the EU Water framework directive. Sednet, pp. 1-15. Dostupno na: http://www.sednet.org/download/AMPS_sediment_monitoring_discussion_doc_v2.pdf web-stranica SEDNET-a, pristupljeno 13.01.2015.

SEDNET (2013): Towards Practical Guidance for Sustainable Sediment Management using the Sava River Basin as a Showcase: Estimation of Sediment Balance for the Sava River. International Sava River Basin Commission, pp. 1-98. Dostupno na: http://www.savacommission.org/dms/docs/dokumenti/documents_publications/publications/other_publications/bales_final.pdf web-stranica Međunarodne komisije za Savu, pristupljeno 19.01.2015.

Senta-Marić, A., Andabaka, D., Zdjelarević, N. (2011): Analiza kakvoće vode potoka Črnec. *Hrvatske vode*, 19(76), 121-126.

Serrano, L., Reina, M., De Verd, E., Toja, J., Golterman, H.L. (2000): Determination of the sediment phosphate composition by the EDTA method of fractionation. *Limnetica*, 19, 199-204.

URL1: <http://lijepa-nasa.blogger.index.hr/post/podzemnim-vodama-zamucenamatica/264123.aspx> web-stranica „Lijepa naša Neretva“, pristupljeno 29.10.2014.

URL2: <https://sites.google.com/site/turopole/Home/turopole-i-plemenita-opcina/ekoloski-prostorni-znacaj-turopoljskog-luga> web-stranica „TUROPole“, članak „Ekološki prostorni značaj Turopoljskog luga“, pristupljeno 31.10.2014.

URL3: http://www.mzoip.hr/doc/IPPC/Sazetak_19_06_2013_2.pdf web-stranica Ministarstva zaštite prirode i okoliša – Sažetak uz Zahtjev za utvrđivanje objedinjenih uvjeta zaštite okoliša tvrtke Vetropack Straža tvornica stakla d.d., prisutpljeno 04.11.2014.

URL4: <http://www.slavca.hr/usluge.aspx> web-stranica komunalnog društva „Slavča d.o.o.“ Nova Gradiška, prisutpljeno 05.11.2014.

URL5: http://puo.mzoip.hr/UserDocImages/Sazetak_24_09_2013_2.pdf web-stranica Ministarstva zaštite prirode i okoliša – Studija o utjecaju na okoliš postrojenja za intenzivan uzgoj kokoši nesilica – ne-tehnički sažetak za javnu raspravu, pristupljeno 05.11.2014.

URL6: <http://www.novolist.hr/Vijesti/Regija/Crikvenica-Novi-Vinodolski/Humanitarna-ekoakcija-Dive-Down-Prikupljeno-pet-tona-otpada-Dubracina-kao-veliki-deponij> Članak na web-stranici Novog lista, pristupljeno 14.11.2014.

URL7: <http://www.mrkopalj.hr/dokumenti/ppuo-mrkopalj.pdf> web-stranica općine Mrkopalj - Prostorni plan uređenja općine Mrkopalj, Rijeka 2004.g., pristupljeno 14.11.2014.

URL8: <http://www.novolist.hr/Vijesti/Hrvatska/Somovi-iz-Kupe-godinama-zatrovani-smrtonosnim-spojem> Članak na web-stranici Novog lista, pristupljeno 22.12.2014.

Varun, M., D'Souza, R., Pratas, J., Paul, M.S. (2012): Metal contamination of soils and plants associated with the glass industry in North Central India: prospects of phytoremediation. Environmental Science Pollution Research International, 19(1), 269-281.