

**Institut Ruđer Bošković**

# **Izrada prijedloga graničnih vrijednosti za određene opasne tvari u sedimentu kopnenih površinskih voda**



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

**Zagreb, travanj 2017.**

**Naručitelj: Hrvatske vode**  
**Ulica grada Vukovara 220**  
**10000 Zagreb**

**Izvršitelj: Institut „Ruđer Bošković“**  
**Bijenička cesta 54**  
**10000 Zagreb**

**Ugovor: 34-005/16**

**Naslov: Izrada prijedloga graničnih vrijednosti za određene opasne  
tvari u sedimentu kopnenih površinskih voda**

**Datum: Travanj 2017.**

**Voditelj: Dr.sc. Stanislav Frančišković-Bilinski**

**Radni tim: Dr.sc. Stanislav Frančišković-Bilinski**  
**Dr.sc. Marina Mlakar**  
**Dr.sc. Halka Bilinski**

**Dr.sc. Stanislav Frančišković-Bilinski**  
**Voditelj projekta**

**Predstojnica Zavoda za istraživanje  
mora i okoliša**  
**Dr.sc. Marina Mlakar**

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

## **SADRŽAJ**

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. PREGLED ZNANSTVENIH METODA ZA ODREĐIVANJE PRIRODNIH KONCENTRACIJA OPASNIH TVARI U SEDIMENTIMA, TE ODABIR NAJPRIKLADNIJE ZA KOPNE NE POVRŠINSKE VODE REPUBLIKE HRVATSKE.....</b>	<b>3</b>
2.1. Vrste metoda za određivanje koncentracija odabranih opasnih tvari.....	3
2.2. Rendgenska fluorescencijska spektroskopija (XRF).....	4
2.3. Rendgenska difrakcija praha (XRD).....	5
2.4. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS).....	7
2.5. Određivanje žive metodom atomske adsorpcije hladne pare (CVAAS).....	8
2.6. Induktivno spregnuta plazma - masena spektroskopija (ICP-MS).....	9
2.7. Odabir najprikladnije metode za određivanje prirodnih koncentracija odabranih opasnih tvari u sedimentu kopnenih površinskih voda RH.....	10
<b>3. PRIRODNE KONCENTRACIJE ODABRANIH OPASNIH TVARI (Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Zn i As) I NJIHOVO PORIJEKLO U SEDIMENTIMA KOPNENIH POVRŠINSKIH VODA RH.....</b>	<b>13</b>
3.1. Prirodne koncentracije prema FOREGS atlasu.....	13
3.2. Znanstveni radovi kao izvor podataka o prirodnim koncentracijama odabranih opasnih tvari u sedimentima.....	18
3.3. Prirodne koncentracije odabranih opasnih tvari prema podacima monitoringa sedimenata Hrvatskih voda.....	20
<b>4. ODNOS PRIRODNIH KONCENTRACIJA ODABRANIH OPASNIH TVARI S PRISUTNIM ANTROPOGENIM UTJECAJEM.....</b>	<b>46</b>
4.1. Procjena intenziteta antropogenog utjecaja u sedimentima.....	46
4.2. Pregled odnosa prirodnih koncentracija s prisutnim antropogenim utjecajem prema kemijskim elementima.....	48
4.3. Pregled najzagađenijih lokacija.....	56
4.4. Određivanje antropogenog utjecaja pomoću faktora obogaćenja (EF).....	60
<b>5. PRIJEDLOG GRANIČNIH VRIJEDNOSTI ZA ODABRANE ŠTETNE TVARI (Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Zn i As) I NJEGOVA EVALUACIJA.....</b>	<b>62</b>
5.1. Određivanje prijedloga graničnih vrijednosti.....	62
5.2. Evaluacija postaja Hrvatskih voda prema predloženim graničnim vrijednostima.....	69
5.3. Evaluacija predloženih graničnih vrijednosti na primjeru sliva Kupe.....	72
<b>6. ZAKLJUČNE NAPOMENE I PREPORUKE.....</b>	<b>74</b>
<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>75</b>
<b>PRILOG – KARTE RASPODJELE ODABRANIH 8 ELEMENATA U RH.....</b>	<b>79</b>

## 1. UVOD

Geokemijski sastav sedimenta je vrlo informativan, kako u istraživanjima mineralnih sirovina pojedinih regija, tako i u utvrđivanju zagađenja. 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 pokazuje trenutačno stanje određenog vodotoka, sediment predstavlja svojevrsan zapis stanja zagađenja u duljem vremenskom razdoblju. 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 (Darnley i sur., 1995).

Početak geokemijskih istraživanja riječnih sedimenta u Hrvatskoj seže u 1989. godinu, kada su Prohić i Juračić (1989) proučavali teške metale u sedimentima Krke, a u tome radu ističu da je određivanje koncentracije teških metala u sedimentima postalo uobičajeno sredstvo određivanja mjere antropogenog utjecaja u nekom području. Prva sustavna istraživanja geokemije vodotočnih sedimenta u nekom cjelovitom drenažnom bazenu u Hrvatskoj započela su 2003. godine u okviru disertacije Frančišković-Bilinski (2005) u bazenu rijeke Kupe. Tijekom godina koje su slijedile drenažni bazen Kupe detaljno je istražen što se tiče teških metala, ali i organskih zagađivala, te su detektirane „crne točke“ na kojima su prisutna zagađenja. Nakon toga slijede znanstvena istraživanja sedimenta ostalih rijeka u Hrvatskoj, a znanstvenici iz Hrvatske sudjeluju i u istraživanjima rijeka u više susjednih zemalja u okviru bilateralnih suradnji.

Javna ustanova Hrvatske vode još se 2006. godine priključila ovim trendovima, te donijela odluku da se postupno uvede monitoring sedimenta. Prvi korak na ovom području napravljen je u okviru bilateralne suradnje s Republikom Mađarskom, kada su na tri postaje Drava (Botovo), Drava (Donji Miholjac) i Dunav (Batina) osim vode, uzorkovani i riječni sedimenti. Ovi rezultati ušli su u Izvještaj o stanju kakvoće voda u Republici Hrvatskoj u 2006. godini, te se od tada objavljuju i podatci o sedimentima. Broj postaja je u početku bio vrlo ograničen, a u razdoblju od 2008-2014. znatno je proširen i nove lokacije su obuhvatile najznačajnije vodotoke u svim krajevima Republike Hrvatske. Tijekom 2014. i 2015. godine je za potrebe Javne ustanove Hrvatske vode proveden elaborat pod naslovom „Uvođenje monitoringa riječnih sedimenta u Hrvatskoj“ (Frančišković-Bilinski i sur., 2015a). Njime su dane detaljne smjernice koje prioritete ili specifične tvari odabrali za monitoring te na kojim lokacijama uključiti nove postaje za uzorkovanje sedimenta. Nakon pune implementacije smjernica iz citiranog elaborata, monitoring sedimenta bi se vršio na 80-tak lokacija koje bi pokrile sve važnije vodotoke na čitavom području Republike Hrvatske.

Druga faza razvoja monitoringa sedimenata u Republici Hrvatskoj obuhvaćat će procjenu njihove zagađenosti, tj. ocjenu tzv. „kvalitete sedimenata“. Nažalost za sada u Republici Hrvatskoj, ali niti na razini Europske Unije ne postoji legislativa vezana uz riječne sedimente. Ovo pitanje je vrlo kompleksno, a i prirodni sastav sedimenata različit je od područja do područja. Pojedine države imaju zakonske propise za pojedine štetne tvari, a najviše su u tome podmaknule Sjedinjene Američke Države i Kanada. U Kanadi su propisi uglavnom donošeni na nivou pokrajina, a u tome prednjače Ontario i British Columbia. MacDonald i sur. (2000) učinili su najveći korak prema razvoju i evaluaciji kriterija kvalitete slatkovodnih sedimenata, koji bi se temeljili na konsenzusu većeg broja znanstvenika. Javna ustanova Hrvatske vode odlučila je pridonijeti razvoju moguće legislative za evaluaciju sedimenata s obzirom na opasne tvari u Republici Hrvatskoj. Tako je već proveden elaborat u kojemu je iznesen prijedlog graničnih vrijednosti opasnih tvari u sedimentu i bioti u prijelaznim i priobalnim vodama (Mlakar i sur., 2015). Tim elaboratom bio je obuhvaćen veći broj organskih zagađivala uključujući i 6 teških metala (Cu, Zn, Cr, Hg, Cd, Pb). Budući da se riječni sedimenti dosta razlikuju od prijelaznih i priobalnih po koncentracijama elemenata, godinu dana kasnije (2016.) pokrenuta je izrada ovog elaborata u kojemu će se nastojati dati prijedloge graničnih vrijednosti za 8 kemijskih elemenata (7 teških metala i 1 metaloid): Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Zn i As. Ovi prijedlozi graničnih vrijednosti poslužit će za određivanje svih „crnih točaka“ na pojedinim vodotocima i kako bi se ukazalo na nužnost poboljšanja kvalitete sedimenata s obzirom na gore navedene opasne tvari. Također, ovo će predstavljati dobar temelj za prijedlog zakona ili podzakonskog akta kojim bi se definirali kriteriji kvalitete sedimenata koji bi vrijedili u Republici Hrvatskoj.

Na početku ovog elaborata iznosi se pregled znanstvenih metoda za određivanje prirodnih koncentracija odabranih opasnih tvari u sedimentima te se daje preporuka za odabir najpogodnije metode za analize. Kao najpogodnija metoda predlaže se induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom (ICP-MS) za sve navedene elemente, osim za živu, za koju se predlaže atomska apsorpcijska spektrometrija hladnih para (CVAAS). Slijedi poglavlje u kojemu se na temelju dostupnih baza geokemijskih podataka, znanstvenih istraživanja te podataka dosadašnjeg monitoringa sedimenata Javne ustanove Hrvatske vode, navodi pregled prirodnih koncentracija odabranih opasnih tvari u sedimentima pojedinih rijeka Republike Hrvatske. Nastoji se i protumačiti njihovo porijeklo. Nakon toga utvrđuje se mogući antropogeni utjecaj te odnos između prirodnih koncentracija odabranih opasnih tvari s prisutnim antropogenim utjecajem. U konačnici slijedi poglavlje u kojemu se iznose konkretni prijedlozi graničnih vrijednosti za svaku od 8 odabranih opasnih tvari, tj. metala/metaloida u riječnim sedimentima RH. Detaljno se obrazlaže zašto su izabrane baš ove koncentracije kao granične vrijednosti, a također je provedena njihova evaluacija na primjerima postaja monitoringa Hrvatskih voda, te sliva Kupe. Na samom kraju elaborata daju se završne napomene i preporuke.

## **2. PREGLED ZNANSTVENIH METODA ZA ODREĐIVANJE PRIRODNIH KONCENTRACIJA OPASNIH TVARI U SEDIMENTIMA, TE ODABIR NAJPRIKLADNIJE ZA KOPNE NE POVRŠINSKE VODE REPUBLIKE HRVATSKE**

### **2.1. Vrste metoda za određivanje koncentracija odabranih opasnih tvari**

Ovim elaboratom predviđeno je izraditi prijedlog graničnih vrijednosti za 7 teških metala i 1 metaloid u sedimentu kopnenih površinskih voda. To su: kadmij (Cd), olovo (Pb), nikal (Ni), živa (Hg), bakar (Cu), krom (Cr), cink (Zn) i arsen (As). Stoga će ovdje biti prikazan pregled važnijih metoda elementne analize, kojima se može određivati koncentracije navedenih elemenata, te će biti izdana preporuka za najprikladniju metodu, koja će se koristiti pri monitoringu sedimenata kopnenih površinskih voda Republike Hrvatske.

Metode elementne analize mogu se podijeliti na kvantitativne i kvalitativne. Kod kvantitativnih metoda određivanje koncentracije temelji se na određivanju mase svakog elementa odnosno tvari. U kvantitativne metode spadaju: gravimetrija, optička atomska spektroskopija (kao npr. plamena atomska adsorpcija), induktivno spregnuta plazma – atomska emisijska spektroskopija (ICP-AES), neutronska aktivacijska analiza i još neke metode. U kvalitativne metode elementne analize spadaju: masena spektrometrijska atomska adsorpcija, kao što je npr. induktivno spegnuta plazma – masena spektroskopija (ICP-MS), fluorescencija X-zraka (XRF), fotoelektronska spektroskopija i elektrokemijske metode.

Prema načinu pripreme uzorka, metode se mogu podijeliti na ne-destruktivne i destruktivne. Kod ne-destruktivnih metoda analizira se čitav uzorak, uz eventualnu manju mehaničku obradu, kao npr. priprema „tableta“ prešanjem i slično, dok se kod destruktivnih metoda uzorak prije analize mora razoriti i prevesti u tekući oblik. Ne-destruktivne metode daju ukupnu koncentraciju elemenata u uzorku, dok kod destruktivnih ovisi o tome koja je vrsta razaranja primijenjena. Iz ovog razloga, u okolišnim analizama više se primjenjuju destruktivne metode, budući da se djelomičnim razaranjem uzorka može analizirati samo onaj dio uz koji su obično vezana antropogena zagađenja. O svemu ovome biti će više govora u poglavljima o pojedinim metodama, o vrstama razaranja, te o preporukama za izbor najprikladnije metode.

## 2.2. Rendgenska fluorescencijska spektroskopija (XRF)

Metoda rendgenske fluorescencijske spektroskopije (XRF) spada u kvalitativne ne-destruktivne metode. Ova metoda se zasniva na interakciji atoma s rendgenskim zračenjem. Kada se materijali pobude s visokom energijom, radijacijom kratkih valnih duljina (npr. X-zrake), oni postaju ionizirani. Ako je energija zračenja dovoljna da se pomakne čvrsto držeći unutarnji elektron, atom postaje nestabilan i vanjski elektron zamjenjuje nedostajući unutarnji elektron. Kada se ovo dogodi, oslobađa se energija uslijed pada energije vezanja obrbitale unutarnjeg elektrona u usporedbi s vanjskim. Emitirano zračenje je niže energije nego primarne X-zrake i naziva se *fluorescentno zračenje*. Budući da je energija emitiranog fotona karakteristična za prijelaz između pojedinih orbitala elektrona za svaki pojedini element, X-zrake se mogu koristiti za otkrivanje prisustva i zastupljenosti kemijskih elemenata koji su prisutni u uzorku (Fitton, 1997).

Postoje različiti tipovi detektora (proporcionalni detektor protoka plina i scintilacijski detektor), koji se koriste za mjerenje intenziteta emitiranog snopa. Brojač protoka se obično koristi za mjerenje dugačkih valnih duljina ( $>0.15$  nm), koje su tipične za K-spektar elemenata lakših od cinka. Scintilacijski detektor se uobičajeno koristi za analizu kratkih valnih duljina X-spektra (K-spektar elemenata od Nb do I i L-spektar Th i U). X-zrake srednjih valnih duljina (K-spektri elemenata od Zn do Zr i L-spektri elemenata od Ba do REE – elementi rijetkih zemalja) se uobičajeno mjere koristeći istovremeno oba detektora. Intenzitet energije izmjeren ovim detektorima je proporcionalan zastupljenosti pojedinog elementa u uzorku. Točna vrijednost za svaki element se dobiva uspoređujući sa standardom, čiji je sastav poznat od ranije, a određen je drugim tehnikama

XRF metoda se primjenjuje u širokom rasponu, koji uključuje istraživanja u magmatskoj, sedimentnoj i metamorfnoj petrologiji, istraživanja tala, rudarstvo, proizvodnju cementa, keramike i stakla, metalurgiju (kontrola kvalitete), okolišne studije, naftnu industriju, terenske analize u geološkim i okolišnim studijama (koristeći prijenosne tzv. „hand-held“ spektrometre (Potts, 1987)). Ova metoda je posebno pogodna za istraživanja koja uključuju kemijsku analizu glavnih elemenata (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) u stijeni i sedimentu, te analizu elemenata u tragovima, kojih ima  $> 1$  mg kg<sup>-1</sup> (Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Rh, U, V, Y, Zr, Zn). Granice detekcije za elemente u tragovima obično iznose nekoliko mg kg<sup>-1</sup>.

XRF metoda zahtijeva veću količinu uzorka, tako da moramo imati na raspolaganju  $>1$  gram uzorka, koji mora biti dobro homogeniziran i pretvoren u fini prah. Također, potrebno je imati dobre standardne materijale, koji sadržavaju veće količine elemenata koji se mjere, te čija su adsorpcija i fluorescentni efekti dobro proučeni. U većini slučajeva potrebno je uzorke stijena, ruda, sedimenta ili minerala samljeti i fini prah, nakon čega se direktno analizira. Međutim, zbog vrlo velikog raspona u prisutnosti pojedinih elemenata, osobito željeza, u zrnima različite veličine, koji puta proporcionalna usporedba sa standardom bude otežana. Iz ovog razloga učestala praksa je da se mljeveni uzorak pomiješa s nekim

„fluksom“, te se uzorak otopi, čime se dobiju tablete od homogenog stakla, koje se analiziraju. One sadržavaju nešto razrjeđenu količinu elemenata, stoga se njihova prava koncentracija u uzorku treba izračunati.

Prednosti ove metode su da se njome precizno i dosta jednostavno mogu određivati ranije spomenuti glavni elementi i stijeni i sedimentu, a također i elementi u tragovima prisutni u udjelima  $>1 \text{ mg kg}^{-1}$  (Rollinson, 1993).

XRF metoda ima i ograničenja, iako je njome u teoriji moguće detektirati emisiju X-zraka praktički svih elemenata, ovisno o valnoj duljini i intenzitetu upadnih X-zraka. Međutim, u praksi većina komercijalno dostupnih instrumenata je vrlo ograničena u mogućnosti precizno i točno mjeriti zastupljenost elemenata sa  $Z < 11$  u najvećem broju prirodnih materijala. Za razliku od nekih drugih metoda, XRF ne može razlikovati varijacije između pojedinih izotopa jednog elementa, tako da se ovakve analize rutinski rade nekom od drugih metoda. Također, XRF metoda ne može razlikovati ione istog elementa u različitim valentnim stanjima, tako da se ovakve analize stijena i minerala rade ostalim tehnikama, kao što je mokra kemijska analiza ili Mössbauerova spektroskopija. Vrlo detaljan prikaz prednosti i nedostataka pojedinih analitičkih metoda koje se upotrebljavaju u analizi riječnih sedimenata u svrhu okolišnih istraživanja dali su Bilinski i sur. (2010).

Ručni, tzv. „HANDHELD“ XRF uređaji vrlo su praktični za određivanje elementnog sastava u gotovo svakom materijalu. Njihova upotreba je rasprostranjena u industriji i različitim istraživanjima. Ovakvi uređaji mogu kvantitativno odrediti oko 80 elemenata u rasponu od magnezija (Mg) do urana (U). Glavna prednost ovog ručnog spektrometra je njegova mala veličina i težina, te stoga jednostavan transport, te jednostavna i brza upotreba na velikom broju različitih materijala i na različitim lokalitetima i okolišnim uvjetima. Neke od očitih prednosti ovog uređaja su slijedeće: rezultat se dobije odmah na licu mjesta, bez obzira gdje se posao odvija; velika brzina i točnost analize; potpuno ne-destruktivna metoda; mogućnost analize i laganih elemenata poput Mg, Al, Si, P i S. Stoga ova metoda može biti od izuzetnog značaja za približni screening sedimenata prilikom terenskog rada, o čemu će biti više govora u poglavlju koje će se baviti usporedbom i odabirom najprikladnijih metoda za upotrebu Hrvatskim vodama u monitoringu sedimenata.

### **2.3. Rendgenska difrakcija praha (XRD)**

Rendgenska difrakcija praha (X-ray diffraction, kratica XRD) spada u ne-destruktivne metode, a daje nam informacije o kristalnoj strukturi, kemijskom sastavu i fizičkim karakteristikama istraživanog materijala. XRD metoda je brza analitička tehnika, prvenstveno korištena za faznu identifikaciju kristaliničnog materijala, koja može dati informaciju o dimenzijama jedinične ćelije. Priprema uzorka je vrlo jednostavna – materijal koji se analizira se fino usitni i homogenizira i iz toga se određuje ukupni sastav uzorka, bez ikakve dodatne



pripreme. XRD metoda je danas uobičajena tehnika za proučavanje kristalnih struktura i razmaka među atomima (Bish i Post, 1989). Danas se uglavnom koriste računalni programi za obradu rendgenskih podataka, u kojima se nalaze široke baze podataka gotovo svih poznatih minerala i tvari, a jedan od najpoznatijih i najkorištenijih je X'Pert High score (Philips, 2001), dok su se ranije koristile baze podataka poput Powder Diffraction File (1997).

Difraktometar X-zraka sastoji se od tri glavna elementa: rendgenske cijevi, nosača uzorka i detektora X-zraka, koje se generiraju u katodnoj cijevi grijanjem niti, kako bi se producirali elektroni (Cullity, 1978). Ovi elektroni se ubrzavaju prema meti potaknuti naponom, te bombardiraju materijal mete s elektronima. Kad elektroni imaju dovoljno energije da istjeraju elektrone unutarne ljuske materijala mete, formira se karakterističan spektar X-zraka. Ovaj spektar sastoji se od više komponenti, a najčešće su  $K\alpha$  i  $K\beta$ . Specifične valne duljine su karakteristične za materijal mete, za koji se najčešće koriste Cu, Fe, Mo i Cr. Filtriranjem na kristalu monokromatoru produciraju se monokromatske X-zrake potrebne za difrakciju, a bakar je najčešće korišten materijal za metu, s karakterističnom  $CuK\alpha$  radijacijom, koja iznosi 1,5418 Å. Ove zrake se u paralelnom snopu usmjeravaju prema uzorku. Kad geometrija upadnih X-zraka ispunjava tzv. „Braggov zakon“, dešava se konstruktivna interferencija i pojavi se pik u intenzitetu, što se detektira i ispisuje. Tijekom snimanja rendgenograma kut upadnih zraka se mijenja u kutevima  $2\theta$ , što se regulira goniometrom, a za tipične praškaste uzorke podatci se skupljaju za kuteve  $2\theta$  od  $\sim 5^\circ$  do  $70^\circ$ , koji su prisutni u rendgenogramu.

Upotreba metode rendgenske difrakcije praha je najviše korištena za identifikaciju napoznatih kristaliničnih materijala, kao npr. minerala i anorganskih spojeva. Široko se koristi u geologiji, znanostima o okolišu, znanostima o materijalu, inženjerstvu i biologiji. Druge primjene uključuju karakterizaciju kristaliničnih materijala, identifikaciju fino-zrnatih minerala, kao što su gline, koje je teško optički određivati, određivanje dimenzija jedinične ćelije, mjerenje čistoće uzorka i slično (Moore i Reynolds, 1997). Uz korištenje specijalnih tehnika, XRD metoda može se koristiti i za određivanje kristalnih struktura, za kvantitativnu analizu, karakteriziranje uzoraka tankog filma, mjerenja teksture kao npr. orijentacije zrna u polikristaliničnom uzorku (Klug i Alexander, 1974). Glavne prednosti ove metode su da je ona snažna i brza tehnika za identifikaciju nepoznatog minerala, te u većini slučajeva daje nedvosmislenu identifikaciju minerala. Također, prednost je da je potrebna minimalna priprema uzorka, uzorak se smrvi u fini prah, te stavi u nosač, koji se sastoji od stakalca i okvira. XRD uređaji su uglavnom široko dostupni, a interpretacija rezultata je prilično jednostavna. Međutim, postoje i neka ograničenja ove metode. Tako je za XRD analizu najpogodniji homogeni materijal koji sadrži jednu mineralnu fazu. Kako bi se moglo izvršiti XRD analizu, mora se imati pristup standardnim bazama podataka anorganskih spojeva, npr. Powder Diffraction File (2004). Još jedan od nedostataka ove metode je granica detekcije, koja je za miješane materijale  $\sim 2\%$  uzorka. Stoga se XRD metodom ne može odrediti minorne minerale u uzorku. Također, kod miješanih uzoraka, kakvi su npr. riječni sedimenti, može doći do preklapanja pikova, čime se otežava određivanje minerala prisutnih u uzorku.

Kod analize riječnih sedimenata XRD metodom znanstvenici u Hrvatskoj najviše koriste semikvantitativnu analizu prema Boldrin i sur. (1992), koja daje relativnu zastupljenost pojedinog minerala.

Iako XRD analiza ne daje podatke o preciznim koncentracijama pojedinih elemenata u sedimentu, ona može dobro poslužiti kao dodatna metoda, budući da daje odgovor na pitanje u kojim mineralnim asocijacijama se nalaze pojedini elementi. Ovo može biti vrlo važno pri procjeni da li je povišena koncentracija nekog elementa prirodna, ili pak potječe od kakvog industrijskog ili rudarskog zagađenja.

## **2.4. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)**

Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS) je spektroanalitička procedura za kvantitativno određivanje kemijskih elemenata, koristeći apsorpciju optičke radijacije (svjetla) od strane slobodnih atoma u plinovitom obliku (Welz i Sperling, 1999). Spada u destruktivne metode, budući da se uzorak sedimenta prethodno mora razoriti i prevesti u tekuće stanje. U analitičkoj kemiji ova se tehnika koristi za određivanje koncentracija pojedinačnih elemenata u uzorku. AAS-om se može određivati preko 70 elemenata. Ova metoda ima mnogo primjena u različitim područjima kemije, kao što je klinička analiza metala u biološkim materijalima, u različitim proizvodnim procesima, itd., a vrlo je pogodna i za okolišna istraživanja i monitoring (Walsh, 1955).

Tehnika se bazira na adsorpciji svjetla određene valne duljine, koja je specifična za svaki pojedini element. Valne duljine odgovaraju energijama koje su potrebne za pomak elektrona na viši energetski nivo. Za analizu svakog pojedinog elementa koristi se svjetlost karakteristična za taj element. Na primjer, za olovo se koristi svjetiljka koja sadrži olovo, a pobuđeni atomi olova stvaraju mješavinu valnih duljina koje se adsorbiraju od atoma olova u uzorku. Svaki AAS spektrometar se sastoji od izvora svjetlosti, odjeljka za uzorak i detektora. Svjetlost izvora se usmjerava kroz uzorak do detektora, a za svaki element se koristi druga svjetiljka. Tzv. „Hollow cathode lamps“ (HCL), u prijevodu „šuplja katodna svjetiljka“ je najčešći izvor radijacije u AAS-uređajima (Broekaert, 1998). Unutar hermetički zatvorene cijevi, koja je punjena plemenitim plinom, najčešće argonom ili neonom, nalazi se cilindrična metalna katoda koja sadrži element koji se određuje, te anoda. Visoki napon se primjenjuje preko anode i katode, što rezultira ionizacijom plemenitog plina. Ioni plina se ubrzavaju prema katodi i nakon udaranja u katodu dolazi do izbacivanja katodnih materijala, koji pobuđeni emitiraju zračenje karakteristično za element od interesa. Stariji AAS uređaji mogli su mjeriti samo jedan po jedan element, međutim moderniji uređaji imaju svjetiljke koje mogu mjeriti više elemenata istovremeno. Ima i instrumenata koji u sebi imaju dvije svjetiljke, od kojih jedna može mjeriti 5, a druga još 4 elementa, tako da mogu mjeriti i do 9 elemenata (Skoog, 2007). AAS metoda je prilično brza, iako točno vrijeme trajanja mjerenja ovisi o uzorku. Obično treba oko 30-40 sekundi na 150 °C da bi se isparila otopina, zatim 30

sekundi na 600 °C da bi se uklonio hlapljivi organski materijal, a kod vrlo visoke temperature (1.500-2.000 °C) potrebno je svega 5-10 sekundi da se ispari i atomizira elemente.

## **2.5. Određivanje žive metodom atomske adsorpcije hladne pare (CVAAS)**

Zagađenje okoliša živom i njezini toksični efekti bili su poznati stoljećima, a jedno od prvih spominjanja toksičnog djelovanja žive bila je tzv. bolest „ludih šeširdžija“, budući da su obrtnici koji su se bavili izradom šešira u proizvodnji koristili živu (Stux and Rothery, 1971). Tijekom posljednjih desetljeća sve više raste briga za rastuće koncentracije žive u rijekama i jezerima. Stoga se provodi sve više intenzivnih istraživanja i monitoringa u vodenim sustavima, što je dovelo do potrebe za razvojem novih metoda za određivanje žive, osobito zato što tradicionalna AAS metoda ima relativno nisku osjetljivost na živu.

Zbog ekstremne hlapljivosti žive za njezino određivanje ne preporučuju se metode koje uključuju zagrijavanje uzorka. Stoga je pri izboru novih metoda za analizu žive dobila metoda hladne atomske adsorpcije pare, budući da živa ima značajan tlak pare čak i pri sobnoj temperaturi. Ovaj princip „hladne pare“ je prvi puta predložen od Pouletkov i sur. (1963). Međutim, danas najkorištenija metoda je metoda Hatch i Ott (1968). U ovom postupku zakiseljena otopina koja sadrži živu reagira s kositrenim kloridom u uređaju izvan samog AA instrumenta. Nastaju atomi žive u osnovnom stanju, koji se zatim transportiraju strujom zraka ili plemenitog plina do adsorpcijske ćelije instalirane na AA instrumentu. Ova metoda osigurava osjetljivost oko četiri redova veličine bolju od plamene metode AA. Američka EPA je postavila granicu za živu u pitkoj vodi od 2 ppb, tako da je metoda hladne pare jedini od EPA-e odobreni postupak za određivanje žive (US EPA, 1979).

Procesi koji se dešavaju tijekom primjene metode hladne pare su jednostavni, ali mogu biti pod utjecajem više faktora. Ionska živa u kiseloj otopini biva reducirana od kositrenih iona, te se stvara atomska živa u osnovnom stanju. Nakon dovođenja u ravnotežu, živine pare se odvođe iz reakcijske posude putem struje zraka, dušika ili argona. Atomska živa se zatim provodi kroz adsorpcijsku ćeliju, koja se nalazi u optičkom putu AA instrumenta, gdje se dešava atomska adsorpcija i registrira se prolazni signal. Alternativno, može se koristiti zatvoreni sustav, koji proizvodi nešto slabiji signal „ustaljenog stanja“. Na dobivene rezultate može utjecati i vrsta i koncentracija kiselina korištenih za razaranje uzoraka, kao i oblik žive u uzorku i ostale prisutne komponente uzorka. Moguće je primijeniti više metoda razaranja uzoraka, kao npr. kalijev permanganat, perklorna kiselina, dušična kiselina, sumporna kiselina i natrijev hidroksid (Seeger, 1976).

## 2.6. Induktivno spregnuta plazma - masena spektroskopija (ICP-MS)

Induktivno spregnuta plazma - masena spektroskopija, skraćeno ICP-MS, je analitička tehnika koja se koristi za određivanje kemijskih elemenata u različitim uzorcima. Ova tehnika je komercijalno uvedena 1983. godine i brzo je bila prihvaćena u različitim laboratorijima (Wolf, 2005). Laboratoriji koji se bave geokemijskim analizama su ovu metodu prihvatili među prvima, zahvaljujući njezinim nadmoćnim mogućnostima detekcije različitih elemenata, a između ostaloga i elemenata rijetkih zemalja. ICP-MS metoda se sastoji od dvije komponente: Induktivno spregnuta plazma i masena spektroskopija, te će obje biti ukratko opisane i objašnjen njihov princip.

ICP-MS metoda ima mnoge prednosti prema drugim analitičkim tehnikama, kao što su atomska adsorpcija i optička emisijska spektrometrija, uključujući i ICP atomsku emisijsku spektroskopiju (ICP-AES). Najvažnije prednosti ove metode su sljedeće: za većinu elemenata granice detekcije su bolje nego kod AAS metode; manje interferencija uslijed visoke temperature ICP izvora; veća brzina mjerenja uzoraka; mogućnost dobivanja informacije o sastavu izotopa. ICP metoda je odlična za određivanje pozitivnih iona  $M^+$  ili  $M^{+2}$ , međutim elemente koji preferiraju formirati negativne ione, kao što su Cl, I, F, itd. je vrlo teško određivati, što je jedan od nedostataka ove metode. Kapacitet i brzina analize u ovoj tehnici ovisi o korištenju pojedinih tehnika uvođenja uzorka, budući da različite tehnike uvode različite količine uzorka u plazmu. U zadnje vrijeme postaje sve češće uvođenje visoke rezolucije ili magnetskih spektrometara magnetskog sektora u ICP-MS, što omogućava korisniku eliminaciju ili redukciju efekata interferencija uslijed preklapanja masa (URL 1).

U HR – high resolution (visoke rezolucije) ICP-MS instrumentu koriste se oba sektora, magnetski i električni, kako bi se razdvojilo i fokusiralo ione. Magnetski sektor je disperzivan za oboje ionsku energiju i masu i fokusira sve ione s divergentnim kutevima kretanja, koji dolaze iz ulaznog otvora spektrometra. Električni sektor je disperzivan samo za ionsku energiju i fokusira ione na izlazni otvor. U ICP-MS uređajima uobičajeno se koristi Nier-Johnsonova geometrija, gdje je magnetski sektor prije električnog sektora, kako bi se razdvojilo električna polja u električnom sektoru od električnih polja koja potječu od ICP RF generatora. Rezolucija HR instrumenata može se promijeniti podešavanjem širine ulaznog i izlaznog otvora iz spektrometra. Tipični HR-ICP-MS instrument obično ima mogućnost promjene rezolucije između slabe, srednje ili visoke, a korištenje ove tehnike rješava mnoge, ali ipak ne sve probleme s interferencijama. Ovakvi instrumenti visoke rezolucije ipak osim brojnih prednosti imaju i neke nedostatke. Tako su oni puno složeniji za upotrebu i održavanje, također su znatno sporiji (4-5 puta) od običnog ICP-MS instrumenta. Ovo ih čini nepogodnima za brzu multielementnu analizu. Stoga se ovakav instrument visoke rezolucije uglavnom koristi u istraživačkim institutima i u laboratorijima s visoko specijaliziranim potrebama za manji broj uzoraka. Postoji i „multi-collector“ tip HR-ICP-MS uređaja, koji može simultano određivati i izotope pojedinih elemenata, međutim ovakav instrument nije pogodan za rutinske multi-elementne analize, kao što su npr. pri monitoringu (URL 1).

Otkako je ICP-MS postao komercijalno dostupan pred više od 20 godina, postao je široko rasprostranjena metoda, kako za rutinske analize, tako i za znanstvena istraživanja u širokom rasponu područja. Ovo je vrlo fleksibilna tehnika, koja nudi mnoge prednosti u usporedbi s tradicionalnim tehnikama analize elemenata, koje uključuju ICP-AES i AAS. Granice detekcije za većinu elemenata su ekvivalentne ili ispod onih koje se postižu AAS tehnikom grafitne peći. Važno je istaknuti da pojedini elementi, uključujući S, Se, B, Si, P, Br, I, K i Ca imaju prilično visoke granice detekcije ICP-MS metodom, što je za neke od njih uzrokovano izobaričnim i molekularnim interferencijama, dok je kod I i Br uzrok što se u ICP plazmi formira malo pozitivnih iona ovih elemenata (URL1).

## **2.7. Odabir najprikladnije metode za određivanje prirodnih koncentracija odabranih opasnih tvari u sedimentu kopnenih površinskih voda RH**

Nakon uvodnog dijela, te pregleda važnijih metoda elementne analize, slijedi usporedba prednosti i nedostataka pojedinih metoda, te odabir najprikladnije metode za određivanje prirodnih koncentracija odabranih opasnih tvari (Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Zn i As).

Forum of European Geological Surveys' Directors – Forum direktora europskih geoloških instituta (FOREGS) izdao je dokument pod nazivom „Sample preparation and analysis“ – „Priprema uzorka i analiza“ (URL 2). U ovom dokumentu daju se detaljne preporuke za pripremu uzorka i analizu za pojedine medije uzorkovanja u projektu izrade geokemijskog atlasa Europe, ali i ostalih većih geokemijskih projekata, pri čemu su se koristili radom Plant i sur. (1996).

Prema gore navedenom dokumentu, ukupna živa u sedimentima se određuje upotrebom metode atomske adsorpcije hladne pare (CVAAS), s prethodnom prekoncentracijom na zlatnom amalgamu s instrumentom Advanced Mercury Analyser (AMA-254, ALTEC). Analiza se provodi direktno na čvrstim uzorcima sedimenta, bez ikakve pripreme uzoraka. Živa se oslobađa iz uzorka tijekom programiranog podizanja temperature do 850 °C i amalgamira s živom, da bi se postiglo njeno koncentriranje. Živina para se tada oslobađa iz amalgama njegovim grijanjem i detektira korištenjem atomske adsorpcijske spektrometrije. Mjerna nesigurnost ove metode je tipično bolja od  $\pm 10\%$ , ili bolja od 5% u slučajevima viših koncentracija žive. Granica detekcije je  $0.0001 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Ostali kemijski elementi prema preporuci FOREGS-a određuju se s dvije metode: XRF i ICP-MS. Kod XRF metode koriste se tzv. „wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry“ – fluorescencijska spektrometrija X-zraka s disperzijom valnih duljina (WD-XRFS) i „energy dispersive polarised X-ray fluorescence spectrometry“. Preciznost metode za sve elemente je bolja od  $\pm 5\%$ , a ponovljivost kod intervala pouzdanosti od 95% je bolja od  $\pm 5\%$  kod koncentracija za red veličine većih od granice detekcije, koje su navedene u Tablici 1.

Osim gore opisane XRF metode, FOREGS za analizu sedimenta preporuča i ICP-MS metodu. Koristi se četveropolni ICP-MS VG Elemental (UK) model PQ3, opremljen s vodenohlađenim sustavom uvođenja uzorka, visoko efikasnim sučeljem Auto Range Plus, simultanim detektorskim sustavom i PlasmaLab softverom. FOREGS je radio ukupnu koncentraciju uzoraka u sedimentu, te koncentraciju u dijelu topljivom u zlatotopki. Priprema uzoraka za određivanje ukupne koncentracije izgledala je ovako: Prije analize uzorci sedimenta su prvo sinterirani s natrijevim peroksidom (1 g uzorak i 3 g fluks) pri temperaturi od 480 °C, Nakon hlađenja sinter je otopljen u 60 ml deionizirane vode i 20 ml 50% dušične kiseline. Rodij je korišten kao interni standard. Pri koncentracijama za red veličine većima od granica detekcije preciznost metode je između 5 i 10%, ovisno o elementu. Granice detekcije navedene su u Tablici 1.

**Tablica 1. Pregled korištenih metoda preporučenih od FOREGS-a i granica detekcije za 8 teških metala obuhvaćenih ovim elaboratom. Tablica je napravljena prema Tablici 3 iz FOREGS-ovog dokumenta „Sample preparation and analysis“ (URL 2).**

Element	Sediment	
	Ukupni	<i>Aqua regia (zlatotopka)</i>
As	1 <sup>1</sup>	5 <sup>1</sup>
Cd	0.02 <sup>1</sup>	-
Cr	3 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>
Cu	1 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>
Hg	0.0001 <sup>1</sup>	-
Ni	1 <sup>1</sup>	2 <sup>1</sup>
Pb	1 <sup>1</sup>	3 <sup>1</sup>
Zn	1 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>

**Jedinice:** <sup>1</sup>mg kg<sup>-1</sup>, <sup>2</sup>%, <sup>3</sup>µg l<sup>-1</sup> <sup>4</sup>mg l<sup>-1</sup>, <sup>5</sup>mS m<sup>-1</sup>

**Značenje boja:**

- ICP-MS
- ICP-AES
- XRF
- CVAAS

FOREGS je prikupio veliki raspon multielementnih podataka određenih s obje metode (ICP-MS i XRF). Za svaki pojedini element su radili procjenu rezultata, između ostaloga i statističkom metodom ANOVA. Ukoliko je samo jedna od ove dvije tehnike bila dovoljno osjetljiva da dozvoli određivanje pojedinog elementa na pozadinskom nivou nađenom u uzorku, tada je ova tehnika automatski odabrana. A ukoliko su obje tehnike bile dovoljno osjetljive, tada se odabiru podatci dobiveni tehnikom najbolje preciznosti, bazirano na

ANOVA analizi duplikata. Izbor metode za pojedini element prikazan je u Tablici 1. Za svih 8 elemenata obuhvaćenih ovom studijom rezultati dobiveni ICP-AES metodom su dovoljno pouzdani da se mogu koristiti, jedino što za Cd i Hg rezultati dobiveni u zlatotopki nisu bili dovoljno pouzdani. Za više ostalih elemenata (koji nisu razmatrani u ovoj studiji) rezultati nisu bili dovoljno pouzdani da bi se koristili.

Hrvatske vode u svojem Centralnom laboratoriju trenutno raspolažu sa slijedećim instrumentima: ICP-MS Perkin Elmer Elan 9000, AAS Perkin Elmer Analyst 800 i Analizator žive Cetac Quik Trace m-8000 Mercury Analyzer.

Instrument Perkin Elmer Elan 9000 vrlo je pogodan ICP-MS instrument za analizu metala obuhvaćenih ovim elaboratom, osim žive, koju se zato analizira pomoću CVAAS instrumenta Cetac Quik Trace m-8000 Mercury Analyzer. Perkin Elmer Elan 9000 pojednostavljuje i optimizira rutinske analize tragova elemenata. Za pojedine elemente granica detekcije je već od ppt (part per trillion), pa i niža. U okruženjima visoke propusnosti, ovaj instrument daje brzinu i prednost izvedbe prema atomskoj adsorpcijskoj spektroskopiji grafitne peći i značajno skraćuje utrošeno vrijeme po uzorku. Ovaj instrument je izvrstan za različite vrste laboratorija: geokemijske, okolišne, kliničke, za ispitivanje materijala, itd. Posebna svojstva uključuju računalno kontroliranu auto-optimizaciju ionske optike i automatski rad koristeći AutoStart i AutoStop program. Elan 9000 daje povećanu pouzdanost i reducira troškove održavanja, u usporedbi s drugim ICP-MS sustavima.

Za pripremu (razaranje) uzoraka sedimenta za ICP-MS i CVAAS analizu Hrvatske vode koriste slijedeći postupak: Sediment prosijan na frakciju <63  $\mu\text{m}$  se suši u termostatu na temperaturi od 40 °C. Alikvoti od približno 0,1 g usitnjenog uzorka razore se s 2,5 mL Suprapur® dušične kiseline i 7,5 mL Puriss® klorovodične kiseline, te se zatim zagrijavaju pola sata pri 1000 W u Anton Paar Multiwave 3000 mikrovalnom digestoru (Graz, Austrija). Primjenjuje se ISO 11466 (Soil quality-Extraction of trace elements soluble in aqua regia). Razoreni uzorci se prenose u volumetrijske boce i razrjeđuju do 50 mL s deioniziranom vodom. Svo laboratorijsko posuđe se drži 24 sata uronjeno u 1% otopinu  $\text{HNO}_3$  i tri puta ispiru s deioniziranom vodom prije upotrebe. Dobivena otopina koristi se za analizu na sva tri navedena uređaja za analizu elemenata koji posjeduju Hrvatske vode, što je vrlo funkcionalno, budući da se najviše vremena potroši na pripremu uzoraka, a onda ista otopina može služiti za više različitih analiza.

Metode i instrumenti za određivanje teških metala Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Zn i As, koje koriste Hrvatske vode su u skladu s preporukama FOREGS-a, te iskustvima brojnih znanstvenih istraživanja. Preporučuje se i dalje koristiti *aqua regia* otapanje (zlatotopku) i navedeni postupak razaranja uzoraka u mikrovalnom digestoru. Ovakvo otapanje pogodno je za istraživanja i monitoring onog dijela teških metala koji obično potječu od zagađenja, za razliku od potpune digestije, koja daje i metale koji su sastavni dio minerala od kojih je izgrađen sediment, te stoga može dati krivu sliku o stanju zagađenja. Živu se Hrvatskim vodama preporučuje i dalje određivati na instrumentu Cetac Quik Trace m-8000 Mercury

Analyzer, koji koristi CVAAS tehniku, a ostale navedene elemente ICP-MS instrumentom Perkin Elmer Elan 9000. Za sada ovi instrumenti zadovoljavaju potrebu laboratorija Hrvatskih voda, a u budućnosti se eventualno može razmisliti o uvođenju najnovijih modela ICP-MS i CVAAS instrumenata. Korištenje instrumenta AAS Perkin Elmer Analyst 800, kojim također Hrvatske vode raspolažu, se posebno ne preporučuje, budući da su mu performanse znatno lošije nego ICP-MS instrumentu. Međutim, ovaj AAS instrument se može koristiti kao rezerva u slučajevima da ICP-MS bude dulje vremena u kvaru, ili pak ako je veliki pritisak za analize, pa ih se sve ne može izvesti na ICP-MS instrumentu.

Iako se XRF metoda sve više koristi u analizama sedimenata, te se i preporučuje od FOREGS-a kao jedna od metoda izbora, za sada nema potrebe nabavljati laboratorijski XRF instrument. Međutim, Hrvatske vode bi mogle razmisliti o nabavi terenskog tzv. „handheld“ XRF instrumenta, koji bi izuzetno dobro mogao poslužiti za terenski rad, kao metoda za brzi skrining sedimenata i za odabir novih lokacija uzorkovanja. Ovaj instrument je vrlo malih dimenzija, vrlo jednostavan za rukovanje, a također cijena mu nije jako visoka.

### **3. PRIRODNE KONCENTRACIJE ODABRANIH OPASNIH TVARI (Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Zn i As) I NJIHOVO PORIJEKLO U SEDIMENTIMA KOPNENIH POVRŠINSKIH VODA RH**

#### **3.1. Prirodne koncentracije prema FOREGS atlasu**

Kao jedan od izvora podataka pri određivanju prirodnih koncentracija odabranih opasnih tvari (Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Zn i As) u sedimentima kopnenih površinskih voda Republike Hrvatske, koristiti će se podatci FOREGS-ovog Geokemijskog atlasa Europe (URL 3). International Union of Geological Sciences – IUGS (Međunarodna unija geoloških znanosti) i International Association of Geochemistry – IAGC (Međunarodno geokemijsko udruženje) proveli su program utvrđivanja globalnih međunarodnih osnovnih (baseline) podataka za >60 parametara, kako bi se izradila globalna geokemijska referentna baza podataka. Europski doprinos ovom programu bio je proveden kroz državne institucije iz 26 država pod pokroviteljstvom FOREGS-a (Forum Europskih geoloških instituta). Glavni ciljevi ove europske studije su bili primijeniti standardizirane metode uzorkovanja, kemijskih analiza i obrade podataka, kako bi se odredila pozadinska vrijednost za čitavu Europu i kako bi se ujednačile nacionalne baze podataka.

Ovaj projekt je obuhvaćao više medija uzorkovanja, između kojih uzorke riječne vode, sedimenta, te tri tipa tla (organski gornji sloj, minerogenetski vrh i dublji sloj). Ovi uzorci su uzorkovani na 900 postaja, od kojih je svaka predstavljala slivno područje od 100 km<sup>2</sup>, što otprilike odgovara gustoći uzorkovanja od 1 uzorka na 4.700 km<sup>2</sup>. Dodatno je 25 najgornjih cm naplavinog sedimenta uzorkovano na 790 postaja, od kojih svaka predstavlja područje od 1.000 km<sup>2</sup>. Više od 50



elemenata u sedimentima analizirano uz prethodno otapanje u zlatotopci. Ovo je rezultiralo s čak 360 geokemijskih karata, koje prikazuju raspodjelu elemenata u čitavoj Europi. Svi ovi podatci su dio zajedničke baze podataka, te su publicirani kao Geokemijski atlas Europe. Sve postaje uzorkovanja su fotografirane, a uzorci su također arhivirani u Slovačkoj za moguću buduću upotrebu.

Inicijalni rezultati pokazuju da je raspodjela uzoraka i vode i sedimenta povezana s faktorima kao što su tektonske provincije na velikoj skali, geokemijske varijacije velikih litoloških jedinica, rasprostiranje nekadašnjih glacijacija i kontaminacija iz velikih industrijskih područja i područja intenzivne poljoprivrede. Glavni cilj FOREGS-ovog projekta osnovnog geokemijskog kartiranja je izraditi visoko kvalitetne okolišne geokemijske baze podataka za cijelu Europu (URL 4). Potreba za ovakvim tipom podataka se prvi puta ukazala odmah nakon akcidenta u Černobilu 1986. godine, kada se uvidjelo da se pozadinske koncentracije radioaktivnih i ostalih elemenata ne mogu definirati (Bølviken i sur., 1990). Tada je ustanovljeno da u Europi postoji oko 120 različitih geokemijskih baza podataka koje se temelje na 7 različitih medija uzorkovanja. Također, ove su baze rađene korištenjem 13 različitih analitičkih metoda, a mnogi okolišno važni elementi uopće nisu bili mjereni. Stoga se iz tih postojećih podataka njihovom kompilacijom nije moglo napraviti harmoniziranu bazu podataka za čitavu Europu i postalo je jasno da postoji potreba za izradom nove široke geokemijske baze za čitavu Europu. Ovi podatci su hitno potrebni u čitavoj Europi, budući da okolišne vlasti u većini zemalja žele definirati granične vrijednosti za pojedina zagađivala u tlima i sedimentima. Također, Europska Komisija priprema direktivu o zaštiti tala, pri čemu treba uzeti u obzir dosta velike razlike u prirodnim koncentracijama u pojedinim regijama, što ovisi o geološkoj podlozi. Priprema nove velike geokemijske baze podataka za čitavu Europu je nužna kako bi zakonodavci dobili osnovu za pripremu novih zakona i uredbi. Prema Plant i sur. (1996) ove baze trebaju biti standardizirane preko nacionalnih granica, dostupne u digitalnom formatu i GIS-u, opsežne kako bi uključile što je više moguće štetnih kemijskih tvari i spojeva, a trebaju biti izrađene na više medija uzorkovanja – kao što su tlo, riječni sediment, površinska voda, podzemna voda, te morski i estuarijski sediment priobalne zone. Ovaj FOREGS-ov program je također europski doprinos i praktični primjer Međunarodnoj uniji geoloških znanosti (IUGS), kao i IAGC-ovoj radnoj grupi „Global Geochemical Baselines“.

FOREGS program baznog geokemijskog kartiranja Europe je prihvaćen 1996, kada su i određeni voditelji radnih grupa, određeni od svake zemlje. Do kraja 1997. dogovoreni su principi terenskog i laboratorijskog rada, a iste godine je održan i terenski tečaj u Slovačkoj, gdje je testirana i modificirana terenska metodologija. Godinu kasnije objavljen je FOREGS-ov terenski priručnik (Salminen, Tarvainen i sur., 1998). Izbor medija uzorkovanja izvršen je u suglasju s preporukama IUGS/IAGC Radne grupe za globalnu geokemijsku bazu (Darnley i sur., 1995). Ovi mediji se smatraju najreprezentativnijima i najčešće korištenima u okolišnim geokemijskim istraživanjima. To su:

- Riječna voda (filtrirana i nefiltrirana);
- Riječni sediment-mineralni sediment (<0.150 mm);
- Rezidualno tlo (gornjih 0-25 cm, „topsoil“, bez najgornjeg organskog sloja (<2 mm));
- Rezidualno tlo (donji C-horizont, „subsoil“, sloj od 25 cm unutar dubine od 50-200 cm (<2 mm));
- Humus (tamo gdje je prisutan);
- Overbank sediment (naplavine uz obale) – gornji horizont 0-25 cm (<0.150 mm);
- Overbank sediment (naplavine uz obale) – donji sloj (<0.150 mm);
- Poplavni sediment – gornji horizont 0-25 cm (<2 mm);
- Poplavni sediment – donji sloj (<2 mm).

Vodotočni (riječni) i poplavni sedimenti generalno reflektiraju prosječni geološki sastav drenážnog bazena za većinu elemenata, izuzev u slučaju zagađenja. Riječne vode reflektiraju odnos između

geosfere/hidrosfere i zagađenja. Uzorci tla reflektiraju varijacije u geološkom sastavu najgornjih slojeva zemljine kore. Zbog toga važno je uzorkovati tlo dalje od lokacija na kojima je prisutno zagađenje, kao što su livade i pašnjaci, šume i nenaseljeno zemljište, neobrađeno zemljište i slično. Uzorci humusa su vrlo pogodni za određivanje antropogenog unosa elemenata u ekosustav. Uzorkovanje za izradu FOREGS atlasa je počelo 1998, a završilo je u studenom 2001. Godine.

**Tablica 2. Srednje vrijednosti (mean) za 8 elemenata u rječnom sedimentu (frakcija <0.150 mm) preuzete iz FOREGS Geokemijskog atlasa Europe (URL 3)**

Element	Cd	Pb	Ni	Hg	Cu	Cr	Zn	As
Otapanje	Total	A.R.*	A.R.	Total	A.R.	A.R.	A.R.	A.R.
mg kg <sup>-1</sup>	0,527	29,8	28,6	0,081	19,0	31,0	98,0	9,50

\*A.R. = Aqua regia (zlatotopka)

U Tablici 2 prikazane su srednje vrijednosti (mean) za 8 elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom u rječnom sedimentu frakcije <0.150 mm. Ove su vrijednosti preuzete iz FOREGS Geokemijskog atlasa Europe. Ovi podatci mogu služiti kao okvirne kada se vrši evaluacija podataka o koncentracijama elemenata u rijekama Hrvatske, a kako bi se utvrdilo da li je riječ o koncentracijama prirodnog ili antropogenog porijekla. Međutim, ovo treba uzimati s priličnom rezervom i preporučljivo je osloniti se na ostale izvore podataka za usporedbu, koji će biti navedeni u nastavku. Više je razloga za to: vrijednosti iz Tablice 2 predstavljaju prosjek sedimenata čitave Europe, dakle i područja koja su vrlo različite geološke građe od naših krajeva. Također, podatke za 2 elementa (Cd i Hg) FOREGS je radio na potpunom razaranju, za razliku od Hrvatskih voda koje u monitoringu koriste okolišno relevantnije razaranje zlatotopkom. Iz ovog razloga vrijednosti koncentracija za Cd i Hg u tablici zasigurno su barem nešto više nego što bi to bile da su rađene na zlatotopci. Još jedan razlog zašto ove podatke treba uzimati s rezervom pri usporedbi s rezultatima monitoringa Hrvatskih voda je taj što su rađeni na frakciji <0,150 mm, dok Hrvatske vode rade na frakciji <0,063 mm, što također može dovesti do određenih razlika u koncentracijama pojedinih elemenata.

Unatoč navedenim nedostacima, podatci FOREGS Geokemijskog atlasa Europe mogu se koristiti kao relevantniji ukoliko ih se sagleda samo za pojedino područje, u ovom slučaju za područje Republike Hrvatske. Stoga su za potrebe ovog elaborata na bazi FOREGS karata Europe izrađene geokemijske karte područja Republike Hrvatske za ovih 8 odabranih elemenata, te će biti raspravljene njihove koncentracije u pojedinim dijelovima Hrvatske. Sve karte se nalaze u Prilogu na kraju ovog elaborata.

**Kadmij (Cd):** Na karti u prilogu prikazana je raspodjela koncentracija kadmija u riječnim sedimentima frakcije <0,150 mm na području Republike Hrvatske. Najviše koncentracije kadmija (0,500-0,650 mg kg<sup>-1</sup>) prevladavaju na području Gorskog Kotara, Like, Hrvatskog Primorja i Sjeverne Dalmacije, uključujući i otoke. Nešto niže koncentracije Cd (0,400-0,500 mg kg<sup>-1</sup>) prevladavaju u ostalom dijelu Dalmacije izuzev Dubrovačkog područja, u većem dijelu Istre, te u uskom pojasu na Karlovačkom području, koji spaja granicu Hrvatske i BiH s onom Hrvatske i Slovenije. Još niže koncentracije (0,290-0,400 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su na sjeverozapadnoj obali Istre, te užem Dubrovačkom području. Niske koncentracije (0,220-0,290 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su na čitavom području sjeverozapadne Hrvatske, te na krajnjem istoku Hrvatske, oko Vukovara i Iloka. Vrlo niske koncentracije (0,180-0,220 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su na području većeg dijela Slavonije, te u Baranji. Najniže koncentracije kadmija u čitavoj Hrvatskoj (0,140-0,180 mg kg<sup>-1</sup>) zabilježene su na krajnjem jugu Dubrovačkog područja, u

Konavlima i Prevlaci. Kada se koncentracije kadmija u Hrvatskoj usporede s prosječnim FOREGS podacima za čitavu Europu ( $0,527 \text{ mg kg}^{-1}$ ), može se konstatirati da veći dio Hrvatske ima znatno niže koncentracije Cd u riječnim sedimentima od europskog prosjeka, dok su koncentracije u dijelu Hrvatske gdje su one najviše otprilike na nivou europskog prosjeka. Koncentracije kadmija koje su ovdje opisane FOREGS je radio koristeći potpuno razaranje.

**Olovo (Pb):** Na karti u prilogu prikazana je raspodjela koncentracija olova u riječnim sedimentima frakcije  $<0,150 \text{ mm}$  na području Republike Hrvatske. Najviše koncentracije olova ( $23\text{-}31 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prevladavaju na području srednje (južno od Trogira) i južne Dalmacije, izuzevši područje Dubrovnika. Nešto niže koncentracije Pb ( $19\text{-}23 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prevladavaju na području Like i dijela sjeverne Dalmacije i Dalmatinske Zagore. Još niže koncentracije ( $14\text{-}19 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prisutne su u Gorskom Kotaru i Karlovačkom području, dijelu Hrvatskog Primorja, te dijelu sjeverne i srednje Dalmacije, kao i na Dubrovačkom području. Niske koncentracije ( $11\text{-}14 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prisutne su u čitavoj Istri, sjevernom dijelu Hrvatskog Primorja, manjem dijelu Gorskog Kotara, te u čitavoj sjeverozapadnoj Hrvatskoj, te Slavoniji. Najniže koncentracije olova u čitavoj Hrvatskoj ( $9\text{-}11 \text{ mg kg}^{-1}$ ) zabilježene su na zapadu Baranje, a obuhvaćaju relativno malo područje. Kada se koncentracije olova u Hrvatskoj usporede s prosječnim FOREGS podacima za čitavu Europu ( $29,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), može se konstatirati da najveći dio Hrvatske ima znatno niže koncentracije Pb u riječnim sedimentima od europskog prosjeka, dok su koncentracije u dijelu Hrvatske gdje su one najviše otprilike na nivou europskog prosjeka. Koncentracije olova koje su ovdje opisane FOREGS je radio koristeći razaranje u zlatotopci (aqua regia), tako da su podatci dobro usporedivi s podacima monitoringa Hrvatskih voda.

**Nikal (Ni):** Na karti u prilogu prikazana je raspodjela koncentracija nikla u riječnim sedimentima frakcije  $<0,150 \text{ mm}$  na području Republike Hrvatske. Najviše koncentracije nikla ( $29\text{-}38 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prevladavaju na području dijela sjeverozapadne Hrvatske – na Zagrebačkom i Sisačkom području, te Banovini i u najistočnijem dijelu Slavonije – na području Županje, Vukovara i Iloka. Nešto niže koncentracije ( $23\text{-}29 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prisutne su u preostalom dijelu sjeverozapadne Hrvatske i Slavonije. Niske koncentracije ( $16\text{-}23 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prisutne su u gotovo cijeloj Istri, u Hrvatskom Primorju, Gorskom Kotaru, Lici, te čitavoj Dalmaciji. Najniže koncentracije nikla ( $12\text{-}16 \text{ mg kg}^{-1}$ ) zabilježene su na malom području krajnjeg sjeverozapadnog dijela Istre. Kada se koncentracije nikla u Hrvatskoj usporede s prosječnim FOREGS podacima za čitavu Europu ( $28,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), može se konstatirati da su u kontinentalnom dijelu Hrvatske, gdje su nešto više, koncentracije Ni otprilike na nivou europskog prosjeka. Istovremeno su u čitavom dijelu Hrvatske koji se proteže uzduž Jadranske obale koncentracije Ni nešto niže od europskog prosjeka. Koncentracije nikla koje su ovdje opisane FOREGS je radio koristeći razaranje u zlatotopci (aqua regia), tako da su podatci dobro usporedivi s podacima monitoringa Hrvatskih voda.

**Živa (Hg):** Na karti u prilogu prikazana je raspodjela koncentracija žive u riječnim sedimentima frakcije  $<0,150 \text{ mm}$  na području Republike Hrvatske. Najviše koncentracije žive ( $0,093\text{-}0,201 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prevladavaju na istočnoj obali Istre, Hrvatskom Primorju uključujući otoke Krk i Cres, te čitavom Gorskom Kotaru. Nešto niže koncentracije ( $0,051\text{-}0,068 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prisutne su u zapadnom dijelu Istre, sjevernom dijelu Like, srednjoj (južno od Trogira) i južnoj Dalmaciji, te u južnom dijelu sjeverozapadne Hrvatske i južnom dijelu zapadne Slavonije. Još niže koncentracije ( $0,038\text{-}0,051 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prevladavaju u južnom dijelu Like, sjevernoj i dijelu srednje Dalmacije, te u sjevernom dijelu sjeverozapadne Hrvatske i sjevernom dijelu zapadne Slavonije. Najniže koncentracije žive ( $0,028\text{-}$

0,038 mg kg<sup>-1</sup>) zabilježene su u čitavoj Slavoniji istočno od Slavanskog Broda, te Baranji. Kada se koncentracije žive u Hrvatskoj usporede s prosječnim FOREGS podacima za čitavu Europu (0,081 mg kg<sup>-1</sup>), može se konstatirati da su koncentracije Hg u dijelu Hrvatske gdje su one najviše nešto iznad europskog prosjeka. Međutim, u najvećem dijelu Hrvatske koncentracije žive u sedimentima su dosta niže od europskog prosjeka. Koncentracije žive koje su ovdje opisane FOREGS je radio koristeći potpuno razaranje.

**Bakar (Cu):** Na karti u prilogu prikazana je raspodjela koncentracija bakra u riječnim sedimentima frakcije <0,150 mm na području Republike Hrvatske. Najviše koncentracije bakra (23,5-30,0 mg kg<sup>-1</sup>) prevladavaju na središnjem dijelu zapadne obale Istre. Nešto niže koncentracije (19,0-23,5 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su u ostalom dijelu Istre, te na sjevernim dijelovima otoka Cresa i Krka. Još niže koncentracije (14,0-19,0 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su u gotovo cijelom ostalom dijelu Hrvatske, izuzev područja sjeverne i dijela srednje (sjeverno od Trogira) Dalmacije, gdje su zabilježene najniže koncentracije bakra u sedimentima (10,0-14,0 mg kg<sup>-1</sup>). Kada se koncentracije bakra u Hrvatskoj usporede s prosječnim FOREGS podacima za čitavu Europu (19,0 mg kg<sup>-1</sup>), može se konstatirati da su koncentracije Cu na zapadnoj obali Istre, gdje su najviše u Hrvatskoj, nešto više od europskog prosjeka. Koncentracije Cu otprilike na nivou europskog prosjeka prisutne su u ostalom dijelu Istre i na sjevernim dijelovima otoka Cresa i Krka, dok su u čitavom ostalom dijelu Hrvatske nešto ili znatno niže od europskog prosjeka. Koncentracije bakra koje su ovdje opisane FOREGS je radio koristeći razaranje u zlatotopci (aqua regia), tako da su podatci dobro usporedivi s podacima monitoringa Hrvatskih voda.

**Krom (Cr):** Na karti u prilogu prikazana je raspodjela koncentracija kroma u riječnim sedimentima frakcije <0,150 mm na području Republike Hrvatske. Najviše koncentracije kroma (41-72 mg kg<sup>-1</sup>) prevladavaju na malom području u južnom dijelu Istre. Nešto niže koncentracije (32-41 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su u zapadnom dijelu Istre, južnom dijelu Hrvatskog Primorja, Lici, najsjevernijem dijelu Dalmacije, te u uskom pojasu u unutrašnjosti Hrvatske uzduž graničnih rijeka Une i Save, kao i u najistočnijem dijelu Slavonije oko Županje, Vukovara i Iloka. Još niže koncentracije (27-32 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su u najvećem dijelu sjeverozapadne Hrvatske i Slavonije, kao i u vrlo uskom pojasu sjeverne Dalmacije južno od Biograda, koji se proteže od obale do granice s BiH, te na dijelu Kvarnerskih otoka i malom komadiću u Istri. Niske koncentracije (21-27 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su u sjevernom dijelu Hrvatskog Zagorja, u Međimurju, Podravini, istočnom dijelu Gorskog Kotara, djeliću Istre, sjevernom dijelu otoka Krka, te južnom dijelu Dalmacije, računajući i južni dio poluotoka Pelješca i otok Mljet. Najniže koncentracije kroma u sedimentima (16-21 mg kg<sup>-1</sup>) zabilježene su na području sjevernog dijela Istre, sjevernom dijelu Hrvatskog Primorja, južnom dijelu sjeverne, te srednjoj Dalmaciji. Kada se koncentracije kroma u Hrvatskoj usporede s prosječnim FOREGS podacima za čitavu Europu (31,0 mg kg<sup>-1</sup>), može se konstatirati da su koncentracije Cu u prve dvije kategorije s najvećim koncentracijama više od europskog prosjeka. U najvećem dijelu Sjeverozapadne Hrvatske i Slavonije, kao i uskom pojasu sjeverne Dalmacije otprilike su na nivou europskog područja, dok su u ostalim krajevima Hrvatske nešto niže od europskog prosjeka. Koncentracije kroma koje su ovdje opisane FOREGS je radio koristeći razaranje u zlatotopci (aqua regia), tako da su podatci dobro usporedivi s podacima monitoringa Hrvatskih voda.

**Cink (Zn):** Na karti u prilogu prikazana je raspodjela koncentracija cinka u riječnim sedimentima frakcije <0,150 mm na području Republike Hrvatske. Najviše koncentracije cinka (60-74

mg kg<sup>-1</sup>) prevladavaju na Dubrovačkom području. Nešto niže koncentracije (45-60 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su na području srednje Dalmacije (južno od Trogira), te južne Dalmacije bez Dubrovačkog područja, također na području sjeverozapadne Hrvatske, te čitave Slavonije. Niske, a ujedno najniže koncentracije cinka u sedimentima (37-45 mg kg<sup>-1</sup>) zabilježene su u Istri, Hrvatskom Primorju, Lici, sjevernoj, te srednjoj (sjeverno od Trogira) Dalmaciji. Kada se koncentracije cinka u Hrvatskoj usporede s prosječnim FOREGS podacima za čitavu Europu (98,0 mg kg<sup>-1</sup>), može se konstatirati da su koncentracije Zn u čitavoj Hrvatskoj, pa čak i u krajevima s najvišim koncentracijama, nešto ili čak znatno niže od europskog prosjeka. Koncentracije cinka koje su ovdje opisane FOREGS je radio koristeći razaranje u zlatotopci (aqua regia), tako da su podatci dobro usporedivi s podacima monitoringa Hrvatskih voda.

**Arsen (As):** Na karti u prilogu prikazana je raspodjela koncentracija arsena u riječnim sedimentima frakcije <0,150 mm na području Republike Hrvatske. Najviše koncentracije arsena (10-15 mg kg<sup>-1</sup>) prevladavaju na području istočnog dijela sjeverozapadne Hrvatske i najzapadnijeg dijela Slavonije. Nešto niže koncentracije (8-10 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su u istočnom dijelu zapadne Slavonije. Još niže koncentracije (6-8 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su u Istri, Hrvatskom Primorju, Gorskom Kotaru, ostalom dijelu sjeverozapadne Hrvatske, istočnoj Slavoniji, sjevernom dijelu Like, te čitavom dijelu Dalmacije južno od Splitskog područja. Niske koncentracije (5-6 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su u Dalmaciji na Splitskom području. Najniže koncentracije arsena u sedimentima (<5 mg kg<sup>-1</sup>) zabilježene su na području južne Like, sjeverne Dalmacije, te srednje Dalmacije sjeverno od Trogira. Kada se koncentracije arsena u Hrvatskoj usporede s prosječnim FOREGS podacima za čitavu Europu (9,50 mg kg<sup>-1</sup>), može se konstatirati da su koncentracije As u području Hrvatske s najvišim koncentracijama malo više od europskog prosjeka. U svim ostalim krajevima Hrvatske koncentracije As su ili oko europskog prosjeka, ili znatno niže od njega. Koncentracije arsena koje su ovdje opisane FOREGS je radio koristeći razaranje u zlatotopci (aqua regia), tako da su podatci dobro usporedivi s podacima monitoringa Hrvatskih voda.

## **3.2. Znanstveni radovi kao izvor podataka o prirodnim koncentracijama odabranih opasnih tvari u sedimentima**

### **3.2.1. Znanstvena istraživanja u slivu rijeke Kupe**

Osim iz podataka FOREGS Geokemijskog atlasa Europe, dobar uvid u prirodne koncentracije opasnih tvari u riječnim sedimentima u Hrvatskoj može se dobiti i iz znanstvenih radova u kojima je obrađena ova tematika. Prva sustavna istraživanja geokemije vodotočnih sedimenata u nekom cjelovitom drenažnom bazenu u Hrvatskoj započela su 2003. godine u okviru disertacije Frančisković-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. Uz teške metale, 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 km<sup>2</sup>, 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.

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 razaranje cinabarita u napuštenim rudnicima.

Geokemijski, mineraloški i geostatistički podatci objavljeni su i u znanstvenom radu Frančičković-Bilinski (2007). Između ostaloga, u ovom znanstvenom radu provedena je klsterska analiza Q-modaliteta, koja je primijenjena na set geokemijskih podataka od 51 elementa. Klsterskom analizom Q-modaliteta set podataka je podijeljen na tri homogenija klstera. Od njih prvi predstavlja područje sa značajnom anomalijom barija. Drugi klster predstavlja dio Supradinarskog pojasa s ofiolitima gdje je formacija sedimentata bila pod utjecajem mafičnih i ultramafičnih lava, ali i neutralnog i kiselog vulkanizma te je ovo područje bogato mineralnim sirovinama. Treći klster predstavlja dio Dinarske karbonatne platforme na kojoj se događala plitkovodna sedimentacija karbonata. Geokemija riječnih sedimentata koji pripadaju trećem, najvećem od svih klstera u slivu Kupe, a predstavlja odličan set podataka za postavljanje srednjih pozadinskih vrijednosti za područje Hrvatske. Sliv Kupe predstavlja najveće i centralno slivno područje na području Hrvatske, a također nalazi se na razmeđu jadranske i kontinentalne Hrvatske. Treći klster u sebi nema značajnijih anomalnih vrijednosti i na njegovom području ne nalaze se značajnije rudne pojave, koje bi mogle povećavati koncentracije pojedinih elemenata u sedimentima. Iz svih ovih razloga srednje vrijednosti iz ovog klstera prikazana je u Tablici 3. i može poslužiti kao precizniji izvor podataka za pozadinske vrijednosti za riječne sedimente za područje Republike Hrvatske, nego što je to FOREGS, koji daje srednje vrijednosti za šire područje Europe. Također, podatci su pogodniji za usporedbu, budući da su za svih 8 promatranih elemenata rađeni na zlatotopci (aqua regia), a također su rađeni na frakciji <0.063 mm, koja se koristi za monitoring.

**Tablica 3. Srednje vrijednosti (mean) za 8 elemenata u rječnom sedimentu na području 3. klstera u slivu Kupe (frakcija <0.063 mm) preuzete iz znanstvenog rada Frančičković-Bilinski (2007)**

Element	Cd	Pb	Ni	Hg	Cu	Cr	Zn	As
Otapanje	A.R.*	A.R.	A.R.	A.R.	A.R.	A.R.	A.R.	A.R.
mg kg <sup>-1</sup>	0,3189	16,2822	26,4748	0,0868511	16,2064	22,4081	53,3664	5,0361

\*A.R. = Aqua regia (zlatotopka)

Kao što se može vidjeti iz Tablice 3, vrijednosti koncentracija svih elemenata su nešto niže u istraživanju Frančičković-Bilinski (2007), nego što su to kod FOREGS-a. Jedini izuzetak je živa, čija koncentracija ima podjednaku vrijednost u oba izvora podataka.

### 3.2.2. Istraživanja flišnih i alogenih rijeka u Istri

Frančišković-Bilinski i sur. (2015b) 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, Cerknica, Unec i Ljubljana. 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.

U okviru ovog istraživanja napravljena je podjela na više cjelina, za koje je pojedinačno izračunata srednja vrijednost za svaki od kemijskih elemenata, kao i za magnetske parametre. Od navedenih cjelina, cjelina „C“ je od interesa za područje Republike Hrvatske i to za područje Istre. U njoj su obrađene flišne i alogene rijeke u Istri, kao i rijeke Reka i Rižana u susjednim područjima Slovenije. U ovom području koncentracije više elemenata, među kojima se ističu Ni, Hg, Cr i Zn imaju znatno više prosječne vrijednosti nego u trećem klasteru sliva Kupe. Koncentracije većine ovih elemenata su veće i od FOREGS podataka. Povećane koncentracije određenih elemenata na ovom području potječu iz njegovog specifičnog sastava u kojemu dominira fliš, koji u sebi sadrži povećane koncentracije više elemenata. Iz ovog razloga ovdje će biti prikazana Tablica 4, u kojoj će biti prikazane srednje vrijednosti specifične za područje Istre, kako bi se i one uzele u obzir pri procjeni da li je neka od zabilježenih koncentracija prirodnog ili antropogenog porijekla.

**Tablica 4. Srednje vrijednosti (mean) za 8 elemenata u rječnom sedimentu na području Istre (frakcija <0.063 mm) preuzete iz znanstvenog rada Frančišković-Bilinski (2015)**

Element	Cd	Pb	Ni	Hg	Cu	Cr	Zn	As
Otapanje	A.R.*	A.R.	A.R.	A.R.	A.R.	A.R.	A.R.	A.R.
mg kg <sup>-1</sup>	0,262	21,176	85,581	2,494577	28,882	44,897	70,429	6,536

\*A.R. = Aqua regia (zlatotopka)

### 3.3. Prirodne koncentracije odabranih opasnih tvari prema podacima monitoringa sedimenata Hrvatskih voda

Hrvatske vode od 2006. godine provode monitoring riječnih sedimenata. Postupno se uključuje sve veći broj postaja. U ovom poglavlju će se posebno sagledati podatci o 8 elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom na svakoj od postaja monitoringa i diskutirati će se koje su od njihovih koncentracija prirodne. Na nekim postajama rađeni su samo neki od ovih elemenata, tako da će biti prikazani oni elementi čiji su podatci raspoloživi. Postaje će biti obrađene redom kako su ih navele Hrvatske vode, a za svaku će biti prikazana i tablica s osnovnim statističkim parametrima.

### Sava, uzvodno od utoka Bosne

					Naziv postaje: Sava, uzvodno od utoka Bosne			
					Šifra postaje: 10004			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Lijeva obala			
<b>Pokazatelj</b>	<b>br.an.</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>SR.VR.</b>	<b>ST.DEV.</b>	<b>10%</b>	<b>50%</b>	<b>90%</b>
<b>Metali</b>								
Kadmij, ukupni (mgCd)	1	0,186	0,186	0,186	0	0,186	0,186	0,186

Od elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom na ovoj postaji određivan je samo kadmij i to je rađeno samo jedno mjerenje. Srednja vrijednost Cd na ovoj postaji je znatno niža od FOREGS prosjeka za Europu, također i od koncentracija prema FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, kao i od srednje vrijednosti za sliv rijeke Kupe. Dakle, na ovoj lokaciji je zasigurno riječ o posve prirodnoj koncentraciji kadmija.

### Sava, Jasenovac, uzvodno od utoka Une

					Naziv postaje: Sava, Jasenovac, uzvodno od utoka Une			
					Šifra postaje: 10010			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Lijeva obala			
<b>Pokazatelj</b>	<b>br.an.</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>SR.VR.</b>	<b>ST.DEV.</b>	<b>10%</b>	<b>50%</b>	<b>90%</b>
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	31,19	31,19	31,19	0	31,19	31,19	31,19
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	92,9	92,9	92,9	0	92,9	92,9	92,9
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	5	0,58	0,34	0,4132	0,0985	0,3408	0,39	0,5136
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	81,16	81,16	81,16	0	81,16	81,16	81,16
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	5	49,08	20,58	35,528	10,4982	24,888	37,7	45,02
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	5	54,2	22,78	41,832	11,6518	30,5	43,27	51,252
Živa, ukupna (mgHg/kg)	5	0,45	0,122	0,3098	0,123	0,1908	0,301	0,4228
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	9,87	9,87	9,87	0	9,87	9,87	9,87

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Neki od njih (Cu, Zn, Cr i As) su određivani samo jedanput, dok su ostali određivani 5 puta pa su raspoložive minimalne i maksimalne vrijednosti.

Koncentracija bakra znatno je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od prosječne vrijednosti u slivu Kupe. Stoga se može pretpostaviti da se ovdje radi o znatnijem antropogenom utjecaju, što će biti detaljnije komentirano u idućem poglavlju.

Koncentracija cinka usporediva je s FOREGS podacima za čitavu Europu, a nešto je viša od koncentracijama na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te znatno viša od prosječne vrijednosti u slivu Kupe. Stoga se na ovoj postaji radi o blažem antropogenom utjecaju na koncentracije cinka.

Srednja vrijednost koncentracija kadmija nešto je ispod FOREGS prosjeka za čitavu Europu, međutim nešto je veća od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, također i nešto veća od prosjeka



za sliv Kupe. Maksimalno izmjerena vrijednost Cd neznatno prelazi FOREGS vrijednost za čitavu Europu zbog povremenog blažeg antropogenog utjecaja.

Koncentracija kroma znatno je (2-3 puta) veća od FOREGS koncentracija za čitavu Europu te koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, kao i od prosjeka u slivu Kupe pa se može pretpostaviti da je prisutan vrlo značajan antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija nikla nešto premašuje FOREGS koncentracije za čitavu Europu i za sliv Kupe, te je otprilike na nivou vrijednosti koncentracija iz FOREGS atlasa za ovaj dio Hrvatske. Maksimalno zabilježena koncentracija nikla međutim znatnije premašuje ove vrijednosti. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije nikla na ovoj lokaciji pod manjim antropogenim utjecajem.

Srednja vrijednost koncentracija olova znatno premašuje FOREGS prosjek za čitavu Europu, a još više i koncentracije iz FOREGS atlasa za ovaj dio Hrvatske, te srednje vrijednosti za sliv Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da je u sedimentima ove lokacije prisutan znatan antropogeni donos olova.

Srednja vrijednost koncentracija žive više puta prelazi FOREGS prosjek za čitavu Europu, te srednje vrijednosti za sliv Kupe, kao i koncentracije iz FOREGS atlasa za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može pretpostaviti da dio žive u sedimentima ove lokacije ima dijelom antropogeno porijeklo.

Koncentracija arsena otprilike odgovara koncentracijama FOREGS prosjeka za čitavu Europu, te koncentracijama iz FOREGS atlasa za ovaj dio Hrvatske, a nešto je veća od prosjeka za sliv Kupe. Stoga se može zaključiti da je koncentracija arsena na ovoj lokaciji prirodnog porijekla, uz moguć vrlo mali antropogeni utjecaj.

### Sava, Drenje-Jesenice

						Naziv postaje: Sava, Drenje-Jesenice			
						Šifra postaje: 10017			
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
						Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Desna obala			
<b>Pokazatelj</b>	<b>br.an.</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>SR.VR.</b>	<b>ST.DEV.</b>	<b>10%</b>	<b>50%</b>	<b>90%</b>	
<b>Metali</b>									
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,307	0,307	0,307	0	0,307	0,307	0,307	
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	21,92	21,92	21,92	0	21,92	21,92	21,92	

Od elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom na ovoj postaji određivani su samo kadmij i olovo i to je rađeno samo jedno mjerenje.

Koncentracija kadmija je otprilike na nivou srednje vrijednosti za sliv Kupe, te koncentracija iz FOREGS atlasa za ovaj dio Hrvatske, a nešto je niža od FOREGS prosjeka za čitavu Europu. Iz ovoga se može zaključiti da je kadmij na ovoj lokaciji prisutan u prirodnim koncentracijama.

Koncentracija olova je nešto niža od FOREGS prosjeka za čitavu Europu, a nešto viša od prosječnih koncentracija u slivu Kupe te od koncentracija iz FOREGS atlasa za ovaj dio Hrvatske. Stoga je olovo u sedimentima na ovoj lokaciji prirodnog porijekla uz vrlo mali antropogeni utjecaj.

## Krapina, Bedekovčina

					Naziv postaje: Krapina, Bedekovčina			
					Šifra postaje: 17004			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Sredina			
<b>Pokazatelj</b>	<b>br.an.</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>SR.VR.</b>	<b>ST.DEV.</b>	<b>10%</b>	<b>50%</b>	<b>90%</b>
<b>Metali</b>								
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,08	0,08	0,08	0	0,08	0,08	0,08
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	13,74	13,74	13,74	0	13,74	13,74	13,74

Od elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom na ovoj postaji određivani su samo kadmij i olovo i to je rađeno samo jedno mjerenje. Oba elementa imaju vrlo niske koncentracije, koje su znatno niže od koncentracija iz FOREGS atlasa za ovaj dio Hrvatske, od FOREGS prosjeka za čitavu Europu, te od prosječnih koncentracija u slivu Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da je s obzirom na Cd i Pb ova lokacija posve antropogeno nezagađena, te da su izmjerene koncentracije posve prirodne.

## Drava, Botovo-Ortilos

					Naziv postaje: Drava, Botovo-Ortilos			
					Šifra postaje: 29130			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Sredina			
<b>Pokazatelj</b>	<b>br.an.</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>SR.VR.</b>	<b>ST.DEV.</b>	<b>10%</b>	<b>50%</b>	<b>90%</b>
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	41,97	41,97	41,97	0	41,97	41,97	41,97
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	191	191	191	0	191	191	191
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	12	0,489	0,084	0,1958	0,1184	0,1064	0,1545	0,3336
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	92,75	92,75	92,75	0	92,75	92,75	92,75
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	12	85,58	14,04	35,8725	20,8874	17,322	29,37	57,52
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	12	109,4	8,79	37,1375	28,912	12,728	25,93	69,825
Živa, ukupna (mgHg/kg)	12	0,374	0,061	0,1682	0,0892	0,084	0,1525	0,2441
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	21,01	21,01	21,01	0	21,01	21,01	21,01

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Neki od njih (Cu, Zn, Cr i As) su određivani samo jedamput, dok su ostali određivani 12 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti.

Koncentracija bakra znatno je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od prosječne vrijednosti u slivu Kupe. Stoga se može pretpostaviti da se ovdje radi o znatnijem antropogenom utjecaju.

Koncentracija cinka također je znatno viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od prosječne vrijednosti u slivu Kupe. I za Zn se stoga može pretpostaviti da se ovdje radi o znatnijem antropogenom utjecaju.

Srednja vrijednost koncentracija kadmija je otprilike na razini prosječne vrijednosti s FOREGS karte za ovaj dio Hrvatske, te je nešto niža od koncentracija u slivu Kupe, te od FOREGS vrijednosti za čitavu

Europu. Maksimalno izmjerena vrijednost malo premašuje prosjek za sliv Kupe, ali je još uvijek dosta niža od prosjeka za čitavu Europu. Može se pretpostaviti da su koncentracije Cd na ovoj lokaciji posve prirodnog porijekla, s mogućim vrlo malim povremenim antropogenim utjecajem.

Koncentracija kroma znatno je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od prosječne vrijednosti u slivu Kupe. Stoga se može pretpostaviti da se kod Cr radi o znatnijem antropogenom utjecaju.

Srednja vrijednost koncentracija nikla malo je viša od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, također je nešto viša od koncentracija u slivu Kupe, te od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Međutim, maksimalna izmjerena vrijednost Ni na ovoj lokaciji znatno premašuje sve ove vrijednosti. Stoga se može zaključiti da se što se tiče nikla na ovoj lokaciji postoji manji antropogeni utjecaj koji je povremenog karaktera.

Srednja vrijednost koncentracija olova je oko dvostruko viša od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti koncentracija u slivu Kupe, a nešto su veće od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Maksimalna izmjerena koncentracija Pb nekoliko je puta veća od ovih vrijednosti. Iz toga se može zaključiti da su koncentracije olova u sedimentu ove lokacije pod znatnim antropogenim opterećenjem, osobito u određenim trenucima.

Srednja vrijednost koncentracija žive je oko dvostruko viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od srednje vrijednosti u slivu Kupe, te još znatnije povećana u odnosu na koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da je moguće da je dio koncentracije Hg na ovoj lokaciji antropogenog porijekla.

Koncentracija arsena na ovoj lokaciji je oko dvostruko veća od FOREGS prosjeka za čitavu Europu, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, a čak oko 4 puta veća od prosjeka za sliv Kupe. I za As na ovoj lokaciji se može pretpostaviti da je riječ o većem antropogenom utjecaju.

Zaključno, ova lokacija je pod značajnim antropogenim opterećenjem, uslijed kojega gotovo svi elementi (donekle s izuzetkom Cd) imaju znatno povećane koncentracije u sedimentu.

### Sava, nizvodno od Županje

						Naziv postaje: Sava, nizvodno od Županje		
						Šifra postaje: 10001		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Sredina		
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	34,74	34,74	34,74	0	34,74	34,74	34,74
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	62	62	62	0	62	62	62
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	5	0,33	<0,078	0,1676	0,1049	<0,078	0,142	0,2792
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	181,18	181,18	181,18	0	181,18	181,18	181,18
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	5	388,8	97	204,032	113,6195	115,18	163,4	324,684
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	5	43,64	5,23	24,994	13,728	12,242	25,1	37,48
Živa, ukupna (mgHg/kg)	5	0,352	0,125	0,2364	0,089	0,1486	0,229	0,328
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	9,9	9,9	9,9	0	9,9	9,9	9,9

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Neki od njih (Cu, Zn, Cr i As) su određivani samo jedamput, dok su ostali određivani 5 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti.

Koncentracija bakra nešto premašuje FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, dok je oko dvostruko veća od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od prosjeka za sliv Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da je riječ o umjerenom antropogenom utjecaju što se tiče koncentracija Cu na ovoj lokaciji. Koncentracija cinka znatno je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te otprilike na razini ili malo više od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti u slivu Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da je Zn u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla, uz eventualno postojanje vrlo malog antropogenog utjecaja.

Srednja vrijednost koncentracija kadmija vrlo je niska, znatno niža i od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti u slivu Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Čak je i maksimalno izmjerena koncentracija Cd vrlo niska, te ne prelazi navedene vrijednosti. Stoga se može zaključiti da su izmjerene koncentracije Cd na ovoj lokaciji posve prirodnog porijekla.

Srednja vrijednost koncentracija kroma izuzetno je visoka na ovoj lokaciji, te višestruko premašuje koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te srednje vrijednosti u slivu Kupe. Iz ovoga je posve jasno da se na ovom lokalitetu radi o vrlo visokoj antropogenoj kontaminaciji sedimenta kromom.

I srednja vrijednost koncentracija nikla izuzetno je visoka na ovoj lokaciji, te također višestruko premašuje koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te srednje vrijednosti u slivu Kupe. Čak je i minimalna izmjerena koncentracija Ni na ovoj lokaciji višestruko veća od navedenih referentnih vrijednosti. Iz ovoga se također može zaključiti da se na ovom lokalitetu radi o vrlo visokoj antropogenoj kontaminaciji sedimenta niklom.

Srednja vrijednost koncentracija olova na ovoj lokaciji je nešto niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, a nešto je viša od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti u slivu Kupe. Također, maksimalno izmjerena koncentracija premašuje sve ove referentne vrijednosti. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije olova u sedimentima ove lokacije pod manjim do umjerenim antropogenim utjecajem.

Srednja vrijednost koncentracija žive je oko trostruko viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od srednje vrijednosti u slivu Kupe, te još znatnije povećana u odnosu na koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije Hg na ovoj lokaciji pod mogućim antropogenim utjecajem.

Koncentracija arsena na ovoj lokaciji je otprilike na nivou FOREGS vrijednosti za čitavu Europu i koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije As na ovoj lokaciji većinom prirodnog porijekla.

## Sava, Galdovo

					Naziv postaje: Sava, Galdovo			
					Šifra postaje: 10012			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Desna obala			
<b>Pokazatelj</b>	<b>br.an.</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>SR.VR.</b>	<b>ST.DEV.</b>	<b>10%</b>	<b>50%</b>	<b>90%</b>
<b>Metali</b>								
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,37	0,37	0,37	0	0,37	0,37	0,37
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	32,57	32,57	32,57	0	32,57	32,57	32,57

Od elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom na ovoj postaji određivani su samo kadmij i olovo i to je rađeno samo jedno mjerenje.

Koncentracija kadmija na ovoj lokaciji otprilike je na razini srednje vrijednosti u slivu Kupe i koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto manja od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Stoga se može zaključiti da je Cd u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija olova na ovoj lokaciji je nešto viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te oko dvostruko veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe, kao i od koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da je u sedimentima ovog lokaliteta prisutan umjereni antropogeni unos olova.

## Česma, Obedišće

						Naziv postaje: Česma, Obedišće		
						Šifra postaje: 15351		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Sredina			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	25,37	25,37	25,37	0	25,37	25,37	25,37
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	39,4	39,4	39,4	0	39,4	39,4	39,4
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	7	0,287	0,078	0,1273	0,0734	0,0804	0,102	0,1988
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	188,45	188,45	188,45	0	188,45	188,45	188,45
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	7	652,5	10,8	141,8186	233,7415	12,15	28,44	374,862
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	7	37,52	1,7	12,8571	11,6675	3,614	11,47	23,408
Živa, ukupna (mgHg/kg)	7	0,203	0,033	0,1081	0,0586	0,0384	0,116	0,1622
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	8,31	8,31	8,31	0	8,31	8,31	8,31

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Neki od njih (Cu, Zn, Cr i As) su određivani samo jedamput, dok su ostali određivani 7 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti.

Koncentracija bakra na ovoj su postaji nešto veće od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, od FOREGS srednje vrijednosti za čitavu Europu, te od prosjeka za sliv Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da je riječ o umjerenom antropogenom utjecaju što se tiče koncentracija Cu na ovoj lokaciji.

Koncentracija cinka vrlo je niska, tako da je niža od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, od FOREGS srednje vrijednosti za čitavu Europu, te od prosjeka za sliv Kupe. Stoga se može zaključiti da su koncentracije Zn na ovoj lokaciji posve prirodne i da nije vidljiv antropogeni utjecaj.

Srednje vrijednosti koncentracija kadmija su vrlo niske, a čak je i maksimalno izmjerena koncentracija ispod koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, ispod FOREGS srednje vrijednosti za čitavu Europu, te ispod srednje vrijednosti za sliv Kupe. Stoga se i za Cd može zaključiti da su njegove koncentracije na ovoj postaji posve prirodne i da nije vidljiv antropogeni utjecaj.

Koncentracija kroma vrlo je visoka na ovoj lokaciji, te višestruko premašuje koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, FOREGS srednje vrijednosti za čitavu Europu, te prosjek za sliv Kupe. Posve je izvjesno da je u sedimentima ove lokacije prisutan vrlo velik antropogeni unos Cr.

Koncentracija nikla isto je vrlo visoka na ovoj lokaciji, te višestruko premašuje koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, FOREGS srednje vrijednosti za čitavu Europu, te prosjek za sliv

Kupe. Posve je izvjesno da je u sedimentima ove lokacije prisutan vrlo velik antropogeni unos Ni. Međutim, potreban je monitoring koncentracija Ni u duljem periodu, budući da je minimalno izmjerena koncentracija vrlo niska, dok je maksimalna vrlo visoka, što može indicirati povremeni donos kontaminacije.

Srednja vrijednost koncentracija olova je niska, znatno niža od srednje vrijednosti za sliv Kupe, od FOREGS prosjeka za čitavu Europu, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Međutim, maksimalna izmjerena koncentracija nešto premašuje ove vrijednosti. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije Pb u sedimentima ove lokacije uglavnom prirodnog porijekla, međutim vjerojatno postoji povremen donos manje kontaminacije olovom.

Srednja vrijednost koncentracija žive je nešto viša od od srednje vrijednosti za sliv Kupe, od FOREGS prosjeka za čitavu Europu, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Maksimalno izmjerena koncentracija Hg oko dvostruko je veća od srednje vrijednosti. Unatoč tomu, riječ je o relativno niskim koncentracijama i za pretpostaviti je da je živa u sedimentima ove lokacije najvećim dijelom prirodnog porijekla.

Koncentracija arsena na ovoj lokaciji je otprilike na nivou FOREGS vrijednosti za čitavu Europu i koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije As na ovoj lokaciji većinom prirodnog porijekla.

## Kupa, Bubnjarci

						Naziv postaje: Kupa, Bubnjarci			
						Šifra postaje: 16008			
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
						Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Desna obala			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%	
<b>Metali</b>									
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	23,46	23,46	23,46	0	23,46	23,46	23,46	
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	54	54	54	0	54	54	54	
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,405	0,405	0,405	0	0,405	0,405	0,405	
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	70,67	70,67	70,67	0	70,67	70,67	70,67	
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	1	30,61	30,61	30,61	0	30,61	30,61	30,61	
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	24	24	24	0	24	24	24	
Živa, ukupna (mgHg/kg)	1	0,181	0,181	0,181	0	0,181	0,181	0,181	
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	10,45	10,45	10,45	0	10,45	10,45	10,45	

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom, od kojih su svi određivani samo jedamput.

Koncentracija bakra malo je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe. Stoga se može pretpostaviti da su koncentracije bakra na ovoj lokaciji uglavnom prirodnog porijekla, ali da postoji i manji antropogeni donos Cu.

Koncentracija cinka točno je na nivou prosječnih koncentracija za sliv Kupe i prosječnih koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, a dosta je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije Zn na ovoj lokaciji posve prirodnog porijekla.

Koncentracija kadmija malo je veća od prosječnih koncentracija za sliv Kupe, otprilike na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto manja od FOREGS vrijednosti za čitavu

Europu. Može se pretpostaviti da su koncentracije kadmija na ovoj lokaciji uglavnom prirodnog porijekla, ali moguće je da postoji i mali antropogeni utjecaj.

Koncentracija kroma znatno je veća od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti u slivu Kupe. Ovdje je zasigurno riječ o znatnijem antropogenom utjecaju.

Koncentracija nikla malo je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe. Stoga se može pretpostaviti da su koncentracije nikla na ovoj lokaciji uglavnom prirodnog porijekla, ali da postoji i manji antropogeni donos Ni.

Koncentracija okova na ovoj lokaciji nešto je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, a nešto viša od koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti u slivu Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije Pb u sedimentima ove lokacije uglavnom prirodnog porijekla, uz moguć manji antropogeni utjecaj.

Koncentracija žive je otprilike dvostruko veća od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od FOREGS prosjeka za čitavu Europu, a veća je i od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Unatoč tome koncentracije nisu visoke, te je većinom ova živa u sedimentima prirodnog porijekla.

Koncentracija arsena na ovoj lokaciji je malo iznad FOREGS vrijednosti za čitavu Europu i koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije As na ovoj lokaciji većinom prirodnog porijekla, uz moguć mali antropogeni utjecaj.

### Bednja, Mali Bukovec

						Naziv postaje: Bednja, Mali Bukovec		
						Šifra postaje: 21085		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Sredina		
<b>Pokazatelj</b>	<b>br.an.</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>SR.VR.</b>	<b>ST.DEV.</b>	<b>10%</b>	<b>50%</b>	<b>90%</b>
<b>Metali</b>								
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,104	0,104	0,104	0	0,104	0,104	0,104
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	3,51	3,51	3,51	0	3,51	3,51	3,51

Od elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom na ovoj postaji određivani su samo kadmij i olovo i to je rađeno samo jedno mjerenje. Oba elementa imaju vrlo niske koncentracije, koje su znatno niže od koncentracija iz FOREGS atlasa za ovaj dio Hrvatske, od FOREGS prosjeka za čitavu Europu, te od prosječnih koncentracija u slivu Kupe. Osobito olovo ima izuzetno nisku koncentraciju. Iz ovoga se može zaključiti da je s obzirom na Cd i Pb ova lokacija posve antropogeno nezagađena, te da su izmjerene koncentracije posve prirodne.



## Krapina, Zaprešić

						Naziv postaje: Krapina, Zaprešić		
						Šifra postaje: 17001		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Sredina			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	9,76	9,76	9,76	0	9,76	9,76	9,76
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	31,2	31,2	31,2	0	31,2	31,2	31,2
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	7	0,285	<0,078	0,1714	0,078	<0,078	0,17	0,2604
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	42,96	42,96	42,96	0	42,96	42,96	42,96
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	7	208,1	15,63	59,8386	67,5195	22,926	31,92	125,276
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	7	49,29	7,61	26,83	14,8259	8,372	31,95	39,804
Živa, ukupna (mgHg/kg)	7	0,26	0,033	0,1134	0,0818	0,036	0,096	0,203
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	8,86	8,86	8,86	0	8,86	8,86	8,86

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Neki od njih (Cu, Zn, Cr i As) su određivani samo jedamput, dok su ostali određivani 7 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti.

Koncentracija bakra na ovoj lokaciji je izuzetno niska, niža i od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, od srednje vrijednosti za sliv Kupe i od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije bakra u sedimentima ove lokacije posve prirodne i da je s obzirom na Cu ova lokacija posve antropogeno nezagađena.

Koncentracija cinka je također vrlo niska, niža od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, od srednje vrijednosti za sliv Kupe i od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te se može zaključiti da su koncentracije Zn u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Srednja vrijednost koncentracija kadmija, ali i maksimalno izmjerena koncentracija, isto je niža od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, od srednje vrijednosti za sliv Kupe i od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te se isto može zaključiti da su koncentracije Cd u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija kroma veća je od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te oko dvostruko veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe, a veća je i od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iako koncentracije Cr nisu jako visoke, za pretpostaviti je da je dio kroma u sedimentima ove lokacije antropogenog porijekla.

Srednja vrijednost koncentracija nikla znatno je veća od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te oko dvostruko veća od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu i od srednje vrijednosti u slivu Kupe. Maksimalno izmjerena koncentracija prilično je visoka. Iz svega ovoga može se zaključiti da u sedimentima ove lokacije postoji znatan antropogeni donos Ni.

Srednja vrijednost koncentracija olova gotovo je dvostruko veća od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe, a nešto je manja od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Iz ovoga se može zaključiti da je Pb u sedimentima ove lokacije najvećim dijelom prirodnog porijekla, ali da postoji i umjereni antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija žive nešto je veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe, od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Može se zaključiti da je većinom ova živa u sedimentima prirodnog porijekla.



Koncentracija arsena na ovoj lokaciji je otprilike na nivou FOREGS vrijednosti za čitavu Europu i koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije As na ovoj lokaciji većinom prirodnog porijekla.

### Sutla, Prišlin

					Naziv postaje: Sutla, Prišlin				
					Šifra postaje: 18003				
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015				
					Medij: Sediment				
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Lijeva obala				
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%	
<b>Metali</b>									
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,336	0,336	0,336	0	0,336	0,336	0,336	
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	19,96	19,96	19,96	0	19,96	19,96	19,96	

Od elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom na ovoj postaji određivani su samo kadmij i olovo i to je rađeno samo jedno mjerenje.

Koncentracija kadmija na ovoj lokaciji otprilike je na razini srednje vrijednosti u slivu Kupe i koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto manja od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Stoga se može zaključiti da je Cd u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija olova na ovoj lokaciji je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te neznatno veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe, kao i od koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da je olovo u sedimentima ovog lokaliteta uglavnom prirodnog porijekla, ali da je moguć i manji antropogeni unos olova.

### Drava, Belišće

					Naziv postaje: Drava, Belišće				
					Šifra postaje: 25005				
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015				
					Medij: Sediment				
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Desna obala				
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%	
<b>Metali</b>									
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	9,77	9,77	9,77	0	9,77	9,77	9,77	
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	18,5	18,5	18,5	0	18,5	18,5	18,5	
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,19	0,19	0,19	0	0,19	0,19	0,19	
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	62,21	62,21	62,21	0	62,21	62,21	62,21	
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	20,94	20,94	20,94	0	20,94	20,94	20,94	
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	9,74	9,74	9,74	0	9,74	9,74	9,74	

Od elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom na ovoj postaji određivani su svi elementi osim Ni i Hg, a rađeno je samo jedno mjerenje.

Koncentracija bakra je vrlo niska, znatno niža od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Može se zaključiti da je Cu u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija cinka također je vrlo niska, znatno niža od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Može se zaključiti da je Zn u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija kadmija isto je vrlo niska, znatno niža od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te se može zaključiti da je Cd u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija kroma je oko dvostruko veća od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te gotovo tri puta veća od srednje vrijednosti za sliv Kupe, također je veća od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može zaključiti da je, za razliku od većine ostalih elemenata, na ovoj lokaciji prisutan znatni antropogeni donos Cr.

Koncentracija olova na ovoj lokaciji je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te malo veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe, kao i od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, iz čega se može zaključiti da je olovo u sedimentima ovog lokaliteta uglavnom prirodnog porijekla, ali da je moguć i manji antropogeni unos Pb.

Koncentracija arsena je na nivou FOREGS prosjeka za čitavu Europu, a nešto veća od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije As na ovoj lokaciji većinom prirodnog porijekla, iako se ne može isključiti manji antropogeni utjecaj.

### Cetina, Radmanove mlinice

						Naziv postaje: Cetina, Radmanove mlinice		
						Šifra postaje: 40111		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Lijeva obala		
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	7	20,05	4,26	12,2329	5,3179	6,984	11,94	18,472
Cink, ukupni (mgZn/kg)	7	43,75	1,12	20,5271	13,6108	7,63	18,86	35,914
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	7	0,46	0,08	0,2709	0,113	0,161	0,278	0,364
Krom, ukupni (mgCr/kg)	7	79,22	13,01	34,3057	22,2456	15,614	33,9	55,1
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	7	35,54	8,38	22,2286	9,8165	12,982	18,6	32,888
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	7	17,56	5,56	11,3757	4,4066	7,18	11,44	16,996
Živa, ukupna (mgHg/kg)	7	0,103	0,031	0,0717	0,0267	0,0406	0,078	0,0982
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	2,1	2,1	2,1	0	2,1	2,1	2,1

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Svi elementi osim As su određivani 7 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti, dok je As određen samo jedamput.

Srednja vrijednost koncentracija svih elemenata na ovoj lokaciji osim kroma izuzetno je niska, niža od koncentracija iz FOREGS karte za ovaj dio Hrvatske, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Zasigurno svi ovi elementi u sedimentima ove lokacije imaju posve prirodno porijeklo. Jedini izuzetak je krom, čija srednja vrijednost je malo iznad FOREGS prosjeka za čitavu Europu, te nešto više iznad srednje vrijednosti za sliv Kupe, te koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Međutim, i Cr je ovdje najvjerojatnije prirodnog porijekla, a za malo veće koncentracije može se pretpostaviti da su prirodnog porijekla, uslijed geološkog sastava terena.

## Jadro, izvorište

						Naziv postaje: Jadro, izvorište		
						Šifra postaje: 40121		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Lijeva obala		
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	9	45,89	0,1	15,3	16,5599	0,26	13,74	33,786
Cink, ukupni (mgZn/kg)	9	88,2	0,2	27,9633	31,2192	0,52	21,1	60,328
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	9	0,88	0,01	0,458	0,3188	0,066	0,4	0,8184
Krom, ukupni (mgCr/kg)	9	302,79	0,2	69,8278	97,7891	0,2	48,87	153,79
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	9	997,49	0,1	156,6744	321,101	0,5	36,96	325,338
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	9	39,91	0,1	11,3989	14,3011	0,18	8,13	31,318
Živa, ukupna (mgHg/kg)	9	56	0,01	6,2658	18,6504	0,018	0,059	11,2832
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	4,7	4,7	4,7	0	4,7	4,7	4,7

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Svi elementi osim As su određivani 9 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti, dok je As određen samo jedamput.

Slijedeći elementi: bakar, cink, olovo i arsen imaju niske koncentracije, koje su niže od koncentracija iz FOREGS karte za ovaj dio Hrvatske, od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Koncentracije ova četiri elementa u sedimentima ove lokacije posve su prirodnog porijekla, te nije vidljiv antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija kadmija je nešto viša od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske i od srednje vrijednosti za sliv Kupe, a nešto je niža od FOREGS prosjeka za čitavu Europu. Može se pretpostaviti da su koncentracije Cd u sedimentima ove lokacije uglavnom prirodnog porijekla, ali moguće je i manji antropogeni utjecaj.

Srednje vrijednosti koncentracija kroma, nikla i žive izuzetno su visoke, a još su više izražene maksimalno izmjerene koncentracije. Sve ove koncentracije su višestruko više od koncentracija iz FOREGS karte za ovaj dio Hrvatske, od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da su sedimenti ove lokacije pod izuzetno jakim antropogenim utjecajem što se tiče elemenata Cr, Ni i Hg, te da je prisutna ozbiljna kontaminacija.

## Dunav, Batina, granični profil

					Naziv postaje: Dunav, Batina, granični profil			
					Šifra postaje: 29010			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Sredina			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	17,7	17,7	17,7	0	17,7	17,7	17,7
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	61,7	61,7	61,7	0	61,7	61,7	61,7
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	13	0,75	0,078	0,2752	0,1884	0,0952	0,23	0,4514
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	501,59	501,59	501,59	0	501,59	501,59	501,59
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	13	1709,93	17,7	162,5031	465,0556	23,108	36,21	51,766
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	13	59,6	10,28	27,8938	16,3895	11,996	18,65	46,376
Živa, ukupna (mgHg/kg)	13	0,501	0,096	0,2418	0,147	0,099	0,19	0,442
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	6,56	6,56	6,56	0	6,56	6,56	6,56

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Neki od njih (Cu, Zn, Cr i As) su određivani samo jedamput, dok su ostali određivani 13 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti.

Koncentracija bakra u sedimentima ove lokacije je na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te neznatno viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe i malo viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Iz ovoga se može pretpostaviti da su koncentracije Cu uglavnom prirodnog porijekla, uz moguć manji antropogeni utjecaj.

Koncentracija cinka je malo viša od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, nešto viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te nešto niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Iz ovoga se može pretpostaviti da su koncentracije Zn uglavnom prirodnog porijekla, uz moguć manji antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija kadmija otprilike je na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te niža od srednje vrijednosti za sliv Kupe i od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Može se zaključiti da su koncentracije Cd u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija kroma je izuzetno visoka, te desetke puta premašuje koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, srednje vrijednosti za sliv Kupe, te FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Iz ovoga je posve očito da su u pogledu Cr sedimenti ove lokacije pod vrlo velikim antropogenim opterećenjem i da je prisutna značajna kontaminacija.

Srednja vrijednost koncentracija nikla također je dosta visoka, te višestruko premašuje koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, srednje vrijednosti za sliv Kupe, te FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Osobito je visoka maksimalna koncentracija Ni. Iz ovoga se može zaključiti da su u pogledu Ni sedimenti ove lokacije isto pod vrlo velikim antropogenim opterećenjem i da je prisutna značajna kontaminacija, koja je vjerojatno pojačana u određenim razdobljima.

Srednja vrijednost koncentracija olova na ovoj lokaciji malo je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te nešto veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe, kao i od koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, iz čega se može zaključiti da je olovo u sedimentima ovog lokaliteta uglavnom prirodnog porijekla, ali da je moguć i manji antropogeni unos Pb.

Srednja vrijednost koncentracija žive je otprilike trostruko veća od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od FOREGS prosjeka za čitavu Europu, a veća je i od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Živa u sedimentima ove lokacije uglavnom je prirodnog porijekla.

Koncentracija arsena otprilike je na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te malo viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe, a dosta niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Stoga se može zaključiti da je arsen u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

### Dunav, Ilok – most

					Naziv postaje: Dunav, Ilok - most			
					Šifra postaje: 29020			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Sredina			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	20,49	20,49	20,49	0	20,49	20,49	20,49
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	60,9	60,9	60,9	0	60,9	60,9	60,9
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	5	0,26	0,083	0,1848	0,0734	0,1138	0,168	0,2572
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	64,11	64,11	64,11	0	64,11	64,11	64,11
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	5	71,43	14,66	34,188	22,2079	18,324	24,6	57,43
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	5	36,8	12,5	24,266	10,3526	14,244	22,28	35,236
Živa, ukupna (mgHg/kg)	5	0,275	0,06	0,15	0,0973	0,0716	0,092	0,2586
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	8,81	8,81	8,81	0	8,81	8,81	8,81

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Neki od njih (Cu, Zn, Cr i As) su određivani samo jedamput, dok su ostali određivani 5 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti.

Koncentracija bakra u sedimentima ove lokacije otprilike je na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe i neznatno viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Iz ovoga se može pretpostaviti da su koncentracije Cu uglavnom prirodnog porijekla, uz moguć manji antropogeni utjecaj.

Koncentracija cinka je malo viša od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, nešto viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te nešto niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Iz ovoga se može pretpostaviti da su koncentracije Zn uglavnom prirodnog porijekla, uz moguć manji antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija kadmija otprilike je na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te niža od srednje vrijednosti za sliv Kupe i od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Može se zaključiti da su koncentracije Cd u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija kroma dvostruko je veća od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, oko trostruko veća od srednje vrijednosti za sliv Kupe, a veća je i od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da je krom u sedimentima ove lokacije velikim dijelom antropogenog porijekla.

Srednja vrijednost koncentracija nikla nešto je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te viša od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske i od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Može se zaključiti da što se tiče Ni u sedimentima ove lokacije postoji manji do umjereni antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija olova na ovoj lokaciji nešto je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te nešto veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe, kao i od koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, iz čega se može zaključiti da je olovo u sedimentima ovog lokaliteta uglavnom prirodnog porijekla, ali da je moguć i manji antropogeni unos Pb.

Srednja vrijednost koncentracija žive je otprilike dvostruko veća od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od FOREGS prosjeka za čitavu Europu, a veća je i od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Živa u sedimentima ove lokacije uglavnom je prirodnog porijekla.

Koncentracija arsena malo je viša od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe, ali je nešto niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Stoga se može zaključiti da je arsen u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

### Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc, desna obala

						Naziv postaje: Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc		
						Šifra postaje: 29111		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Desna obala			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	4	0,63	0,1	0,2825	0,2365	0,1279	0,2	0,5031
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	4	141	16,76	67,39	54,2546	23,372	55,9	120,6
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	4	73,5	13,79	51,6225	26,1208	26,873	59,6	69,99
Živa, ukupna (mgHg/kg)	4	0,145	0,105	0,1258	0,0207	0,1068	0,1265	0,1441

Na ovoj postaji određivana su 4 elementa obuhvaćena ovim elaboratom (Cd, Ni, Pb i Hg). Svi navedeni elementi određivani su četiri puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti.

Srednja vrijednost koncentracija kadmija otprilike je na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te niža od srednje vrijednosti za sliv Kupe i od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Može se zaključiti da su koncentracije Cd u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Srednja vrijednost koncentracija nikla znatno je viša od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, od FOREGS prosjeka za čitavu Europu, te od prosjeka za sliv Kupe. Stoga se može zaključiti da u sedimentima ove lokacije postoji znatniji antropogeni donos Ni.

Srednja vrijednost koncentracija olova gotovo je dvostruko viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te više od trostruko viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe, a također je znatno viša od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da u sedimentima ove lokacije postoji znatniji antropogeni donos Pb.

Srednja vrijednost koncentracija žive nešto je veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe, od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Može se zaključiti da je većinom živa u sedimentima prirodnog porijekla.

## Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc, sredina

						Naziv postaje: Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc		
						Šifra postaje: 29111		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Sredina		
<b>Pokazatelj</b>	<b>br.an.</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>SR.VR.</b>	<b>ST.DEV.</b>	<b>10%</b>	<b>50%</b>	<b>90%</b>
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	21,48	21,48	21,48	0	21,48	21,48	21,48
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	136	136	136	0	136	136	136
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	8	0,295	0,086	0,165	0,0764	0,0944	0,15	0,2565
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	65,1	65,1	65,1	0	65,1	65,1	65,1
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	8	93,74	18,63	41,1512	26,0685	18,931	30,23	73,447
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	8	90,7	14,86	40,5125	26,0903	15,399	34,75	66,921
Živa, ukupna (mgHg/kg)	8	0,183	0,041	0,106	0,045	0,0592	0,099	0,162
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	12,49	12,49	12,49	0	12,49	12,49	12,49

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Neki od njih (Cu, Zn, Cr i As) su određivani samo jedamput, dok su ostali određivani 8 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti.

Koncentracija bakra u sedimentima ove lokacije otprilike je na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe i neznatno viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Iz ovoga se može pretpostaviti da su koncentracije Cu uglavnom prirodnog porijekla, uz moguć manji antropogeni utjecaj.

Koncentracija cinka je znatno viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Stoga se može pretpostaviti da u sedimentima ove lokacije postoji znatniji antropogeni donos cinka.

Srednja vrijednost koncentracija kadmija vrlo je niska, kao i maksimalno izmjerena vrijednost. Znatno je ispod FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, ispod koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te ispod srednje vrijednosti za sliv Kupe. Stoga se može zaključiti da je Cd u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija kroma je otprilike dvostruko veća od FOREGS prosjeka za čitavu Europu, te oko trostruko veća od prosjeka za sliv Kupe, a također znatno premašuje i koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da u sedimentima ove lokacije postoji znatniji antropogeni donos Cr.

Srednja vrijednost koncentracija nikla nešto je veća od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da u sedimentima ove lokacije postoji umjereni antropogeni donos Ni.

Srednja vrijednost koncentracija olova također je nešto veća od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Stoga se može zaključiti da u sedimentima ove lokacije postoji umjereni antropogeni donos Pb.

Srednja vrijednost koncentracija žive nešto je veća od srednje vrijednosti u slivu Kupe, od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Može se zaključiti da je većinom Hg u sedimentima prirodnog porijekla.

Koncentracija arsena nešto je viša od od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu i od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, a više nego dvostruko viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Iako

je As u sedimentima ove lokacije većinom prirodnog porijekla, može se pretpostaviti manji antropogeni utjecaj.

### Raša, most Mutvica

						Naziv postaje: Raša, most Mutvica		
						Šifra postaje: 31024		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Sredina		
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	9	39	20,9	26,3522	5,7235	21,94	23,2	31,8
Cink, ukupni (mgZn/kg)	9	228	43	91,1444	55,9996	56,76	70	142,4
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	9	0,257	0,15	0,1619	0,0357	0,15	0,15	0,1714
Krom, ukupni (mgCr/kg)	9	76,13	25,2	37,4367	14,9602	30	33	46,426
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	9	82,1	48,8	60,6322	11,4398	49,04	61,9	74,82
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	9	16	6,18	10,2722	3,3589	7,452	9,09	14,88
Živa, ukupna (mgHg/kg)	9	0,102	0,044	0,0715	0,0182	0,0488	0,072	0,0884
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	3,86	3,86	3,86	0	3,86	3,86	3,86

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Svi elementi osim As su određivani 9 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti, dok je As određen samo jedamput.

Srednja vrijednost koncentracija bakra nešto je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Međutim, otprilike je na nivou koncentracija iz FOREGS karte za ovaj dio Hrvatske, a također nešto niža od srednje vrijednosti za područje flišnih rijeka Hrvatske i Slovenije. Iz ovoga se može pretpostaviti da su koncentracije Cu u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla, ali se ne može isključiti vrlo mali antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija cinka nešto je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, ali je viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe, za flišne rijeke Hrvatske i Slovenije, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može pretpostaviti da, iako je Zn u sedimentima ove lokacije uglavnom prirodnog porijekla, da postoji manji antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija kadmija vrlo je niska na ovoj lokaciji, a čak je niska i maksimalno izmjerena vrijednost. Sve su vrijednosti niže od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, za flišne rijeke Hrvatske i Slovenije, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije Cd u sedimentima ove lokacije posve prirodnog porijekla.

Srednja vrijednost koncentracija kroma otprilike je na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto niža od srednje vrijednosti za flišne rijeke Hrvatske i Slovenije. Međutim, nešto je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Može se pretpostaviti da, iako je Cr u sedimentima ove lokacije uglavnom prirodnog porijekla, da postoji manji antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija nikla nešto je više od dvostruko veća od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, a viša je i od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Međutim, nešto je niža od srednje vrijednosti za flišne rijeke Hrvatske i Slovenije. Iz ovoga



se može pretpostaviti da je Ni u sedimentima ove lokacije pretežno prirodnog porijekla, uz moguć manji antropogeni utjecaj.

Olovo, živa i arsen imaju vrlo niske koncentracije u sedimentima ove lokacije. Sve vrijednosti su ispod FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, od koncentracija iz FOREGS karte za ovaj dio Hrvatske, a također ispod srednje vrijednosti za područje flišnih rijeka Hrvatske i Slovenije. Sedimenti na ovoj lokaciji posve su antropogeno nezagađeni s obzirom na Pb, Hg i As, čije su koncentracije prirodnog porijekla.

### Visovačko jezero, Visovac, površina

					Naziv postaje: Visovačko jezero, Visovac			
					Šifra postaje: 40420			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Površina			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	6	18,3	3,34	7,4	5,537	3,96	5,24	13
Cink, ukupni (mgZn/kg)	6	32,58	3,71	19,9967	12,0533	6,105	21,445	32,44
Kadmij, ukupni (mgCd/l)	6	0,503	0,14	0,2437	0,1355	0,146	0,1985	0,3865
Krom, ukupni (mgCr/kg)	6	50,7	7,81	18,1633	16,1688	9,08	12,21	33,2
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	6	171,46	7,048	37,348	65,8293	7,079	10,335	94,63
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	6	17,81	3,94	7,9983	5,3733	4,065	5,725	14,205
Živa, ukupna (mgHg/kg)	6	0,217	0,022	0,0898	0,0806	0,027	0,0525	0,19

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom osim arsena. Svi elementi su određivani 6 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti.

Srednje vrijednosti koncentracija bakra, cinka, kadmija, kroma i olova izuzetno su niske, znatno niže od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Stoga se može zaključiti da su koncentracije Cu, Zn, Cd, Cr i Pb u sedimentima ove lokacije posve prirodnog porijekla, te da ne postoji antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija nikla je nešto viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može pretpostaviti da u sedimentima ove lokacije postoji manji do umjereni antropogeni donos Ni.

Srednja vrijednost koncentracija žive točno je na razini FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, srednje vrijednosti za sliv Kupe te otprilike na razini koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske što ukazuje na njeno prirodno porijeklo.

## Visovačko jezero, Visovac, kompozitni uzorak

					Naziv postaje: Visovačko jezero, Visovac			
					Šifra postaje: 40420			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Kompozitni uzorak			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	11,5	11,5	11,5	0	11,5	11,5	11,5
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	25,9	25,9	25,9	0	25,9	25,9	25,9
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,323	0,323	0,323	0	0,323	0,323	0,323
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	10,18	10,18	10,18	0	10,18	10,18	10,18
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	1	7,63	7,63	7,63	0	7,63	7,63	7,63
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	7,05	7,05	7,05	0	7,05	7,05	7,05
Živa, ukupna (mgHg/kg)	1	0,073	0,073	0,073	0	0,073	0,073	0,073
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	1,56	1,56	1,56	0	1,56	1,56	1,56

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Svi elementi određivani su samo jedamput.

Svih 8 elemenata u sedimentima ove lokacije ima izuzetno niske koncentracije, od kojih su sve niže od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Stoga su kompozitni sedimenti s ove lokacije posve antropogeno nezagađeni i svi promatrani elementi imaju posve prirodne koncentracije.

## Mirna, Kamenita vrata

					Naziv postaje: Mirna, Kamenita vrata			
					Šifra postaje: 31011			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Sredina			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	9	53,25	9,14	25,0211	12,4533	12,548	23,4	34,49
Cink, ukupni (mgZn/kg)	9	264,6	36,8	92,3778	69,1503	47,52	69,3	154,52
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	9	0,347	0,15	0,1886	0,0774	0,15	0,15	0,3094
Krom, ukupni (mgCr/kg)	9	96,79	18,8	35,01	23,7148	23,04	26,4	48,638
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	9	83,2	33,5	61,2322	17,2785	38,7	62,1	81,752
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	9	15	4,63	10,25	3,2196	6,078	10,4	13,72
Živa, ukupna (mgHg/kg)	9	0,268	0,028	0,0866	0,0733	0,0328	0,072	0,1416
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	4,66	4,66	4,66	0	4,66	4,66	4,66

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Svi elementi osim As su određivani 9 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti, dok je As određen samo jedamput.

Srednja vrijednost koncentracija bakra nešto je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Međutim, otprilike je na nivou koncentracija iz FOREGS karte za ovaj dio Hrvatske, a također nešto niža od srednje vrijednosti za područje flišnih rijeka Hrvatske i

Slovenije. Iz ovoga se može pretpostaviti da su koncentracije Cu u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla, ali se ne može isključiti vrlo mali antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija cinka nešto je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, ali je viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe, za flišne rijeke Hrvatske i Slovenije, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može pretpostaviti da, iako je Zn u sedimentima ove lokacije uglavnom prirodnog porijekla, da postoji manji antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija kadmija vrlo je niska na ovoj lokaciji, a čak je niska i maksimalno izmjerena vrijednost. Sve su vrijednosti niže od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, za flišne rijeke Hrvatske i Slovenije, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da su koncentracije Cd u sedimentima ove lokacije posve prirodnog porijekla.

Srednja vrijednost koncentracija kroma otprilike je na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te nešto niža od srednje vrijednosti za flišne rijeke Hrvatske i Slovenije. Međutim, nešto je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Može se pretpostaviti da, iako je Cr u sedimentima ove lokacije uglavnom prirodnog porijekla, da postoji manji antropogeni utjecaj.

Srednja vrijednost koncentracija nikla nešto je više od dvostruko veća od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, a viša je i od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Međutim, nešto je niža od srednje vrijednosti za flišne rijeke Hrvatske i Slovenije. Iz ovoga se može pretpostaviti da je Ni u sedimentima ove lokacije pretežno prirodnog porijekla, uz moguć manji do umjeren antropogeni utjecaj.

Olovo, živa i arsen imaju vrlo niske koncentracije u sedimentima ove lokacije. Sve vrijednosti su ispod FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, od koncentracija iz FOREGS karte za ovaj dio Hrvatske, a također ispod srednje vrijednosti za područje flišnih rijeka Hrvatske i Slovenije. Sedimenti na ovoj lokaciji posve su antropogeno nezagađeni s obzirom na Pb, Hg i As, čije su koncentracije prirodnog porijekla.

### Neretva, Metković, desna obala

						Naziv postaje: Neretva, Metković		
						Šifra postaje: 40155		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Desna obala		
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	9,62	9,62	9,62	0	9,62	9,62	9,62
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	25,8	25,8	25,8	0	25,8	25,8	25,8
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,3	0,3	0,3	0	0,3	0,3	0,3
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	17,22	17,22	17,22	0	17,22	17,22	17,22
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	1	18,46	18,46	18,46	0	18,46	18,46	18,46
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	13,08	13,08	13,08	0	13,08	13,08	13,08
Živa, ukupna (mgHg/kg)	1	0,072	0,072	0,072	0	0,072	0,072	0,072
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	5,74	5,74	5,74	0	5,74	5,74	5,74

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Svi elementi su određivani samo jedamput.

Koncentracije svih promatranih elemenata su ispod FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija iz FOREGS karte za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može zaključiti da su sedimenti na ovoj lokaciji posve antropogeno nezagađeni i da su koncentracije svih promatranih elemenata posve prirodnog porijekla.

### Neretva, Metković, lijeva obala

						Naziv postaje: Neretva, Metković		
						Šifra postaje: 40155		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Lijeva obala		
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	4	75	9	56,75	31,9414	27	71,5	74,7
Cink, ukupni (mgZn/kg)	4	61	8	35,25	24,878	11,9	36	58
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	4	1,14	0,51	0,835	0,277	0,573	0,845	1,089
Krom, ukupni (mgCr/kg)	4	11,4	6,8	9,2	1,9253	7,4	9,3	10,92
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	4	5,1	0,8	2,675	1,784	1,28	2,4	4,29
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	4	28	8	15,25	9,215	8,3	12,5	24,4
Živa, ukupna (mgHg/kg)	3	70	0,02	23,37	40,3828	0,034	0,09	56,018

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom osim arsena. Svi elementi su određivani 4 puta, osim žive koja je određivana 3 puta, te stoga imaju raspoložive i minimalne, te maksimalne vrijednosti.

Srednje vrijednosti koncentracija cinka, kroma, nikla i olova izuzetno su niske, znatno niže od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Stoga se može zaključiti da su koncentracije Zn, Cr, Ni i Pb u sedimentima ove lokacije posve prirodnog porijekla, te da ne postoji antropogeni utjecaj.

Srednje vrijednosti koncentracija bakra znatno su više od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da u sedimentima ove lokacije postoji antropogeni donos Cu.

Srednje vrijednosti koncentracija kadmija također su znatno više od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Stoga se može zaključiti da u sedimentima ove lokacije postoji znatni antropogeni donos Cd.

Srednje vrijednosti koncentracija žive, a osobito njena maksimalno izmjerena vrijednost izuzetno su visoke, te višestruko prelaze FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske te srednje vrijednosti za sliv Kupe. Iz ovoga se može konstatirati da je u sedimentima ove lokacije prisutna znatna kontaminacija živom. Međutim, svakako je potrebno izvršiti provjeru ovih rezultata, jer riječ je o doista enormnim koncentracijama žive, a istovremeno su na drugoj obali rijeke na istoj lokaciji koncentracije niske. Stoga je moguće da je ovdje riječ o analitičkoj ili nekoj drugoj pogrešci, a daljnje analize pri budućem monitoringu pokazati će stvarno stanje.

## Sava, Račinovci

						Naziv postaje: Sava, Račinovci			
						Šifra postaje: 10100			
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
						Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Lijeva obala			
<b>Pokazatelj</b>	<b>br.an.</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>SR.VR.</b>	<b>ST.DEV.</b>	<b>10%</b>	<b>50%</b>	<b>90%</b>	
<b>Metali</b>									
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,555	0,555	0,555	0	0,555	0,555	0,555	
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	25,1	25,1	25,1	0	25,1	25,1	25,1	
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	12,81	12,81	12,81	0	12,81	12,81	12,81	

Na ovoj postaji određivana su tri elementa od elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom: kadmij, olovo i arsen. Sva tri elementa su određivana samo jedamput.

Koncentracija kadmija otprilike je na nivou FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, a nešto je veća od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Može se zaključiti da je Cd u sedimentima ove lokacije većim dijelom prirodnog porijekla, ali vjerojatan je i manji antropogeni utjecaj.

Koncentracija olova nešto je manja od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, ali je veća od koncentracija na FOREGS karti, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Stoga se može zaključiti da je i Pb u sedimentima ove lokacije većinom prirodnog porijekla, ali vjerojatan je manji antropogeni utjecaj.

Koncentracija arsena nešto je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iako je As u sedimentima ove lokacije vjerojatno većinom prirodnog porijekla, vrlo je vjerojatan manji do umjereni antropogeni utjecaj.

## Drava, prije utoka u Dunav

						Naziv postaje: Drava, prije utoka u Dunav			
						Šifra postaje: 25055			
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
						Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Sredina			
<b>Pokazatelj</b>	<b>br.an.</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>SR.VR.</b>	<b>ST.DEV.</b>	<b>10%</b>	<b>50%</b>	<b>90%</b>	
<b>Metali</b>									
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,236	0,236	0,236	0	0,236	0,236	0,236	
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	32,34	32,34	32,34	0	32,34	32,34	32,34	
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	23,05	23,05	23,05	0	23,05	23,05	23,05	

Na ovoj postaji određivana su tri elementa od elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom: kadmij, olovo i arsen. Sva tri elementa su određivana samo jedamput.

Koncentracija kadmija niža je od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da je Cd u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija olova malo je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, viša od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te oko dvostruko viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Stoga se može pretpostaviti da je u sedimentima ove lokacije prisutan manji do umjereni antropogeni donos Pb.

Koncentracija arsena viša je od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da je u sedimentima ove lokacije prisutan znatniji antropogeni donos As.

### Orljava, Kuzmica

					Naziv postaje: Orljava, Kuzmica			
					Šifra postaje: 13007			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Sredina			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,186	0,186	0,186	0	0,186	0,186	0,186
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	6,27	6,27	6,27	0	6,27	6,27	6,27

Od elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom na ovoj postaji određivani su samo kadmij i olovo i to je rađeno samo jedno mjerenje.

Koncentracija kadmija na ovoj lokaciji vrlo je niska, znatno niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti u slivu Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može zaključiti da je Cd u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija olova na ovoj lokaciji izuzetno je niska, niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti u slivu Kupe, kao i od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da je olovo u sedimentima ovog lokaliteta prirodnog porijekla.

### Zrmanja, uzvodno od Obrovca

					Naziv postaje: Zrmanja, uzvodno od Obrovca			
					Šifra postaje: 40209			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Sredina			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	11,1	11,1	11,1	0	11,1	11,1	11,1
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	40,3	40,3	40,3	0	40,3	40,3	40,3
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,756	0,756	0,756	0	0,756	0,756	0,756
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	31,33	31,33	31,33	0	31,33	31,33	31,33
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	1	16,48	16,48	16,48	0	16,48	16,48	16,48
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	21,92	21,92	21,92	0	21,92	21,92	21,92
Živa, ukupna (mgHg/kg)	1	0,093	0,093	0,093	0	0,093	0,093	0,093
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	7,88	7,88	7,88	0	7,88	7,88	7,88

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Svi elementi su određivani samo jedamput.

Koncentracija bakra na nivou je koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, a nešto je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te srednje vrijednosti za sliv Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da sedimenti na ovoj lokaciji imaju prirodne koncentracije Cu.

Koncentracija cinka isto je na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, a nešto je niža od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te više od dvostruko niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Stoga se može zaključiti da je Zn u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija kadmija viša je od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Može se pretpostaviti da je Cd u sedimentima ove lokacije većim dijelom prirodnog porijekla, međutim vjerojatan je i manji antropogeni utjecaj.

Koncentracija kroma točno je na nivou FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, a nešto je veća od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Može se pretpostaviti da je Cr u sedimentima ove lokacije većinom prirodnog porijekla, ali postoji mogućnost manjeg antropogenog utjecaja.

Koncentracija nikla je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može zaključiti da je Ni u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija olova je isto niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, te se isto može zaključiti da je Pb u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla, uz moguć manji antropogeni utjecaj.

Koncentracija žive neznatno je viša od od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Može se zaključiti da je Hg u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

Koncentracija arsena otprilike je na razini koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, a nešto niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, te nešto viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Iz ovoga se može zaključiti da je As u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

### **Kupa, Ozalj**

Na ovoj postaji nije određivan niti jedan od metala obuhvaćenih ovim elaboratom, pa se ova postaja neće komentirati.

## Norin, Vid

					Naziv postaje: Norin, Vid			
					Šifra postaje: 40515			
					Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015			
					Medij: Sediment			
Datum ispisa: 01.07.2016					Mikrolokacija: Sredina			
Pokazatelj	br.an.	MAX	MIN	SR.VR.	ST.DEV.	10%	50%	90%
<b>Metali</b>								
Bakar, ukupni (mgCu/kg)	1	51,49	51,49	51,49	0	51,49	51,49	51,49
Cink, ukupni (mgZn/kg)	1	87,6	87,6	87,6	0	87,6	87,6	87,6
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	0,823	0,823	0,823	0	0,823	0,823	0,823
Krom, ukupni (mgCr/kg)	1	104,66	104,66	104,66	0	104,66	104,66	104,66
Nikal, ukupni (mgNi/kg)	1	58,95	58,95	58,95	0	58,95	58,95	58,95
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	26,81	26,81	26,81	0	26,81	26,81	26,81
Živa, ukupna (mgHg/kg)	1	0,173	0,173	0,173	0	0,173	0,173	0,173
Arsen, ukupni (mgAs/kg)	1	4,33	4,33	4,33	0	4,33	4,33	4,33

Na ovoj postaji određivani su svi elementi obuhvaćeni ovim elaboratom. Svi elementi su određivani samo jedamput.

Koncentracija bakra je znatno viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga se može zaključiti da u sedimentima ove lokacije postoji dosta izražen antropogeni donos Cu.

Srednja vrijednost koncentracija cinka nešto je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, ali je viša od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može pretpostaviti da, iako je Zn u sedimentima ove lokacije uglavnom prirodnog porijekla, da postoji manji antropogeni utjecaj.

Koncentracija kadmija znatno je viša od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, od srednje vrijednosti za sliv Kupe, te od koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Može se zaključiti da u sedimentima ove lokacije postoji umjereni antropogeni donos Cd.

Koncentracija kroma nekoliko puta premašuje FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, srednje vrijednosti za sliv Kupe, te koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može zaključiti da je što se tiče Cr izuzetno jak antropogeni utjecaj na sedimente ove lokacije.

Koncentracija nikla otprilike je dvostruko veća od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, srednje vrijednosti za sliv Kupe, te koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Iz ovoga je u sedimentima ove lokacije vidljiv znatni antropogeni utjecaj i donos Ni.

Koncentracija olova je otprilike na nivou koncentracija na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske, a malo je niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu. Međutim, viša je od srednje vrijednosti za sliv Kupe. Može se pretpostaviti da su koncentracije olova u sedimentima ove lokacije najvećim dijelom prirodnog porijekla, ali moguće je i manji antropogeni donos Pb.

Koncentracija žive nešto je veća od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, srednje vrijednosti za sliv Kupe, te koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Može se pretpostaviti da su koncentracije Hg u sedimentima ove lokacije većim dijelom prirodnog porijekla, ali da postoji i manji antropogeni utjecaj.

Koncentracija arsena vrlo je niska, niža od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, srednje vrijednosti za sliv Kupe, te koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može zaključiti da su koncentracije arsena u sedimentima ove lokacije posve prirodnog porijekla.



## Orašnica, prije utoka u Krku

						Naziv postaje: Orašnica, prije utoka u Krku		
						Šifra postaje: 40430		
						Razdoblje: 01.01.2010-21.12.2015		
						Medij: Sediment		
Datum ispisa: 01.07.2016						Mikrolokacija: Sredina		
<b>Pokazatelj</b>	<b>br.an.</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>SR.VR.</b>	<b>ST.DEV.</b>	<b>10%</b>	<b>50%</b>	<b>90%</b>
<b>Metali</b>								
Kadmij, ukupni (mgCd/kg)	1	1,081	1,081	1,081	0	1,081	1,081	1,081
Olovo, ukupno (mgPb/kg)	1	12,38	12,38	12,38	0	12,38	12,38	12,38

Od elemenata obuhvaćenih ovim elaboratom na ovoj postaji određivani su samo kadmij i olovo i to je rađeno samo jedno mjerenje.

Koncentracija kadmija je više od tri puta veća od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, srednje vrijednosti za sliv Kupe, te koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Može se zaključiti da je u sedimentima ove lokacije prisutna izrazita antropogena kontaminacija s Cd.

Koncentracija olova je niska, niža i od FOREGS vrijednosti za čitavu Europu, srednje vrijednosti za sliv Kupe, te koncentracije na FOREGS karti za ovaj dio Hrvatske. Stoga se može zaključiti da je Pb u sedimentima ove lokacije prirodnog porijekla.

## 4. ODNOS PRIRODNIH KONCENTRACIJA ODABRANIH OPASNIH TVARI S PRISUTNIM ANTROPOGENIM UTJECAJEM

### 4.1. Procjena intenziteta antropogenog utjecaja u sedimentima

U Tablici 5 nalazi se pregled koncentracija (u mg kg<sup>-1</sup>) srednjih vrijednosti odabranih opasnih tvari po postajama monitoringa Hrvatskih voda i procjena antropogenog utjecaja. Postaje su prema intenzitetu antropogenog utjecaja podijeljene u slijedeće četiri kategorije:

1. Prirodna koncentracija
2. Moguć vrlo mali i povremen antropogeni utjecaj
3. Umjeren do znatan antropogeni utjecaj
4. Vrlo velik antropogeni utjecaj

U ovom poglavlju biti će prikazan odnos prirodnih koncentracija odabranih opasnih tvari s prisutnim antropogenim utjecajem, te prokomentirano moguće porijeklo antropogene kontaminacije. Situacija za svaki pojedini metal će biti posebno prikazana.

Tablica 5. Pregled koncentracija (u mg kg<sup>-1</sup>) srednjih vrijednosti odabranih opasnih tvari po postajama monitoringa Hrvatskih voda i procjena antropogenog utjecaja

Postaja	Cd	Pb	Ni	Hg	Cu	Cr	Zn	As
10004, Sava uzvodno od utoka Bosne	0,186	-	-	-	-	-	-	-
10010, Sava, Jasenovac, uzvodno od utoka Une	0,4132	41,832	35,528	0,3098	31,19	81,16	92,9	9,87
10017, Sava, Drenje-Jesenice	0,307	21,92	-	-	-	-	-	-
17004, Krapina, Bedekovčina	0,08	13,74	-	-	-	-	-	-
29130, Drava, Botovo-Ortilos	0,1985	37,1375	25,8725	0,1682	41,97	92,75	191	21,01
10001, Sava, nizvodno od Županje	0,1676	24,994	204,032	0,2364	34,74	181,18	62	9,9
10012, Sava, Galdovo	0,37	32,57	-	-	-	-	-	-
15351, Česma, Obedišće	0,1273	12,8571	141,819	0,1081	25,37	188,45	39,4	8,31
16008, Kupa, Bubnjarci	0,405	24	30,61	0,181	23,46	70,67	54	10,45
21085, Bednja, Mali Bukovec	0,104	3,51	-	-	-	-	-	-
17001, Krapina, Zaprešić	0,1714	26,83	59,8386	0,1134	9,76	42,96	31,2	8,86
18003, Sutla, Prišlin	0,336	19,96	-	-	-	-	-	-
25005, Drava, Belišće	0,19	20,94	-	-	9,77	62,21	18,5	9,74
40111, Cetina, Radmanove mlinice	0,2709	11,3757	22,2286	0,0717	12,2329	34,3057	20,5271	2,1
40121, Jadro, izvorište	0,458	11,3989	156,674	6,2658	15,3	69,8278	27,9633	4,7
29010, Dunav, Batina, granični profil	0,2752	27,8938	162,503	0,2418	17,7	501,59	61,7	6,56
29020, Dunav, Ilok – most	0,1848	24,266	34,188	0,15	20,49	64,11	60,9	8,81
29111, Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc, desna ob.	0,2825	51,6225	67,39	0,1258	-	-	-	-
29111, Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc, sredina	0,165	40,5125	41,1512	0,106	21,48	65,1	136	12,49
31024, Raša, most Mutvica	0,1619	10,2722	60,6322	0,044	26,3522	37,4367	91,1444	3,86
40420, Visovačko jezero, Visovac, površina	0,2437	7,9983	37,348	0,0898	7,4	18,1633	19,9967	-
40420, Visovačko jezero, Visovac, kompoz. uzorak	0,323	7,05	7,63	0,073	11,5	10,18	25,9	1,56
31011, Mirna, Kamenita vrata	0,1886	10,25	61,2322	0,0866	25,0211	35,01	92,3778	4,66
40155, Neretva, Metković, desna obala	0,3	13,08	18,46	0,072	9,62	17,22	25,8	5,74
40155, Neretva, Metković, lijeva obala	0,835	15,25	2,675	23,37	56,75	9,2	35,25	-
10100, Sava, Račinovci	0,555	25,1	-	-	-	-	-	12,81
25055, Drava, prije utoka u Dunav	0,236	32,34	-	-	-	-	-	23,05
13007, Orljava, Kuzmica	0,186	6,27	-	-	-	-	-	-
40209, Zrmanja, uzvodno od Obrovca	0,756	21,92	16,48	0,093	11,1	31,33	40,3	7,88
40515, Norin, Vid	0,823	26,81	58,95	0,173	51,49	104,66	87,6	4,33
40430, Orašnica, prije utoka u Krku	1,081	12,38	-	-	-	-	-	-

LEGENDA:

	Prirodna koncentracija
	Moguć vrlo mali i povremen antropogeni utjecaj
	Umjeren do znatan antropogeni utjecaj
	Vrlo velik antropogeni utjecaj

- Nije analizirano, nema podataka

U Tablici 6 nalaze se prikazani postojeći kriteriji kvalitete sedimenata, prema University Waterloo, Kanada (SMSP and FALCONBRIDGE NC SAS, 2005), za promatranih 8 toksičnih elemenata. Situacija u sedimentima hrvatskih rijeka biti će uspoređena s ovim kriterijima, što će biti uvod u slijedeće poglavlje, u kojemu će se dati smjernice za granične vrijednosti koncentracija ovih metala, koje bi se koristile u Hrvatskoj.

Nakon što se iznese pregled situacije u sedimentima hrvatskih rijeka za svaki metal pojedinačno, dati će se pregled najzagađenijih lokacija, svojevrsnih „crnih točaka“, kojima treba posvetiti povećanu pažnju. I na kraju ovog poglavlja biti će prikazani faktori obogaćenja (enrichment factors) za one lokacije na kojima ih je bilo moguće izračunati.

**Tablica 6. Postojeći kriteriji kvalitete sedimenata, prema University Waterloo, Kanada, za 8 toksičnih elemenata**

element ili spoj	prepor. vrij. mg kg <sup>-1</sup> (ppm)	primjena, napomena	jurisdikcija
arsen (As)	6	najniži toksični efekt	Ontario, Kanada
	17	prag za toksične efekte	St. Lawrence R., Kanada
	33	značajni toksični efekt	Ontario, Kanada
kadmij (Cd)	0,6	najniži toksični efekt	Ontario i British Columbia
	0,9	najniži toksični efekt	St. Lawrence R., Kanada
	6	jako zagađeni sedimenti	USA
	10	značajni toksični efekt	British Columbia, Kanada
krom (Cr)	26	najniži toksični efekt	British Columbia, Kanada
	110	značajni toksični efekt	British Columbia, Kanada
bakar (Cu)	25	nezagađeni sedimenti	USA
	28	minimalni toksični efekti	St. Lawrence R., Kanada
	37,5	umjereno zagađeni sedimenti	USA
	50	jako zagađeni sedimenti	USA
	110	značajni toksični efekti	Ontario, Kanada
olovo (Pb)	31	najniži toksični efekti	British Columbia, Kanada
	250	značajni toksični efekti	British Columbia, Kanada
živa (Hg)	0,2	najniži toksični efekti	British Columbia, Kanada
	1	prag za toksične efekte	St. Lawrence R., Kanada
	2	značajni toksični efekti	British Columbia, Kanada
nikal (Ni)	35	najniži toksični efekti	St. Lawrence R., Kanada
	75	značajni toksični efekti	British Columbia, Kanada
cink (Zn)	<90	nezagađeni sedimenti	USA
	90-200	umjereno zagađeni sedimenti	USA
	>200	jako zagađeni sedimenti	USA

## 4.2. Pregled odnosa prirodnih koncentracija s prisutnim antropogenim utjecajem prema kemijskim elementima

### Kadmij (Cd)

Situacija s kadmijem u sedimentima hrvatskih rijeka je izuzetno dobra. Gotovo na svim postajama, uz nekoliko izuzetaka, prevladavaju posve prirodne koncentracije i antropogeni utjecaj nije utvrđen. Na 4 postaje postoji vrlo mali antropogeni utjecaj, na 3 postaje umjeren

do znatan, te na jednoj postaji vrlo velik antropogeni utjecaj. Sve postaje s umjerenim i velikim antropogenim utjecajem nalaze se na području Dalmacije, dok su u svim ostalim dijelovima Hrvatske sedimenti posve nezagađeni kadmijem, ili je prisutan vrlo mali antropogeni utjecaj.

Najveći antropogeni utjecaj prisutan je u sedimentu rijeke Orašnice prije utoka u Krku. Može se pretpostaviti da je koncentracija Cd iznad  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  posljedica industrijskog zagađenja, a najvjerojatnije potječe iz tvornice vijaka DIV TVIK u Kninu, za koju je poznato da radi bez vodopravne dozvole i da već dulje vrijeme negativno utječe na Orašnicu i Krku (URL 5).

Umjeren antropogeni utjecaj u sedimentu lijeve obale Neretve u Metkoviću može se pripisati utjecaju grada i komunalnih otpadnih voda. Zanimljivo je da je sediment iste lokacije, ali s desne obale, posve antropogeno nezagađen s obzirom na kadmij. Stoga se za koncentraciju iznad  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ , koliko je prisutno na desnoj nezagađenoj obali, može smatrati da je antropogenog porijekla.

Iako su koncentracije Cd u sedimentu Zrmanje uzvodno od Obrovca umjereno povećane, na ovoj lokaciji antropogeni utjecaj nije vjerojatan. Ovdje se vjerojatno radi o prirodno povećanim koncentracijama Cd uslijed geološkog sastava terena.

U sedimentima rijeke Norin kod Vida očito se radi o umjerenom antropogenom utjecaju, tim više što i većina ostalih elemenata ovdje ima povećane koncentracije. Za pretpostaviti je da je ova kontaminacija pristigla podzemnim putem iz šireg područja, vjerojatno s područja BiH, budući da se na području Vida i Pruda ne nalaze veći izvori mogućeg antropogenog zagađenja.

U usporedbi s postojećim kriterijima kvalitete sedimenata iz Tablice 6, situacija s kadmijem je u sedimentima hrvatskih rijeka izuzetno dobra. Čak niti uzorak iz Orašnice s najvećim antropogenim utjecajem ne spada u jako zagađene sedimente, tj. prisutne koncentracije ne uzrokuju značajne toksične efekte prema kriterijima iz SAD-a ( $6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Kanade ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i znatno su niže od njih. Međutim, koncentracije Cd u sedimentima četiri postaje sa zabilježenim umjerenim do znatnim i vrlo velikim antropogenim utjecajem po kriterijima država Ontario i British Columbia, Kanada ( $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) mogu uzrokovati najniže toksične efekte. Kada podatke usporedimo s nešto blažim kriterijima za sedimente rijeke St. Lawrence, Kanada ( $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ), tada samo jedna postaja, ona na Orašnici, spada u kategoriju čije koncentracije mogu uzrokovati najniže toksične efekte.

### **Olovo (Pb)**

Situacija s olovom u sedimentima hrvatskih rijeka je uglavnom dobra. Niti na jednoj postaji nije zabilježen vrlo velik antropogeni utjecaj. Na 6 postaja je zabilježen umjeren do znatan antropogeni utjecaj, dok je na svim drugim postajama prisutan vrlo mali antropogeni utjecaj, ili su sedimenti posve nezagađeni. Interesantno je da se svih 6 lokacija s umjerenim do znatnim antropogenim utjecajem nalazi na rijekama Dravi i Savi, dok niti na jednoj drugoj rijeci nije zabilježen ovaj stupanj antropogenog utjecaja. Sve koncentracije Pb u sedimentima koje prelaze približno  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  mogu se smatrati antropogeno uzrokovanim.

Na postaji Sava Jasenovac, uzvodno od utoka Une, antropogeni donos Pb može se pripisati industrijskom i komunalnom zagađenju uzvodnog Siska.

U sedimentima Drave na profilu Botovo – Ortilos prisutan je antropogeni donos Pb, koji je zasigurno donesen s veće udaljenosti, vjerojatno s područja Varaždina, a moguće je da potječe i iz uzvodne Slovenije ili Austrije. Ovo se može zaključiti budući da u blizini ove postaje nema poznatih izvora zagađenja.

Antropogeni donos Pb u sedimentu Save kod Galdova zasigurno potječe iz industrijskih i komunalnih otpadnih voda Zagreba.

U sedimentima Drave na profilu Donji Miholjac – Dravasabolc i na desnoj obali i na sredini rijeke znatno su povišene koncentracije Pb. Ovdje je zasigurno riječ o antropogenom utjecaju, međutim teško je odrediti odakle on potječe. Naime, Donji Miholjac nije značajniji industrijski centar, a također kilometrima uzvodno ni s hrvatske ni s mađarske strane nema većih urbanih centara ni potencijalnih zagađivača. Stoga je pretpostaviti da je olovo u sedimente ove lokacije došlo nizvodnim transportom iz veće udaljenosti.

Umjereni antropogeni donos Pb u sedimentu Drave prije utoka u Dunav najvjerojatnije potječe iz industrijskih i komunalnih otpadnih voda iz Osijeka, koji se nalazi desetak kilometara uzvodno od ove lokacije, a moguće je i donos iz udaljenijih lokacija.

U usporedbi s postojećim kriterijima kvalitete sedimenata iz Tablice 6, situacija s olovom je u sedimentima hrvatskih rijeka vrlo dobra. Prema legislativi države British Columbia (Kanada), olovo niti na jednoj lokaciji na hrvatskim rijekama ne prelazi graničnu vrijednost kod koje su mogući značajniji toksični efekti ( $250 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok na 6 lokacija s umjerenim do znatnim antropogenim utjecajem malo prelazi graničnu vrijednost kod koje su mogući najniži toksični efekti ( $31 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

### **Nikal (Ni)**

Situacija s niklom u sedimentima hrvatskih rijeka znatno je lošija nego s kadmijem i olovom. Tako je točno na polovici postaja gdje su Hrvatske vode mjerile koncentracije ovog elementa zabilježen umjeren do znatan, ili čak vrlo velik antropogeni utjecaj. Na svega 5 postaja, što je 25% ukupnog broja postaja gdje je mjereno Ni, zabilježene su posve prirodne koncentracije nikla, tj. antropogeni utjecaj nije zabilježen. Na 4 lokacije zabilježen je vrlo velik antropogeni utjecaj, dok je na 6 lokacija prisutan umjeren do znatan antropogeni utjecaj. Sve koncentracije Ni koje prelaze približno  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  mogu se smatrati antropogeno uvjetovanim.

Najveći antropogeni utjecaj prisutan je u sedimentima Save nizvodno od Županje, gdje su koncentracije izuzetno visoke. Očito je riječ o antropogenom industrijskom zagađenju, koje dolazi od uzvodnih lokacija iz Hrvatske, ali i BiH. Moguće je da Ni u sedimentima ove lokacije potječe i iz udaljenijih uzvodnih lokacija, kao što su npr. Slavonski Brod, te rafinerija u Bosanskom Brodu.

Vrlo velik antropogeni donos Ni u sedimentima Česme kod Obedišća potječe od industrijskih otpadnih voda iz Čazme, gdje se nalazi drvna industrija.

Zabrinjavajuća je vrlo velika antropogena kontaminacija niklom u sedimentima izvorišta Jadra, koji služi kao izvor pitke vode. Ova kontaminacija dolazi od okolne industrije.

Vrlo visoke koncentracije Ni u sedimentima Dunava na graničnom profilu Batina zasigurno su došle s područja Mađarske, te predstavljaju industrijsku kontaminaciju.

Umjereno povećane koncentracije Ni u sedimentima rijeke Krapine kod Zaprešića zasigurno potječu od otpadnih voda uzvodne industrije u Zaboku i Velikom Trgovišću.

Umjereno povećane koncentracije Ni u sedimentima desne obale i sredine rijeke Drave na profilu Donji Miholjac-Dravasabolc zasigurno su pristigle nizvodnim riječnim transportom s veće udaljenosti, budući da kilometrima uzvodno ni s hrvatske ni s mađarske strane nema poznatih zagađivača.

Umjereno povećane koncentracije Ni u sedimentima Raše kod mosta Mutvica vrlo vjerojatno potječu od industrije. Naime, uzvodno od ove lokacije nalazi se tvornica kamene vune „Rockwool“ u Pićanu.

Umjereno povećane koncentracije Ni u sedimentima Mirne kod Kamenitih vrata vjerojatno potječu iz industrijskih i komunalnih otpadnih voda uzvodnog Buzeta.

U sedimentima rijeke Norin kod Vida očito se radi o umjerenom antropogenom utjecaju, tim više što i većina ostalih elemenata ovdje ima povećane koncentracije. Za pretpostaviti je da je ova kontaminacija niklom pristigla podzemnim putem iz šireg područja, vjerojatno s područja BiH, budući da se na području Vida i Pruda ne nalaze veći izvori mogućeg antropogenog zagađenja.

U usporedbi s postojećim kriterijima kvalitete sedimenata iz Tablice 6, na 4 lokacije s vrlo velikim antropogenim utjecajem, koncentracije Ni u sedimentima premašuju graničnu vrijednost iznad koje su mogući značajni toksični efekti ( $75 \text{ mg kg}^{-1}$ ), prema legislativi British Columbie, Kanada. Najgora je situacija na Savi nizvodno od Županje, gdje izmjerene koncentracije gotovo triput premašuju ovu graničnu vrijednost, dok ju na ostale tri lokacije otprilike dvostruko premašuju. Na 7 lokacija izmjerene koncentracije Ni u sedimentima premašuju graničnu vrijednost iznad koje su mogući najniži toksični efekti ( $35 \text{ mg kg}^{-1}$ ), prema legislativi za rijeku St. Lawrence, Kanada. Iz ovih razloga potrebno je posvetiti povećanu pažnju niklu u sedimentima hrvatskih rijeka.

### **Živa (Hg)**

Uz nikel i krom živa je element s kojim je najlošija situacija u sedimentima hrvatskih rijeka. Na čak 5 lokacija prisutan je vrlo velik antropogeni utjecaj, te na 2 lokacije umjeren do znatan antropogeni utjecaj. Sve koncentracije Hg iznad otprilike  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  mogu se smatrati antropogeno uvjetovanima.

Najviša koncentracija žive u sedimentima promatranih lokacija zabilježena je na lijevoj obali Neretve u Metkoviću. Riječ je o doista izuzetno velikoj koncentraciji Hg, koja predstavlja opasnost za zdravlje ljudi i vodenih organizama. Međutim, prije donošenja bilo kakvih zaključaka treba biti vrlo oprezan i svakako se preporuča ponoviti uzorkovanje, te dalje motriti ponašanje Hg na ovoj lokaciji. Naime, vrlo je neobično da je na desnoj obali rijeke na ovoj istoj lokaciji zabilježena vrlo niska koncentracija Hg, koja je posve prirodna. Također,

živa je na desnoj obali mjerena tri puta, od kojih je minimalna zabilježena koncentracija bila vrlo niska, dok je najveća zabilježena koncentracija bila vrlo visoka, što je dovelo do ovakve srednje vrijednosti za ovu lokaciju. Moguće je da je u razdoblju nakon prvog uzorkovanja došlo do većeg zagađenja sedimenta ove lokacije na lijevoj obali, što je moglo biti prouzrokovano otpadnim vodama iz grada Metkovića, čiji se veći dio nalazi upravo s lijeve obale. Ovdje se može raditi i o lokalnom zagađenju vrlo malih razmjera, da je npr. netko na ovoj lokaciji bacio kakav otpad, koji sadrži živu. Međutim, s obzirom na ovako drastične razlike između dvije obale, a i između pojedinih mjerenja na istoj obali, moguće je da se i radilo o greški u mjerenju, što svakako treba provjeriti.

Vrlo zabrinjavajuća situacija je i na izvoru Jadra. Iako je na ovoj lokaciji koncentracija znatno niža od one na lijevoj obali Neretve u Metkoviću, isto je vrlo visoka i antropogeno uvjetovana. Ovo je posebno zabrinjavajuće zbog toga što se ovdje radi o izvoru pitke vode, te je svakako potrebno pažljivo pratiti stanje. Zagađenje je na ovoj lokaciji zasigurno porijeklom iz okolne industrije.

Na ostale tri lokacije na kojima je zabilježen vrlo velik antropogeni utjecaj koncentracije Hg su ipak znatno manje nego na prethodno spomenute dvije lokacije. U Savi uzvodno od utoka Une kod Jasenovca povećane koncentracije Hg potječu iz uzvodnog Siska i tamošnje industrije.

U Savi nizvodno od Županje očito je riječ o antropogenom industrijskom zagađenju, koje dolazi od uzvodnih lokacija iz Hrvatske, ali i BiH. Moguće je da Hg u sedimentima ove lokacije potječe i iz udaljenijih uzvodnih lokacija, kao što su npr. Slavonski Brod, te rafinerija u Bosanskom Brodu.

Vrlo velik antropogeni utjecaj u sedimentu Dunava na graničnom profilu Batina zasigurno potječe s područja Mađarske, te predstavlja industrijsku kontaminaciju živom.

Umjeren antropogeni donos Hg u sedimentima Drave na profilu Botovo – Ortilos zasigurno potječe s veće udaljenosti, vjerojatno s područja Varaždina, a moguće je da potječe i iz uzvodne Slovenije ili Austrije. Ovo se može zaključiti budući da u blizini ove postaje nema poznatih izvora zagađenja.

U sedimentima Kupe kod Bubnjaraca prisutan je umjeren antropogeni utjecaj. Živa na ovoj lokaciji najvjerojatnije potječe iz industrijskih otpadnih voda Metlike i drugih dijelova Bele Krajine u Sloveniji. Moguće je da su njene povišene koncentracije dijelom i prirodnog porijekla, iz Gorskog kotara, gdje postoji rudna mineralizacija žive.

U usporedbi s postojećim kriterijima kvalitete sedimenata iz Tablice 6, živa u sedimentima dvije lokacije prelazi graničnu vrijednost kod koje mogu nastupiti značajni toksični efekti ( $2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), prema legislativi British Columbie, Kanada. Ove dvije lokacije su lijeva obala Neretve u Metkoviću i izvorište Jadra. Na preostale tri lokacije na kojima je zabilježen vrlo velik antropogeni utjecaj koncentracije nešto premašuju graničnu koncentraciju za najniže toksične efekte ( $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), također prema legislativi British Columbie, Kanada. Ukoliko se podatke uspoređuje s nešto blažom legislativom za rijeku St. Lawrence, Kanada ( $1 \text{ mg kg}^{-1}$ ), tada su samo dvije lokacije (lijeva obala Neretve u Metkoviću i izvorište Jadra) iznad granične vrijednosti koja predstavlja prag za toksične efekte.

## **Bakar (Cu)**

Situacija s bakrom u sedimentima hrvatskih rijeka znatno je bolja nego s niklom, živom i kromom. Tako niti na jednoj lokaciji nije zabilježen vrlo velik antropogeni utjecaj, dok je na 5 lokacija zabilježen umjeren do znatan antropogeni utjecaj. Sve koncentracije Cu koje prelaze otprilike  $25 \text{ mg kg}^{-1}$  mogu se smatrati antropogeno uvjetovanima.

U sedimentima Save uzvodno od utoka Une kod Jasenovca prisutan je umjeren antropogeni utjecaj, koji je zasigurno uzrokovan industrijskim i komunalnim otpadnim vodama uzvodnog Siska, a možda dijelom i Zagreba.

U profilu Botovo – Ortilos u sedimentima je prisutan umjereni antropogeni donos Cu, koji je zasigurno donesen s veće udaljenosti, vjerojatno s područja Varaždina, a moguće je da potječe i iz uzvodne Slovenije ili Austrije. Ovo se može zaključiti budući da u blizini ove postaje nema poznatih izvora zagađenja.

Umjeren antropogeni utjecaj u sedimentima Save nizvodno od Županje vjerojatno potječe od industrijskog zagađenja, koje dolazi od uzvodnih lokacija iz Hrvatske, ali i BiH. Moguće je da Cu u sedimentima ove lokacije potječe i iz udaljenijih uzvodnih lokacija, kao što su npr. Slavonski Brod, te rafinerija u Bosanskom Brodu.

Na lijevoj obali Neretve u Metkoviću zabilježena je najveća koncentracija Cu od svih promatranih postaja Hrvatskih voda. Slično kao i kod žive – na desnoj obali iste lokacije koncentracija Cu je izrazito niska i prirodna. Stoga je vrlo diskutabilno odakle potječe ova koncentracija, tim više što je na istoj lokaciji zabilježena vrlo niska minimalna koncentracija Cu, dok je maksimalno izmjerena izrazito visoka. Moguće je da je u razdoblju nakon prvog uzorkovanja došlo do većeg zagađenja bakrom sedimenta ove lokacije na lijevoj obali, što je moglo biti prouzrokovano otpadnim vodama iz grada Metkovića, čiji se veći dio nalazi upravo s lijeve obale. Ovdje se može raditi i o lokalnom zagađenju vrlo malih razmjera, da je npr. netko na ovoj lokaciji bacio kakav otpad, koji sadrži bakar. U svakom slučaju ova lokacija zahtijeva povećanu pažnju i veći broj novih mjerenja, kako bi se utvrdilo pravo stanje zagađenja, a također treba provjeriti da nije riječ o analitičkoj greški.

U sedimentima rijeke Norin kod Vida utvrđen je umjeren antropogeni donos bakra. Za pretpostaviti je da je ova kontaminacija pristigla podzemnim putem iz šireg područja, vjerojatno s područja BiH, budući da se na području Vida i Pruda ne nalaze veći izvori mogućeg antropogenog zagađenja.

U usporedbi s postojećim kriterijima kvalitete sedimenata iz Tablice 6, bakar je na samo dvije lokacije (lijeva obala Neretve u Metkoviću i rijeka Norin u Vidu) prisutan u koncentracijama iznad granične vrijednosti za jako zagađene sedimente ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prema federalnoj legislativi SAD-a. U usporedbi sa znatno blažim zakonom države Ontario, Kanada, niti jedna lokacija nema koncentracije Cu iznad granične vrijednosti za značajne toksične efekte ( $110 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Samo jedna lokacija (Drava, Botovo-Ortilos) ima raspon koncentracija karakterističan za umjereni zagađene sedimente ( $37,5 - 50 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Tri lokacije (Česma Obedišće, Raša most Mutvica i Mirna Kamenita vrata) imaju raspon koncentracija karakterističan za malo zagađene sedimente ( $25 - 37,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), prema federalnom zakonu SAD-a. Međutim, ukoliko se primijeni nešto blaža legislativa za rijeku St. Lawrence, Kanada, u



tom slučaju ove tri lokacije s malo zagađenim sedimentima ostaju ispod granične vrijednosti za minimalne toksične efekte (28 mg kg<sup>-1</sup>).

### **Krom (Cr)**

Uz nikal i živu, krom je element s kojim je najlošija situacija u sedimentima hrvatskih rijeka. Čak na 6 lokacija zabilježen je vrlo velik antropogeni utjecaj, dok je još na 5 lokacija prisutan umjeren do znatan antropogeni utjecaj. Sve koncentracije Cr koje prelaze približno 35 mg kg<sup>-1</sup> mogu se smatrati antropogeno uvjetovanim.

Najveća koncentracija kroma zabilježena je u sedimentu Dunava na graničnom profilu Batina. Riječ je o izuzetno visokoj i zabrinjavajućoj koncentraciji kroma, koja je zasigurno došla s područja Mađarske. Očito je riječ o industrijskoj kontaminaciji, a moguće da je i posljedica nekog ekološkog akcidenta na području Mađarske. Izuzetno je važno pratiti daljnji razvoj stanja na ovoj lokaciji, te utvrditi odakle je iz Mađarske kontaminacija pristigla. Na svim drugim postajama s visokim koncentracijama, koncentracije Cr su ipak znatno niže.

Vrlo velik antropogeni donos kroma u sedimentima Save uzvodno od utoka Une kod Jasenovca dolazi iz uzvodne industrije u Sisku, a moguće dijelom i od Zagreba.

U sedimentima Save nizvodno od Županje vrlo velik antropogeni utjecaj najvjerojatnije dolazi nizvodnim transportom iz udaljenijih uzvodnih krajeva Hrvatske i BiH. Moguće je da Cr u sedimentima ove lokacije potječe iz uzvodnog Slavenskog Broda, te rafinerije u Bosanskom Brodu.

Vrlo visoke koncentracije kroma u sedimentu Česme kod Obedišća zasigurno potječu od drvne industrije u uzvodnoj Čazmi.

U sedimentu izvora Jadra također je zabilježena vrlo visoka koncentracija kroma, koja zasigurno ima antropogeno porijeklo iz obližnje industrije.

U sedimentima rijeke Norin kod Vida isto je prisutan vrlo velik antropogeni utjecaj. Za pretpostaviti je da je ova kontaminacija kromom pristigla podzemnim putem iz šireg područja, vjerojatno s područja BiH, budući da se na području Vida i Pruda ne nalaze veći izvori mogućeg antropogenog zagađenja.

U sedimentima Drave na profilu Botovo – Ortilos prisutan je umjeren antropogeni donos Cr, koji je zasigurno donesen s veće udaljenosti, vjerojatno s područja Varaždina, a moguće je da potječe i iz uzvodne Slovenije ili Austrije. Ovo se može zaključiti budući da u blizini ove postaje nema poznatih izvora zagađenja.

Umjeren antropogeni utjecaj prisutan je u sedimentima Kupe kod Bubnjaraca. Ova antropogena kontaminacija kromom najvjerojatnije potječe iz industrijskih otpadnih voda Metlike i drugih dijelova Bele Krajine u Sloveniji.

U sedimentu Drave kod Belišća prisutan je umjereni antropogeni utjecaj. Krom na ovoj lokaciji vjerojatno dolazi od neke od tamošnjih tvornica. U Belišću se nalaze drvna i papirna industrija, industrija ambalaže i tvornica elektro opreme. Moguć je i nizvodni transport s neke od uzvodnih lokacija.

U sedimentu Dunava kod mosta u Iloku, što je izlazni profil iz Hrvatske, prisutan je umjeren donos kroma. Zasigurno ovaj krom potječe iz susjedne Mađarske, odakle je došao nizvodnim

transportom. Naime, na ulaznom profilu kod Batine u sedimentima Dunava zabilježene su izuzetno velike koncentracije kroma, koje do ove lokacije znatno opadnu. Iz ovoga se može pratiti proces samopročišćavanja. Stoga bi bilo zanimljivo istražiti i barem nekoliko lokacija na Dunavu između ove dvije postaje, da se vidi dokle je pristigla izuzetno velika kontaminacija kromom iz Mađarske.

Umjeren antropogeni donos kroma prisutan je i u sedimentu sredine na profilu Donji Miholjac – Dravasabolc. Ovdje je zasigurno riječ o antropogenom utjecaju, međutim teško je odrediti odakle on potječe. Naime, Donji Miholjac nije značajniji industrijski centar, a također kilometrima uzvodno ni s hrvatske ni s mađarske strane nema većih urbanih centara ni potencijalnih zagađivača. Stoga je pretpostaviti da je krom u sedimente ove lokacije došao nizvodnim transportom iz veće udaljenosti.

U usporedbi s postojećim kriterijima kvalitete sedimenata iz Tablice 6, krom na većini lokacija prelazi graničnu vrijednost za najniže toksične efekte ( $26 \text{ mg kg}^{-1}$ ), prema legislativi British Columbie, Kanada. Samo na 4 lokacije koncentracije Cr su ispod ove vrijednosti, dakle posve bez antropogenog utjecaja. Međutim, značajni toksični efekti nastupaju tek iznad  $110 \text{ mg kg}^{-1}$ , također prema legislativi British Columbie, Kanada. Samo tri lokacije imaju koncentracije Cr iznad ove vrijednosti, a to su granični profil Batina na Dunavu, Sava nizvodno od Županje i Česma kod Obedišća.

### **Cink (Zn)**

Situacija sa cinkom u sedimentima hrvatskih rijeka znatno je bolja nego s niklom, živom i kromom. Svega na dvije lokacije zabilježen je umjeren do velik antropogeni utjecaj, a obje lokacije se nalaze na rijeci Dravi. Na svim ostalim lokacijama antropogeni utjecaj je vrlo mali, ili su lokacije posve nezagađene cinkom.

U sedimentima Drave na profilu Botovo – Ortilos prisutan je antropogeni donos Zn, koji je zasigurno donesen s veće udaljenosti, vjerojatno s područja Varaždina, a moguće je da potječe i iz uzvodne Slovenije ili Austrije. Ovo se može zaključiti budući da u blizini ove postaje nema poznatih izvora zagađenja.

U sedimentima Drave na profilu Donji Miholjac – Dravasabolc na sredini rijeke znatno su povišene koncentracije Zn. Ovdje je isto zasigurno riječ o antropogenom utjecaju, međutim teško je odrediti odakle on potječe. Naime, Donji Miholjac nije značajniji industrijski centar, a također kilometrima uzvodno ni s hrvatske ni s mađarske strane nema većih urbanih centara ni potencijalnih zagađivača. Stoga je pretpostaviti da je olovo u sedimente ove lokacije došlo nizvodnim transportom iz veće udaljenosti.

U usporedbi s postojećim kriterijima kvalitete sedimenata iz Tablice 6, sedimenti većine lokacija imaju koncentracije Zn ispod granične vrijednosti za nezagađene sedimente ( $<90 \text{ mg kg}^{-1}$ ), prema federalnoj legislativi SAD-a. Sedimenti na 5 lokacija spadaju u kategoriju umjereno zagađenih sedimenata ( $90 - 200 \text{ mg kg}^{-1}$ ), prema federalnoj legislativi SAD-a. Zanimljivo je da u ovu kategoriju prema legislativi SAD-a umjereno zagađenih sedimenata, osim obje lokacije na kojima je utvrđen umjeren do znatan antropogeni utjecaj, spadaju i tri lokacije od onih na kojima je utvrđen vrlo mali i povremen antropogeni utjecaj. Niti na jednoj

lokaciji nisu zabilježene koncentracije iznad granične vrijednosti za jako zagađene sedimente ( $>200 \text{ mg kg}^{-1}$ ), prema federalnoj legislativi SAD-a.

### **Arsen (As)**

Situacija s arsenom u sedimentima hrvatskih rijeka uglavnom je dobra. Samo na dvije lokacije i to obje na rijeci Dravi u sedimentima postoji umjeren do znatan antropogeni utjecaj s obzirom na arsen.

U sedimentima Drave na profilu Botovo – Ortilos prisutan je antropogeni donos As, koji je zasigurno donesen s veće udaljenosti, vjerojatno s područja Varaždina, a moguće je da potječe i iz uzvodne Slovenije ili Austrije. Ovo se može zaključiti budući da u blizini ove postaje nema poznatih izvora zagađenja.

U sedimentima Drave prije utoka u Dunav također je prisutan antropogeni donos As. Moguće porijeklo arsena na ovoj lokaciji moglo bi biti iz industrijskih otpadnih voda grada Osijeka, a moguće je da je pristigao nizvodnim transportom iz veće udaljenosti. Međutim, s obzirom da je poznato da su na dijelovima ovog područja prirodno povišene koncentracije arsena, ne treba posve niti isključiti mogućnost da se ovdje ipak ne radi o antropogenoj kontaminaciji, već da je riječ o prirodno povišenim koncentracijama.

U usporedbi s postojećim kriterijima kvalitete sedimenata iz Tablice 6, na svim promatranim lokacijama koncentracije As su niže od granične vrijednosti za značajne toksične efekte ( $33 \text{ mg kg}^{-1}$ ), prema legislativi savezne države Ontario, Kanada. Međutim, koncentracije As na većem broju lokacija premašuju graničnu vrijednost za najniže toksične efekte ( $6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), prema legislativi savezne države Ontario, Kanada. Među ovim lokacijama ima i onih na kojima su koncentracije As niske i posve prirodne. Stoga je znatno bolje i realnije uzeti prag za toksične efekte iz legislative za rijeku St. Lawrence, Kanada, koji iznosi  $17 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kada sve koncentracije iz monitoringa Hrvatskih voda usporedimo s ovom graničnom vrijednosti, ispada da su samo dva spomenuta lokaliteta na Dravi, na kojima je prisutan umjeren do znatan antropogeni utjecaj, iznad ovoga praga.

### **4.3. Pregled najzagađenijih lokacija**

Ovdje će biti opisane najzagađenije lokacije na području čitave Hrvatske, koje predstavljaju svojevrsne „crne točke“ s obzirom na jedan ili više promatranih metala.

Kada se sagleda cijelo područje Hrvatske, općenito je ovakvih lokacija sa prisutnim velikim antropogenim utjecajem znatno više u kontinentalnom dijelu države, nego na priobalnom području. Općenito su pod najvećim antropogenim opterećenjem rijeke Sava, Dunav i Česma, a donekle i Drava, iako u nešto manjoj mjeri. Stoga će u tekstu koji slijedi prvo biti spomenute najopterećenije lokacije u kontinentalnom dijelu Hrvatske, a nakon toga u priobalnom dijelu:

### **Sava, Jasenovac, uzvodno od utoka Une**

Na ovoj lokaciji živa i krom u sedimentima imaju vrlo visoke antropogeno uvjetovane koncentracije, dok je umjeren do znatan antropogeni utjecaj prisutan kod olova i bakra. Svi ostali elementi imaju mali antropogeni utjecaj, ali ni jedan od njih nema posve prirodne koncentracije. Očito je da otpadne industrijske i komunalne vode uzvodnog Siska, a vrlo vjerojatno i Zagreba, imaju vrlo negativan utjecaj na ovu lokaciju, te je svakako potrebno i dalje provoditi pažljivi monitoring na ovoj lokaciji.

### **Sava, nizvodno od Županje**

Na ovoj postaji nalazi se najveća koncentracija nikla u sedimentima od svih postaja u čitavoj Hrvatskoj. Riječ je o izuzetno velikom antropogenom utjecaju i ozbiljnoj kontaminaciji sedimenata s niklom. Osim toga, na ovoj lokaciji i živa, te krom imaju vrlo visoke antropogeno uvjetovane koncentracije u sedimentima, dok su koncentracije bakra pod umjerenim do znatnim antropogenim utjecajem. Ovdje je očito riječ o antropogenom industrijskom zagađenju, koje dolazi od uzvodnih lokacija iz Hrvatske, ali i BiH. Moguće je da su navedeni elementi u sedimentima ove lokacije porijeklom iz udaljenijih uzvodnih lokacija, kao što su npr. Slavonski Brod, te rafinerija u Bosanskom Brodu. Ovo je jedna od lokacija s najvećim antropogenim utjecajem u čitavoj Hrvatskoj, te je stoga važno nastaviti s detaljnim monitoringom sedimenta, kako bi se mogao pratiti trend u budućnosti.

### **Česma, Obedišće**

U sedimentima ove postaje nalaze se vrlo visoke antropogeno uvjetovane koncentracije nikla i kroma. Zanimljivo je da ostalih 6 promatranih elemenata u sedimentima ima ili posve prirodne koncentracije ili je prisutan vrlo mali antropogeni utjecaj. Međutim, situacija s Ni i Cr u sedimentima ove lokacije je dosta zabrinjavajuća, te je stoga potrebno pažljivo pratiti njihov daljni trend u sedimentima ove lokacije. Ova kontaminacija zasigurno potječe iz nedaleke uzvodne Čazme, gdje se nalazi drvna industrija.

### **Dunav, Batina, Granični profil**

Na ovoj postaji prisutna je izuzetno velika kontaminacija sedimenata niklom, živom i kromom. Budući da je riječ o graničnom profilu, posve je sigurno da je ova kontaminacija pristigla nizvodnim transportom s područja Republike Mađarske. Svakako bi u suradnji s mađarskim vlastima trebalo ispitati odakle kontaminacija potječe, te pokušati sanirati njezin izvor. Također, svakako valja nastaviti s vrlo detaljnim i pažljivim monitoringom Ni, Hg i Cr, kako bi se utvrdio daljnji trend. Osobito je zabrinjavajuća koncentracija kroma, koja je nekoliko puta veća nego bilo gdje drugdje u Hrvatskoj. Ostali elementi su srećom prisutni u posve prirodnim koncentracijama, ili je kao kod olova prisutan vrlo mali antropogeni utjecaj. Međutim, dobar je znak da u Dunavu očito postoji proces samopročišćavanja, tako da su na izlaznom profilu kod Iloka sve ove koncentracije znatno manje i tamo jedino krom ima umjeren antropogeni utjecaj, dok svi ostali elementi imaju vrlo mali, ili su čak koncentracije posve prirodne.

### **Drava, Botovo-Ortilos**

Na ovoj postaji čak 6 od 8 promatranih elemenata ima koncentracije karakteristične za umjeren do znatan antropogeni utjecaj. To su olovo, živa, bakar, krom, cink i arsen. Međutim, vrlo velik antropogeni utjecaj nije zabilježen niti za jedan od ovih elemenata, te je stoga situacija ipak bolja nego na prethodno spomenutim postajama na Savi, Česmi i Dunavu. Ova umjerenana antropogena kontaminacija zasigurno je donesena s veće udaljenosti, vjerojatno s područja Varaždina, a moguće je da potječe i iz uzvodne Slovenije ili Austrije, budući da u blizini ove postaje nema poznatih izvora zagađenja. Na ovoj lokaciji važno je pratiti daljnje trendove.

### **Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc**

Na ovoj lokaciji analizirani su sedimenti sredine i desne obale. Na desnoj obali su analizirani samo Cd, Pb, Ni i Hg, dok je na sredini analizirano svih 8 promatranih elemenata. U sedimentima sredine olovo, nikal, krom i cink imaju koncentracije karakteristične za sedimente koji se nalaze pod umjerenim do znatnim antropogenim utjecajem. U sedimentima sredine od 4 analizirana elementa olovo i nikal imaju koncentracije karakteristične za sedimente koji se nalaze pod umjerenim do znatnim antropogenim utjecajem, a koncentracije su im nešto više nego na sredini rijeke. Na ovoj lokaciji je zasigurno riječ o antropogenom utjecaju, međutim teško je odrediti odakle on potječe. Naime, Donji Miholjac nije značajniji industrijski centar, a također kilometrima uzvodno ni s hrvatske ni s mađarske strane nema većih urbanih centara ni potencijalnih zagađivača. Stoga je pretpostaviti da su spomenuti elementi u sedimente ove lokacije došli nizvodnim transportom iz veće udaljenosti.

### **Drava, prije utoka u Dunav**

Na ovoj lokaciji određivana su samo tri elementa: Cd, Pb i As. Od njih dva (Pb i As) imaju koncentracije u sedimentima koje su karakteristične za sedimente koji se nalaze pod umjerenim do znatnim antropogenim utjecajem. Mogući izvor antropogene kontaminacije na ovoj lokaciji mogao bi biti iz industrijskih otpadnih voda grada Osijeka, a moguće je da je pristigla i nizvodnim transportom iz veće udaljenosti. Postoje indicije da bi i ostalih 5 promatranih elemenata, koji nisu određivani na ovoj lokaciji, mogli imati antropogeno povišene koncentracije. Iz ovog razloga monitoring na ovoj lokaciji svakako treba proširiti na svih 8 elemenata, te pažljivo pratiti njihov trend.

### **Kupa, Bubnjarci**

Na ovoj lokaciji stanje je uglavnom zadovoljavajuće, ali će ona ipak biti spomenuta među najzagađenijim lokacijama iz razloga što živa i krom u sedimentima ovdje imaju koncentracije karakteristične za sedimente koji su pod umjerenim do znatnim antropogenim utjecajem. Istovremeno za sve ostale elemente osim cinka prisutan je barem mali antropogeni utjecaj. Iz ovoga se može zaključiti da iako ova lokacija za sada nije jako antropogeno opterećena da ipak postoji konstantan antropogeni utjecaj čiji trend svakako treba pratiti. Vrlo vjerojatno je

ovdje riječ o utjecaju koji dolazi iz susjedne Slovenije, iz Metlike i ostalog dijela Bele Krajine, dok je moguće da je dio žive i prirodnog porijekla, kao posljedica rudne mineralizacije u Gorskom Kotaru.

### **Jadro, izvorište**

Od svih lokacija u priobalnom dijelu Hrvatske, na ovoj lokaciji je najgora situacija. Naime, ovdje je prisutna izuzetno velika antropogena kontaminacija niklom, živom i kromom. Zanimljivo je da je istovremeno jedino kadmij pod vrlo malim antropogenim utjecajem, dok svi ostali elementi imaju vrlo niske i posve prirodne koncentracije. Ova kontaminacija s Ni, Hg i Cr zasigurno je antropogenog porijekla iz obližnje industrije, što je vrlo zabrinjavajuće, budući da je riječ o izvoru pitke vode za vodovod. Svakako je potrebno detaljno pratiti trend na ovoj lokaciji, a također utvrditi točan izvor ovih elemenata u sedimentima, te ukoliko se pokaže potrebnim izvršiti sanaciju.

### **Neretva, Metković, lijeva obala**

U sedimentima ove lokacije izmjerena je najveća koncentracija žive od svih postaja u čitavoj Hrvatskoj. Riječ je o doista izuzetno velikoj koncentraciji Hg, koja predstavlja opasnost za zdravlje ljudi i vodenih organizama. Uz živu, na ovoj lokaciji i kadmij i bakar imaju antropogeno povećane koncentracije u sedimentima, međutim kod Cd i Cu je riječ o umjerenom do znatnom antropogenom utjecaju. Vrlo je zanimljivo da na desnoj obali Neretve na istoj lokaciji svi elementi imaju niske i posve prirodne koncentracije. Stoga je za pretpostaviti da je ova kontaminacija lokalnog karaktera, tj. da je dospjela u sedimente lijeve obale Neretve s područja grada Metkovića. Budući da je riječ o doista izuzetno visokoj koncentraciji žive, ovu lokaciju treba vrlo pažljivo pratiti kako bi se utvrdio daljnji trend, a također treba utvrditi izvor zagađenja i po mogućnosti ga sanirati.

### **Norin, Vid**

U sedimentima ove lokacije krom ima vrlo visoke koncentracije, što odgovara vrlo visokom antropogenom utjecaju. Pored ovoga, kadmij, nikal i bakar imaju koncentracije karakteristične za sedimente s umjerenim do znatnim antropogenim utjecajem. Svi ostali elementi osim arsena su barem pod malim antropogenim utjecajem. Za pretpostaviti je da je ova kontaminacija pristigla podzemnim putem iz šireg područja, vjerojatno s područja BiH, budući da se na području Vida i Pruda ne nalaze veći izvori mogućeg antropogenog zagađenja. Svakako je potrebno pratiti daljnji trend koncentracija navedenih metala, a bilo bi poželjno i utvrditi odakle kontaminacija dolazi, te u suradnji s nadležnim tijelima BiH eventualno izvršiti sanaciju njenog izvora.

### **Orašnica, prije utoka u Krku**

Na ovoj lokaciji u sedimentima su određivani samo kadmij i olovo. Od njih kadmij ima vrlo visoke koncentracije, najviše u Hrvatskoj, te je ovdje riječ o vrlo velikom antropogenom utjecaju. Istovremeno, olovo je prisutno u vrlo niskim, posve prirodnim koncentracijama.

Može se pretpostaviti da je kontaminacija s kadmijem posljedica industrijskog zagađenja, a najvjerojatnije potječe iz tvornice vijaka DIV TVIK u Kninu, za koju je poznato da već dulje vrijeme negativno utječe na Orašnicu i Krku. Monitoring na ovoj lokaciji treba svakako proširiti na sve ostale od 8 promatranih elemenata, jer moguće je da još neki od njih ima povećane koncentracije. Također, potrebno je dalje pažljivo pratiti trend koncentracija Cd, a bilo bi poželjno i eliminirati uzrok ove kontaminacije, tim više što je riječ o području uzvodno od Nacionalnog parka „Krka“ i njegovih temeljnih fenomena.

#### 4.4. Određivanje antropogenog utjecaja pomoću faktora obogaćenja (EF)

Kako bi se utvrdilo najrealnije prijedloge graničnih vrijednosti za promatranih 8 elemenata u riječnim sedimentima hrvatskih rijeka, između ostaloga izvršena je evaluacija kontaminacije sedimenata putem tzv. „Enrichment factor“ (Faktora obogaćenja). Ova se metoda bazira normiranjem na aluminij, koji je konzervativan element, tj. prirodno se pojavljuje u određenoj koncentraciji u stijenama i sedimentima.

Enrichment factor (EF) se izračunava prema slijedećoj formuli:

$$EF = \left( \frac{\left(\frac{C_n}{Al}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{C_n}{Al}\right)_{\text{background}}} \right)$$

$C_n$  predstavlja koncentraciju promatranog elementa, dakle u brojniku se podijeli koncentracija elementa u uzorku s koncentracijom aluminija u uzorku, a u nazivniku se podijeli koncentracija elementa u pozadinskoj vrijednosti s koncentracijom aluminija u pozadinskoj vrijednosti.

Za pozadinsku vrijednost uzete su koncentracije iz rada Frančišković-Bilinski (2007), što su koncentracije iz karbonatnog klastera u slivu Kupe, koje predstavljaju karakteristične vrijednosti za nezagađene sedimente hrvatskih rijeka.

Na žalost je EF bilo moguće odrediti svega za 11 lokacija, budući da na ostalima nisu bile dostupne koncentracije aluminija. Gotovo sve ove lokacije nalaze se u kontinentalnom dijelu Hrvatske, uz dvije postaje u Istri, dok podaci o aluminiju nisu bili dostupni niti za jednu lokaciju u Dalmaciji. Stoga bi ubuduće bilo dobro da Hrvatske vode određuju i aluminij na svim lokacijama, kako bi se rezultati mogli normirati i na taj način dobiti bolja slika o stvarnom intenzitetu antropogenog utjecaja na pojedinoj lokaciji.

U Tablici 7 nalaze se rezultati određivanja EF za ovih 11 postaja Hrvatskih voda, na kojima ga je bilo moguće izračunati. U istoj tablici također se nalazi skala, prema kojoj su sedimenti prema stupnju obogaćenja prema Birth (2003) podijeljeni u 7 kategorija.

Kao što se može vidjeti iz Tablice 7, situacija s većinom elemenata i lokacija u sedimentima hrvatskih rijeka je vrlo dobra. Ovdje će biti ukratko opisana situacija za svaki element posebno.

**Tablica 7. Faktori obogaćenja (Enrichment factors – EF) za 11 postaja Hrvatskih voda**

	Cr EF	Ni EF	Cu EF	Zn EF	As EF	Cd EF	Hg EF	Pb EF
10010, Sava, Jasenovac	1,005882	0,37269	0,534489	0,483457	0,544293	0,359845	0,990641	0,713519
29130, Drava, Botovo-Ortilos	1,192261	0,390294	0,745959	1,030927	1,201695	0,176856	0,557845	0,656995
10001, Sava, nizv. od Županje	7,823335	7,456797	2,074101	1,124114	1,902075	0,508518	2,633655	1,485284
15351, Česma, Obedišće	6,747915	4,298124	1,256066	0,592389	1,323991	0,320297	0,998686	0,63359
16008, Kupa, Bubnjarci	0,884769	0,324363	0,406108	0,283874	0,582133	0,356287	0,58466	0,413522
17001, Krapina, Zaprešić	2,127246	2,507883	0,668223	0,648702	1,952081	0,596369	1,448759	1,828378
29010, Dunav, gr. profil Batina	29,17447	7,999964	1,423462	1,506872	1,69773	1,124742	3,628608	2,23282
29020, Dunav, Ilok-most	3,232862	1,459175	1,428637	1,289483	1,976733	0,654808	1,951562	1,684036
29111, Drava, D.Miholjac-Dravasabolc, sred.	3,92677	2,100919	1,79146	3,444534	3,352182	0,699341	1,649643	3,363066
31024, Raša, most Mutvica	1,714431	2,350164	1,668622	1,752628	0,786539	0,520979	0,844809	0,647408
31011, Mirna, Kamenita vrata	1,73911	2,574465	1,71854	1,926813	1,029986	0,658305	1,109896	0,70073
<b>Interpretacija Enrichment factora prema Birth (2003):</b>								
<1 Bez obogaćenja								
1-3 Malo obogaćenje								
3-5 Umjereno obogaćenje								
5-10 Umjereno ozbiljno obogaćenje								
10-25 Ozbiljno obogaćenje								
25-50 Vrlo ozbiljno obogaćenje								
> Ekstremno ozbiljno obogaćenje								

### **Krom (Cr)**

U sedimentu Kupe kod Bubnjaraca uopće nije prisutno obogaćenje kromom, a na 5 lokacija je prisutno malo obogaćenje. Na dvije lokacije (Dunav, Ilok-most i Drava Donji Miholjac-Dravasabolc, sredina) prisutno je umjereno obogaćenje, dok je na dvije lokacije (Sava, nizvodno od Županje i Česma, Obedišće) prisutno umjereno ozbiljno obogaćenje kromom u sedimentima. Tri najviša stupnja obogaćenja nisu nigdje zabilježena. I prema podacima EF može se potvrditi zaključak da su najopterećenije rijeke Sava, Česma, te u nešto manjoj mjeri i Dunav, te Drava.

### **Nikal (Ni)**

Na tri lokacije obogaćenje niklom nije prisutno, a na 5 je prisutno malo obogaćenje. Na jednoj lokaciji (Česma, Obedišće) prisutno je umjereno obogaćenje, dok je na Savi uzvodno od Županje i na graničnom profilu Batina na Dunavu prisutno umjereno ozbiljno obogaćenje. Tri najviša stupnja obogaćenja nisu nigdje zabilježena. Podatci EF su i za nikal potvrdili loše stanje sedimenata nizvodnog toka Save, te na Dunavu postojanje donosa kontaminacije iz Mađarske.

### **Bakar (Cu)**

Na tri lokacije obogaćenje bakrom nije prisutno, a na svim ostalim lokacijama postoji malo obogaćenje. Ostali, viši, stupnjevi obogaćenja nisu utvrđeni niti na jednoj lokaciji, iz čega proizlazi da je situacija s bakrom u sedimentima hrvatskih rijeka vrlo dobra.



### **Cink (Zn)**

Na četiri lokacije obogaćenje cinkom nije prisutno, dok je na 6 lokacija prisutno malo obogaćenje. Na samo jednoj lokaciji, Dravi kod Donjeg Miholjca-Dravasabolca na sredini toka, prisutno je umjereno obogaćenje. Iz ovoga se može utvrditi da je i situacija sa cinkom u sedimentima hrvatskih rijeka prilično dobra.

### **Arsen (As)**

Na tri lokacije obogaćenje sedimenata arsenom nije prisutno, dok je na 7 lokacija prisutno malo obogaćenje. Na samo jednoj lokaciji, Dravi kod Donjeg Miholjca-Dravasabolca na sredini toka, prisutno je umjereno obogaćenje, isto kao i kod cinka. Iz ovoga se može utvrditi da je i situacija s arsenom u sedimentima hrvatskih rijeka prilično dobra.

### **Kadmij (Cd)**

Od svih promatranih 8 elemenata, prema EF situacija s kadmijem je najbolja. Tako je jedino u sedimentu Dunava na graničnom profilu Batina prisutno malo obogaćenje, dok na preostalih 10 postaja obogaćenje nije prisutno.

### **Živa (Hg)**

Na pet lokacija obogaćenje sedimenata živom nije prisutno, dok je na 5 lokacija prisutno malo obogaćenje. Samo na jednoj postaji, u sedimentu Dunava na graničnom profilu Batina, prisutno je umjereno obogaćenje živom. Iz ovoga se može utvrditi da je situacija s živom u sedimentima hrvatskih rijeka prilično dobra. Međutim, ovdje treba uzeti u obzir i izuzetno povećane koncentracije na nekim lokalitetima u Dalmaciji, za koje se na žalost nije mogao izračunati EF, tako da ovo treba uzeti sa rezervom.

### **Olovo (Pb)**

Na šest lokacija obogaćenje sedimenata olovom nije prisutno, dok je na 4 lokacije prisutno malo obogaćenje. Samo na jednoj postaji, u sedimentu Drave kod Donjeg Miholjca-Dravasabolca na sredini toka, prisutno je umjereno obogaćenje živom. Iz ovoga proizlazi da je i situacija s olovom u sedimentima hrvatskih rijeka prilično dobra.

## **5. PRIJEDLOG GRANIČNIH VRIJEDNOSTI ZA ODABRANE ŠTETNE TVARI (Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Zn i As) I NJEGOVA EVALUACIJA**

### **5.1. Određivanje prijedloga graničnih vrijednosti**

U Tablici 8 nalaze se osnovni statistički parametri izračunati za postaje Hrvatskih voda. Ova tablica poslužiti će kao jedan od elemenata za određivanje prijedloga graničnih vrijednosti. Pregled će biti prikazan po kemijskim elementima.

**Tablica 8. Osnovni statistički parametri izračunati za postaje Hrvatskih voda**

Metal (mgkg <sup>-1</sup> )	N (broj postaja)	Srednja vrijednost	Minimum	Maksimum	Stand. devijacija
Cd	31	0,33489	0,08000	1,0810	0,2403
Pb	30	21,20268	3,51000	51,6225	11,7966
Ni	20	62,26212	2,67500	204,0320	57,3469
Hg	20	1,60397	0,04400	23,3700	5,3033
Cu	20	23,13481	7,40000	56,7500	14,1324
Cr	20	85,87568	9,20000	501,5900	109,5726
Zn	20	60,72297	18,50000	191,0000	44,3233
As	20	8,83450	1,56000	23,0500	5,5198

U Tablici 9. Nalazi se pregled anomalija dobivenih tzv. „boxplot metodom“ (metodom „kutijastog dijagrama“). Oni se sastoje od četverokuta (box), koji okružuje mean, tj. aritmetičku sredinu, a bočni krakovi (Whiskers) su linije koje se nadovezuju na box i predstavljaju raspon koncentracija. Vrijednosti koje su daleko od srednje vrijednosti smatraju se anomalijama, a ovisno o njihovom intenzitetu dijele se na outliere i ekstreme. Pri tome su outliere povišene vrijednosti između 1,5 i 3  $\sigma$  (standardne devijacije), a ekstremi iznad 3  $\sigma$  (Statsoft, 2001).

**Tablica 9. Pregled anomalija (ekstremi i outlieri) dobivenih boxplot metodom**

Element	Ekstrem u postajama	Outlier u postajama
Cd	Orašnica, prije utoka u Krku	Neretva, Metković, lijeva obala Norin, Vid Zrmanja uzvodno od Obrovca
Pb	-	Drava, Donji Miholjac, desna obala
Ni	Sava, nizvodno od Županje	Dunav, Batina, granični profil Jadro, izvorište Česma, Obedišće
Hg	Neretva, Metković, Lijeva obala Jadro, izvorište	-
Cu	-	Neretva, Metković, lijeva obala
Cr	Dunav, Batina, granični profil	Česma, Obedišće Sava, nizvodno od Županje
Zn	-	Drava, Botovo-Ortilos
As	-	Drava, prije utoka u Dunav Drava, Botovo-Ortilos

## Kadmij (Cd)

Koncentracije kadmija na postajama definiranim od strane javne ustanove Hrvatskih voda, koje se nalaze na većem broju vodotoka razmještenih po svim krajevima Hrvatske, kreću se u rasponu od od 0,08 – 1,081 mg kg<sup>-1</sup>, sa srednjom vrijednosti od 0,335 mg kg<sup>-1</sup>. Gotovo identična srednja vrijednost (0,3189 mg kg<sup>-1</sup>) prisutna je u sedimentima Kupe. Konsenzusom dobivena TEC (threshold effect concentration – prag za toksične efekte) vrijednost, ispod koje se ne očekuje prisutnost štetnih efekata, za kadmij iznosi 0,99 mg kg<sup>-1</sup> (MacDonald i sur., 2000). Za ove podatke kaže se da su „konsenzusom dobiveni“, budući da su nastali računanjem geometrijske sredine za velik broj dostupnih studija i znanstvenih radova nastalih na čitavom području SAD-a. Geometrijska sredina je korištena iz razloga što bolje daje procjenu centralne tendencije nego srednja vrijednost ili medijan, jer ekstremi na nju imaju manji utjecaj. Istovremeno prag do kojeg nisu primijećeni toksični efekti prema zakonodavstvu pokrajine Ontario, Kanada, za kadmij iznosi 0,9 mg kg<sup>-1</sup>, dok je prag do kojeg nisu primijećeni toksični efekti a se primijenjuje u pokrajinama Ontario i British Columbia, Kanada iznosi 0,6 mg kg<sup>-1</sup> (Environment Canada, 2007). Budući da su koncentracije Cd u sedimentima na području čitave Republike Hrvatske (RH) vrlo niske, uz nekoliko izuzetaka na jugu (Neretva-Metković lijeva obala, Zrmanja uzvodno od Obrovca, Norin kod Vida i Orašnica prije utoka u Krku), predlažemo graničnu vrijednost u sedimentima rijeka za čitavo područje Republike Hrvatske od **0,6 mg kg<sup>-1</sup>**. U slučaju primjene preložene granične vrijednosti za kadmij, svega 4 od 31 postaje (12,9%) za koje javna ustanova Hrvatske vode ima podatke o koncentracijama Cd u sedimentima rijeka, ima srednju vrijednost Cd iznad granične vrijednosti. U poglavlju koje slijedi u Tablici 11 navedene dan je pregled koje se lokacije nalaze ispod, a koje iznad predloženih graničnih vrijednosti. Budući da je predložena granična vrijednost znatno niža od TEC vrijednosti, a i najniža od dostupnih kriterija u svijetu, može se smatrati da je optimalno postavljena kako bi se zaštitili sedimenti hrvatskih rijeka s obzirom na kadmij. Svakako treba uzeti u obzir da je većina hrvatskih rijeka izuzetno čisto u usporedbi sa svjetskim rijekama, a posebno onim u Europskoj uniji. Granične vrijednosti 4 postaje na kojima su granične vrijednosti iznad 0,6 mg kg<sup>-1</sup> u statističkom smislu predstavljaju anomalije određene boxplot metodom. Za te 4 lokacije možemo reći da su „crne točke“ i na njima svakako treba provoditi češće kontrole kako bi se zagađenje Cd svelo na prihvatljive vrijednosti.

## Olovo (Pb)

Koncentracije olova u sedimentima rijeka na postajama definiranim od strane javne ustanove Hrvatskih voda, kreću se u rasponu od 3,51 – 51,623 mg kg<sup>-1</sup>, sa srednjom vrijednosti od 21,2 mg kg<sup>-1</sup>. Gotovo identična srednja vrijednost (21,18 mg kg<sup>-1</sup>) prisutna je u sedimentima rijeka na području Istre, dok je u slivu Kupe prisutna nešto niža srednja vrijednost (16,28 mg kg<sup>-1</sup>). TEC vrijednost ispod koje se ne očekuju štetni efekti za organizme za olovo iznosi 35,8 mg kg<sup>-1</sup> (MacDonald i sur., 2000). Istovremeno prag do kojih nisu zabilježeni toksični efekti prema legislativi pokrajine British Columbia, Kanada, iznosi 31 mg kg<sup>-1</sup>, dok su značajni toksični efekti zabilježeni iznad koncentracija od 250 mg kg<sup>-1</sup>. Prema

američkoj agenciji EPA (Environmental Protection Agency – Agencija za zaštitu okoliša), nezagađenim se smatraju sedimenti koji sadrže koncentracije ispod  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  olova (Giouri i sur., 2010). Predlažemo graničnu vrijednost za sedimente rijeka za čitavo područje Republike Hrvatske uzme  **$31 \text{ mg kg}^{-1}$** , koja je nešto niža od TEC vrijednosti ( $35,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ispod koje se ne očekuju štetni efekti za organizme. U slučaju primjene ovog kriterija za olovo, 6 od 30 postaja (20%) za koje postoje podatci za Pb, imalo bi srednje koncentracije iznad predložene granične vrijednosti. Iako među ovim postajama samo jedna u statističkom smislu predstavlja anomaliju (v. Tablicu 9), važno je istaknuti da je preostalih 5 na antropogeno vrlo opterećenim rijekama Savi i Dravi (v. Tablicu 11). Te postaje su tzv. „crne točke“ s obzirom na zagađenje olovom, te na njima svakako treba provoditi češće praćenje koncentracija olova u sedimentima. Budući da je predložena granična vrijednost nešto niža od konsenzusom dobivene TEC vrijednosti, možemo reći da je optimalno postavljena kako bi se zaštitili sedimenti vrlo čistih hrvatskih rijeka s obzirom na olovo.

### **Nikal (Ni)**

Koncentracije nikla u sedimentima rijeka na postajama definiranim od strane javne ustanove Hrvatskih voda, kreću se u rasponu od  $2,68 - 204,03 \text{ mg kg}^{-1}$ , sa srednjom vrijednosti od  $62,26 \text{ mg kg}^{-1}$ . U slivu Kupe prisutna je znatno niža srednja vrijednost Ni ( $26,47 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok je u slivu Istre usijed geološkog sastava terena (fliš), prisutna nešto viša srednja vrijednost ( $85,58 \text{ mg kg}^{-1}$ ), iako bi se prema FOREGS karti (u Prilogu) za ovaj dio Republike Hrvatske trebale očekivati nešto niže koncentracije. TEC vrijednost ispod koje se ne očekuje prisutnost štetnih efekata, za nikal iznosi  $22,7 \text{ mg kg}^{-1}$  (MacDonald i sur., 2000). Istovremeno prema propisu pokrajine Ontario u Kanadi (Environment Canada, 2007) prag do kojih nisu primijećeni toksični efekti za Ni iznosi  $35 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok su toksični efekti prisutni kad su koncentracije Ni u sedimentima iznad  $75 \text{ mg kg}^{-1}$ . Prema američkoj agenciji EPA granica za nezagađene sedimente postavljena je na svega  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  (Giouri i sur., 2010). Primjena ovih kriterija bila bi nerealna za sedimente hrvatskih rijeka, budući da su na području Hrvatske koncentracije Ni u sedimentima rijeka dosta visoke, a to je dobrim dijelom prirodnog porijekla. Stoga je dodatno pretražena baza kriterija kvalitete sedimenta različitih zemalja, te je utvrđeno da pokrajina Quebec u Kanadi (Environment Canada, 2007) za nikal ima tzv. OEL kriterij (occasional effect level – prag za povremene efekte). OEL je koncentracija iznad koje se štetni učinci očekuju kod mnogih bentoskih vrsta. Za nikal OEL iznosi  $47 \text{ mg kg}^{-1}$  (Environment Canada, 2007). Ova vrijednost je dvostruko viša od TEC vrijednosti ispod koje se ne očekuju štetne efekte. Općenito, nije moguće preložiti niže granične vrijednosti koncentracija Ni u sedimentima rijeka RH od navedene, pa je zbog specifičnosti sedimenta hrvatskih rijeka za Ni predložena granična vrijednost nešto viša od TEC vrijednosti. Stoga predlažemo graničnu vrijednost za sedimente rijeka u RH od  **$47 \text{ mg kg}^{-1}$** , što je jednako OEL kriteriju pokrajine Quebec u Kanadi. U slučaju primjene ovog kriterija, 9 od 20 postaja (45%) za koje Hrvatske vode imaju podatke za Ni, imale bi srednje koncentracije iznad granične vrijednosti. Među ovim postajama nalaze se i 4 postaje (v. Tablicu 9) na kojima su zabilježene statistički anomalne vrijednosti boxplot metodom. Sve postaje na kojima su koncentracije Ni

iznad predložene granične vrijednosti nalaze se na „crnim točkama“ na vrlo zagađenim vodotocima, odnosno nizvodno od poznatih izvora antropogenog zagađenja. Svakako je potrebno posvetiti izuzetnu pažnju zagađenju niklom u sedimentima hrvatskih rijeka, te provoditi češće praćenje koncentracija Ni na što više postaja. Nakon 5 godina bilo bi potrebno izvršiti novu procjenu stanja i ukoliko bi se pokazao trend smanjenja koncentracija Ni posebno na „crnim točkama“, bilo bi poželjno granične vrijednosti korigirati na barem na  $35 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je u trenutnim okolnostima nerealno.

### **Živa (Hg)**

Koncentracije žive u sedimentima rijeka na postajama definiranim od strane javne ustanove Hrvatskih voda, kreću se u rasponu od  $0,044 - 23,37 \text{ mg kg}^{-1}$ , sa srednjom vrijednosti od  $1,604 \text{ mg kg}^{-1}$ . Znatno niža srednja vrijednost ( $0,0869 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prisutna je u slivu Kupe, dok su na području sliva Istre prisutna povišena koncentracija ( $2,495 \text{ mg kg}^{-1}$ ). To je vjerojatno većim dijelom uslijed geološke građe terena (fliš), ali moguće je da je dio Hg u Istri antropogenog porijekla, donesen oborinama iz industrijskih područja sjeverne Italije. TEC vrijednost ispod koje se ne očekuje prisutnost štetnih efekata za organizme, za živu iznosi  $0,18 \text{ mg kg}^{-1}$  (MacDonald i sur., 2000), a podjednako ( $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) iznosi i prag prema legislativi pokrajine British Columbia, Kanada. Međutim, prema legislativi za rijeku St. Lawrence, Kanada, prag je postavljen iznosi čak  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ . Istovremeno prema OEL kriteriju pokrajine Quebec u Kanadi prag za manje negativne efekte iznosi  $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$  (Environment Canada, 2007). Za živu se, kao i za nikal, upravo ovaj OEL kriterij pokrajine Quebec u Kanadi pokazao kao najprimjereniji za graničnu vrijednost koncentracija Hg u sedimentima rijekau RH. Stoga predlažemo graničnu vrijednost za Hg u sedimentima rijeka RH od  **$0,25 \text{ mg kg}^{-1}$** . U slučaju primjene ove granične koncentracije, 3 od 20 postaja (15% postaja), od kojih dvije u statističkom smislu predstavljaju anomaliju određenu boxplot metodom, imale bi srednje koncentracije iznad granične vrijednosti (v. Tablice 9 i 11). Predložena granična koncentracija nešto je viša od TEC vrijednosti i od najstrožeg propisa pokrajine British Columbia, Kanada, dok je znatno viša od praga za toksične efekte prema legislativi pokrajine Ontario, Kanada (Environment Canada, 2007). Ostalo bi samo nekoliko „crnih točaka“ (v. Tablice 9 i 11), na kojima bi svakako trebalo provoditi češće praćenje stanja s obzirom na koncentracije Hg u sedimentima.

### **Bakar (Cu)**

Koncentracije bakra u sedimentima rijeka na postajama definiranim od strane javne ustanove Hrvatskih voda, kreću se u rasponu od  $7,4 - 56,75 \text{ mg kg}^{-1}$ , sa srednjom vrijednosti od  $23,13 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nešto niža srednja vrijednost ( $16,21 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prisutna je u slivu Kupe, dok su na području Istre prisutne nešto više koncentracije ( $28,88 \text{ mg kg}^{-1}$ ). TEC vrijednost, ispod koje se ne očekuju t štetni efekti za bakar iznosi  $31,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . Prema američkoj agenciji EPA, granična vrijednost za nezagađene sedimente rijeka iznosi  $25 \text{ mg kg}^{-1}$  (Giouri i sur., 2010), dok je prema propisu za rijeku St. Lawrence, Kanada, malo viša i iznosi  $28 \text{ mg kg}^{-1}$ . Prema OEL kriteriju pokrajine Quebec u Kanadi prag za povremene negativne efekte iznosi  $63 \text{ mg kg}^{-1}$

(Environment Canada, 2007). Kada se svi ovi kriteriji i preporuke usporede s koncentracijama Cu u sedimentima hrvatskih rijeka, najprimjerenijom se pokazala vrijednost iz propisa za rijeku St. Lawrence u Kanadi. Stoga predlažemo graničnu vrijednost za Cu za sedimente rijeka u RH od **28 mg kg<sup>-1</sup>**. U slučaju primjene navedene granične koncentracije 5 od 20 postaja (25%), od kojih jedna statistički predstavlja anomaliju određenu boxplot metodom, imale bi srednje koncentracije iznad granične vrijednosti. Smatramo da je ovako određena granična vrijednost optimalno postavljena s obzirom zagađenja bakrom koje je prisutno u hrvatskim rijekama. predložena granična vrijednost koncentracije bakra u sedimentima nešto niža od TEC vrijednosti, ispod koje se ne očekuju štetni efekti za organizme. Predložena vrijednost je na razini strožih legislativa u svijetu. Istovremeno OEL kriterij pokrajine Quebec u Kanadi za bakar bio bi previsok u primjeni na sedimente rijeka RH. Koncentracije iznad predložene granične vrijednosti ostaju samo na poznatim „crnim točkama“ i na rijekama koje su pod velikim antropogenim pritiskom, poput Save i Drave (v. Tablice 9 i 11). Na tim rijekama trebalo bi provoditi što češće praćenje stanja s obzirom na bakar.

### **Krom (Cr)**

Koncentracije kroma u sedimentima rijeka na postajama definiranim od strane javne ustanove Hrvatskih voda, kreću se u rasponu od 9,2 – 501,59 mg kg<sup>-1</sup>, sa srednjom vrijednosti od 85,88 mg kg<sup>-1</sup>. Znatno niža srednja vrijednost (22,41 mg kg<sup>-1</sup>) prisutna je u slivu Kupe, te na području Istre (44,9 mg kg<sup>-1</sup>). TEC vrijednost za krom iznosi 43,4 mg kg<sup>-1</sup> (MacDonald i sur., 2000). Prema legislativi pokrajine British Columbia, Kanada, granična vrijednost za Cr iznosi 26 mg kg<sup>-1</sup>, dok prema istoj legislativi značajni toksični efekti nastupaju iznad koncentracija od 110 mg kg<sup>-1</sup>. OEL kriterij pokrajine Quebec u Kanadi, prema kojemu može samo povremeno doći do toksičnih efekata, za Cr iznosi 57 mg kg<sup>-1</sup> (Environment Canada, 2007). Koncentracije kroma su u sedimentima hrvatskih rijeka uglavnom vrlo visoke i postoji veći broj „crnih točaka“ s ekstremnim koncentracijama, a statistička evaluacija boxplot metodom odredila je tri anomalne lokacije (v. Tablice 9 i 11). Iz ovih razloga nerealno bi bilo kao prijedlog granične vrijednosti za krom u sedimentima rijeka RH primijeniti strože legislative, kao npr. onu British Columbie, Kanada. Najrealniji bi bio prijedlog da se primijeni OEL kriterij pokrajine Quebec u Kanadi, dakle **57 mg kg<sup>-1</sup>**. U slučaju primjene ovog kriterija 11 od 20 postaja (55% postaja) imale bi za Cr koncentracije iznad predložene granične vrijednosti. Vrlo je zabrinjavajuć podatak da uz tako postavljenu graničnu vrijednost što je relativno „blag“ kriterij, više od pola postaja u hrvatskim rijekama ima vrijednosti Cr iznad nje. Stoga je svakako potrebno posvetiti izuzetnu pažnju problemu zagađenju riječkih sedimenata kromom te intenzivno raditi na određivanju izvora zagađenja i intenzivnom praćenju stanja na što više postaja. Nakon nekoliko godina svakako bi bilo potrebno izvršiti novu detaljnu procjenu stanja i bilo bi poželjno težiti snižavanju granične vrijednosti barem prema TEC vrijednosti, što je nažalost u trenutnim okolnostima nerealno.

## Cink (Zn)

Koncentracije cinka u sedimentima rijeka na postajama definiranim od strane javne ustanove Hrvatskih voda kreću se u rasponu od 18,5 – 191 mg kg<sup>-1</sup>, sa srednjom vrijednosti od 60,72 mg kg<sup>-1</sup>. Nešto niže vrijednosti (53,37 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su u slivu Kupe, a nešto više (70,43 mg kg<sup>-1</sup>) prisutne su u sedimentima rijeka Istre. Konsenzusom dobivena TEC vrijednost za cink iznosi 121 mg kg<sup>-1</sup> (MacDonald i sur., 2000), dok prema američkoj agenciji EPA granična vrijednost za nezagađene sedimente iznosi 90 mg kg<sup>-1</sup> (Giouri i sur., 2010). Budući da su koncentracije Zn na području čitave RH u sedimentima rijeka relativno niske, uz nekoliko izuzetaka na rijekama Dravi i Savi, predlažemo granična vrijednost za cink u sedimentima rijeka za čitavo područje RH iznosi **90 mg kg<sup>-1</sup>**, dakle vrijednost koju za nezagađene sedimente preporučuje američka agencija EPA. U slučaju primjene ovog kriterija 5 od 20 postaja (25% postaja) za koje Hrvatske vode imaju podatke za koncentracije Zn u sedimentima imale bi vrijednosti iznad granične. Na 3 postaje od ovih 5 prekoračenje preporučene granične vrijednosti je minimalno, a od toga su dvije postaje u Istri (Raša-most Mutvica i Mirna-Kamenita vrata), gdje su koncentracije Zn prirodno nešto povećane uslijed geološke građe terena (fliš). Svega na dvije postaje na rijeci Dravi je povišenje znatno, a jedna od ove dvije postaje statistički predstavlja anomalnu vrijednost prema boxplot metodi. Iz navedenih razloga u sedimentima hrvatskih rijeka moguće postaviti relativno strog kriterij za cink, te je predložena granična vrijednost niža od TEC vrijednosti, te je među strožim kriterijima u svijetu.

## Arsen (As)

Koncentracije arsena u sedimentima rijeka na postajama definiranim od strane javne ustanove Hrvatskih voda kreću se u rasponu od 1,56 – 23,05 mg kg<sup>-1</sup>, sa srednjom vrijednosti od 8,83 mg kg<sup>-1</sup>. Nešto niže koncentracije prisutne su u slivu Kupe (5,04 mg kg<sup>-1</sup>) te na području Istre (6,54 mg kg<sup>-1</sup>). TEC vrijednost za arsen iznosi 9,79 mg kg<sup>-1</sup> (MacDonald i sur., 2000). Prema legislativi pokrajine Ontario, Kanada, granična vrijednost iznosi 6 mg kg<sup>-1</sup>, dok prema istoj legislativi kod 33 mg kg<sup>-1</sup> zabilježeni su toksični efekti. Prema propisu za rijeku St. Lawrence u Kanadi, prag za toksične efekte je na 17 mg kg<sup>-1</sup>. OEL kriterij pokrajine Quebec u Kanadi za As iznosi 7,6 mg kg<sup>-1</sup> (Environment Canada, 2007). Na području Republike Hrvatske, osobito njezinog sjeverozapadnog i istočnog dijela, povećane koncentracije arsena su prirodnog su porijekla. Kada bi se za graničnu vrijednost uzeo kriterij pokrajine Ontario većina postaja bi bila iznad ove vrijednosti, iako je riječ o prirodnim koncentracijama arsena prisutnog u stijenama tih područja. S druge strane, ukoliko bi se za kriterij uzeo propis za rijeku St. Lawrence, Kanada, tada bi kriteriji bili preblagi i preporučena granična vrijednost bi bila znatno iznad dobivene TEC vrijednosti. Stoga, uzimajući u obzir sve dostupne svjetske legislative i izračunate vrijednosti do kojih sedimenti nisu toksični s obzirom na As, a uvažavajući specifičnosti vezane uz hrvatske rijeke, predlažemo graničnu vrijednost za čitavo područje RH od **10 mg kg<sup>-1</sup>**. Ova vrijednost predstavlja na cijeli broj zaokruženu konsenzusom dobivenu TEC vrijednost, a također se nalazi negdje na sredini između najblažih i najstrožih dostupnih kriterija za nezagađene sedimente s obzirom na As. U slučaju primjene ovog

kriterija 5 od 20 postaja (25% postaja) na kojima Hrvatske vode imaju podatke za As u sedimentima imale bi koncentracije iznad granične vrijednosti, a od njih dvije postaje (obje na rijeci Dravi) predstavljaju statističke anomalije određene boxplot metodom. Predložena granična vrijednost je vrlo uravnotežena i optimalno odabrana, te može dati poticaj za zadržavanje dosta dobre situacije s obzirom na As u većem dijelu Hrvatske i poboljšanje na nekoliko lokacija s povećanim koncentracijama.

U Tablici 10 nalazi se zbirni pregled predloženih graničnih vrijednosti u sedimentu slatkih voda na području RH za 8 odabranih štetnih tvari (7 teških metala i 1 metaloid).

**Tablica 10. Predložene granične vrijednosti u sedimentu slatkih voda na području RH za odabrane štetne tvari (Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Zn i As)**

Element	Cd	Pb	Ni	Hg	Cu	Cr	Zn	As
mg kg <sup>-1</sup>	0,6	31	47	0,25	28	57	90	10

## 5.2. Evaluacija postaja Hrvatskih voda prema predloženim graničnim vrijednostima

U Tablici 11. nalazi se pregled srednjih vrijednosti koncentracija (u mg kg<sup>-1</sup>) odabranih opasnih tvari po postajama monitoringa Hrvatskih voda s pregledom da li se neka vrijednost nalazi ispod (zeleno) ili iznad (crveno) predloženih graničnih vrijednosti. Iz ove tablice evidentno je da je na većini postaja barem neki od mjerenih elemenata iznad predloženih graničnih vrijednosti. Međutim, na većini postaja je manji broj elemenata iznad graničnih vrijednosti, dok su samo nekoliko postaja uočene tzv. „crne točke“, na kojima je 5 ili 4 elementa u koncentracijama iznad graničnih vrijednosti. To su slijedeće lokacije:

- Sava, Jasenovac, uzvodno od utoka Une (Pb, Hg, Cu, Cr, Zn);
- Drava, Botovo-Ortilos (Pb, Cu, Cr, Zn, As);
- Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc, sredina (Pb, Cr, Zn, As);
- Norin, Vid (Cd, Ni, Cu, Cr).

Na ovim lokacijama, ali i na onima gdje je prisutna izrazita anomalija makar jednog elementa, trebalo bi svakako provoditi češće praćenje stanja sedimenata, a svakako broj postaja monitoringa treba postupno povećavati kako bi se u dogledno vrijeme dosegao preporučeni broj prema elaboratu „Uvođenje monitoringa riječnih sedimenata u Republici Hrvatskoj“ (Frančišković-Bilinski i sur., 2015). Također potrebno je provesti mjere kako bi se smanjila antropogena zagađenja i kako bi se koncentracije elemenata u sedimentu bile na razini ili ispod preporučenih graničnih vrijednosti.

Na Slici 1. nalaze se histogrami za svaki od 8 promatranih elemenata, a na histogramima je crvenom crtom označena predložena granična vrijednost (threshold value).



Tablica 11. Pregled koncentracija (u mg kg<sup>-1</sup>) srednjih vrijednosti odabranih opasnih tvari po postajama monitoringa Hrvatskih voda s pregledom da li se neka vrijednost nalazi ispod (zeleno) ili iznad (crveno) predloženih graničnih vrijednosti.

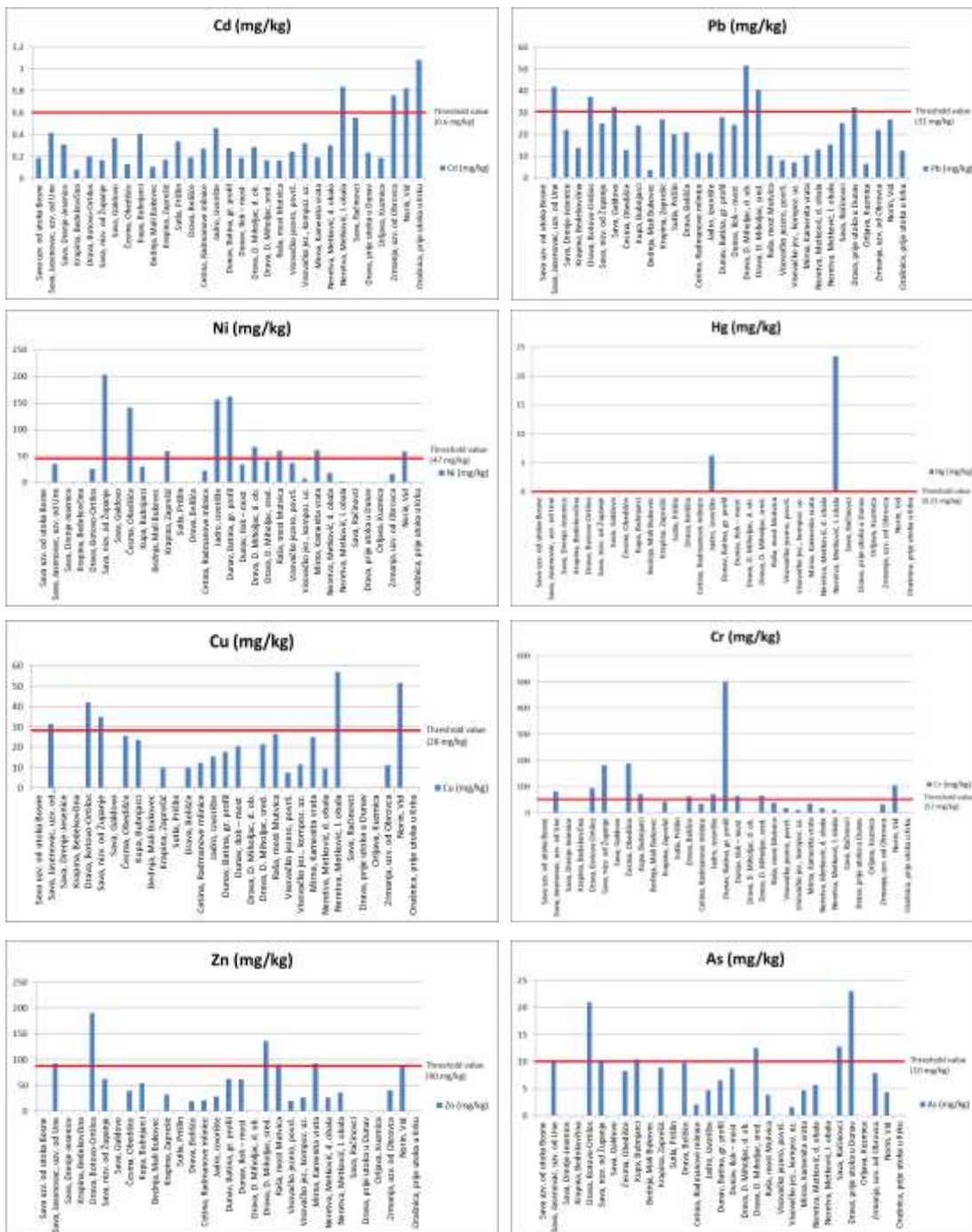
Postaja	Cd	Pb	Ni	Hg	Cu	Cr	Zn	As
10004, Sava uzvodno od utoka Bosne	0,186	-	-	-	-	-	-	-
10010, Sava, Jasenovac, uzvodno od utoka Une	0,4132	41,832	35,528	0,3098	31,19	81,16	92,9	9,87
10017, Sava, Drenje-Jesenice	0,307	21,92	-	-	-	-	-	-
17004, Krapina, Bedekovčina	0,08	13,74	-	-	-	-	-	-
29130, Drava, Botovo-Ortilos	0,1985	37,1375	25,8725	0,1682	41,97	92,75	191	21,01
10001, Sava, nizvodno od Županje	0,1676	24,994	204,032	0,2364	34,74	181,18	62	9,9
10012, Sava, Galdovo	0,37	32,57	-	-	-	-	-	-
15351, Česma, Obedišće	0,1273	12,8571	141,819	0,1081	25,37	188,45	39,4	8,31
16008, Kupa, Bubnjarci	0,405	24	30,61	0,181	23,46	70,67	54	10,45
21085, Bednja, Mali Bukovec	0,104	3,51	-	-	-	-	-	-
17001, Krapina, Zaprešić	0,1714	26,83	59,8386	0,1134	9,76	42,96	31,2	8,86
18003, Sutla, Prišlin	0,336	19,96	-	-	-	-	-	-
25005, Drava, Belišće	0,19	20,94	-	-	9,77	62,21	18,5	9,74
40111, Cetina, Radmanove mlinice	0,2709	11,3757	22,2286	0,0717	12,2329	34,3057	20,5271	2,1
40121, Jadro, izvorište	0,458	11,3989	156,674	6,2658	15,3	69,8278	27,9633	4,7
29010, Dunav, Batina, granični profil	0,2752	27,8938	162,503	0,2418	17,7	501,59	61,7	6,56
29020, Dunav, Ilok – most	0,1848	24,266	34,188	0,15	20,49	64,11	60,9	8,81
29111, Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc, d. ob.	0,2825	51,6225	67,39	0,1258	-	-	-	-
29111, Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc, sred.	0,165	40,5125	41,1512	0,106	21,48	65,1	136	12,49
31024, Raša, most Mutvica	0,1619	10,2722	60,6322	0,044	26,3522	37,4367	91,1444	3,86
40420, Visovačko jezero, Visovac, površina	0,2437	7,9983	37,348	0,0898	7,4	18,1633	19,9967	-
40420, Visovačko jezero, Visovac, kompoz. uzorak	0,323	7,05	7,63	0,073	11,5	10,18	25,9	1,56
31011, Mirna, Kamenita vrata	0,1886	10,25	61,2322	0,0866	25,0211	35,01	92,3778	4,66
40155, Neretva, Metković, desna obala	0,3	13,08	18,46	0,072	9,62	17,22	25,8	5,74
40155, Neretva, Metković, lijeva obala	0,835	15,25	2,675	23,37	56,75	9,2	35,25	-
10100, Sava, Račinovci	0,555	25,1	-	-	-	-	-	12,81
25055, Drava, prije utoka u Dunav	0,236	32,34	-	-	-	-	-	23,05
13007, Orljava, Kuzmica	0,186	6,27	-	-	-	-	-	-
40209, Zrmanja, uzvodno od Obrovca	0,756	21,92	16,48	0,093	11,1	31,33	40,3	7,88
40515, Norin, Vid	0,823	26,81	58,95	0,173	51,49	104,66	87,6	4,33
40430, Orašnica, prije utoka u Krku	1,081	12,38	-	-	-	-	-	-

LEGENDA:

	Ispod granične vrijednosti
	Iznad granične vrijednosti

- Nije analizirano, nema podataka

Slika 1. Histogrami za 8 odabranih opasnih tvari po postajama monitoringa Hrvatskih voda



### 5.3. Evaluacija predloženih graničnih vrijednosti na primjeru sliva Kupe

Javna ustanova Hrvatske vode je ciljano većinu svojih postaja odabrala na mjestima nizvodno od poznatih izvora zagađenja, te stoga prema u ovom elaboratu predloženim graničnim vrijednostima većina postaja Hrvatskih voda ima barem jedan, a mnoge i više elemenata čije su koncentracije iznad graničnih vrijednosti. Iz ovog razloga ovaj set podataka nije pogodan za provođenje evaluacije, kako predložene granične vrijednosti odgovaraju za stvarno stanje na vodotocima u Hrvatskoj. Zato će se ovdje predložene granične vrijednosti testirati na primjeru sliva rijeke Kupe (Frančišković-Bilinski, 2007), koji ima središnji položaj u Republici Hrvatskoj i za koji postoji najveći set geokemijskih podataka o sedimentima. Iz navedenog rada uzeti su podatci za 8 praćenih elemenata na 63 postaje, od kojih je 61 u samom slivu Kupe, dok se dvije nalaze na rijeci Savi, jedna uzvodno, a jedna nizvodno od utoka Kupe u Savu.

U Tablici 12. nalazi se set podataka iz navedenog znanstvenog rada, a podatci su obojani u dvije boje – zeleno su označene sve koncentracije elemenata koje su ispod predloženih graničnih vrijednosti, dok su crveno označene sve koncentracije elemenata koje su iznad predloženih graničnih vrijednosti. Brojevi postaja su preuzeti iz Frančišković-Bilinski (2007). 40 od 63 postaje (63,49%) nema nijednu koncentraciju iznad graničnih vrijednosti, tj. na njima su svi praćeni elementi u sedimentima ispod graničnih vrijednosti. Promatrano prema elementima situacija je slijedeća:

**Kadmij (Cd)** ima 4 od 63 postaje (6,35%) iznad granične vrijednosti.

**Olovo (Pb)** ima 6 od 63 postaje (9,52%) iznad granične vrijednosti.

**Nikal (Ni)** ima 4 od 63 postaje (6,35%) iznad granične vrijednosti.

**Živa (Hg)** ima 1 od 63 postaje (1,59%) iznad granične vrijednosti.

**Bakar (Cu)** ima 9 od 63 postaje (14,29%) iznad granične vrijednosti.

**Krom (Cr)** ima 1 od 63 postaje (1,59%) iznad granične vrijednosti.

**Cink (Zn)** ima 8 od 63 postaje (12,70%) iznad granične vrijednosti.

**Arsen (As)** ima 3 od 63 postaje (4,76%) iznad granične vrijednosti.

Gotovo sve postaje koje imaju koncentracije nekog od elemenata iznad granične vrijednosti nalaze se na mjestima gdje su poznati izvori zagađenja U slivu Kupe, koji je većim dijelom čisto slivno područje, prisutan je mali postotak postaja s koncentracijama pojedinog elementa u sedimentima iznad granične vrijednosti. Stoga možemo zaključiti da su granične vrijednosti koje bi se primjenjivale za čitavo područje Republike Hrvatske dobro procijenjene, tj. da daju realnu sliku o stanju zagađenja sedimenta hrvatskih rijeka.

Tablica 12. Evaluacija koncentracija metala u tragovima i metaloida arsena u sedimentima sliva rijeke Kupe (Frančišković-Bilinski, 2007) prema graničnim vrijednostima predloženim ovim elaboratom (v. Tablicu 10).

Postaja	Cd	Pb	Ni	Hg	Cu	Cr	Zn	As
1	0,8	16,7	19,2	0,141	14,2	22,3	58,9	3,7
2	0,3	33,5	25,2	0,104	14,7	20,0	58,6	4,8
3	0,5	21,5	36,2	0,105	20,4	41,4	102	6,4
4	0,3	20,1	38,7	0,101	21,4	26,4	65,3	4,0
5	-0,4	11,9	23,6	0,022	14,1	18,3	47,3	-0,4
6	0,3	9,64	17,8	0,084	8,49	13,5	35,8	0,5
6L	0,5	7,05	13,1	0,029	4,24	8,0	22,0	3,0
7	0,4	13,6	23,6	0,056	12,3	19,7	45,0	2,7
8	0,6	23,3	36,6	0,093	18,0	32,5	69,4	5,7
9	0,3	16,3	26,6	0,130	17,6	21,7	67,9	3,2
10	0,3	4,99	13,4	0,026	5,89	7,2	14,8	6,2
11	0,5	23,8	57,4	0,134	31,2	35,5	59,5	8,8
12	0,4	13,4	42,4	0,088	19,3	28,7	92,6	7,2
13	0,6	17,3	38,1	0,044	14,0	23,9	45,7	11,6
13K	-1,0	37,7	29,4	0,023	32,9	62,8	96,2	-1,0
14	0,3	8,61	23,2	0,038	8,30	14,0	27,2	4,2
14R	0,4	51,5	25,3	0,120	17,6	23,3	134	9,4
14BR	0,3	32,4	19,6	0,104	13,9	22,7	74,1	2,7
15	0,6	14,9	23,3	0,042	11,4	16,3	32,7	6,1
16	0,3	11,5	34,9	0,060	14,6	26,0	42,4	3,4
17	0,3	17,9	105	0,097	25,7	55,7	74,9	4,2
18	0,4	7,55	25,1	0,026	10,1	15,8	26,3	4,3
19	0,3	9,16	16,6	0,025	6,89	11,0	25,0	8,1
19KO	0,2	9,16	10,3	0,015	4,65	2,5	11,8	6,1
20	1,2	18,7	25,8	0,060	16,2	23,1	54,2	5,5
21	0,6	24,5	14,4	0,099	19,9	15,6	42,9	5,2
22	0,4	32,0	43,8	0,109	37,5	35,0	116	4,9
23	0,3	18,6	47,6	0,058	29,9	40,5	77,2	5,4
24	-0,5	15,3	39,8	0,021	50,0	44,1	72,5	1,0
25	0,2	22,9	34,3	0,089	14,4	32,9	44,0	1,0
26	0,4	13,5	78,7	0,132	23,4	48,6	58,0	4,2
27	0,1	12,3	20,5	0,083	8,91	20,7	38,1	6,2
28	0,4	18,6	24,1	0,164	14,6	36,6	71,8	3,3
29	0,3	14,5	22,7	0,112	11,1	28,4	57,6	4,0
30	0,7	20,5	30,3	0,143	23,7	28,4	89,1	4,8
31	0,3	15,5	21,7	0,067	17,6	21,1	50,6	4,8
32	0,3	15,0	21,9	0,162	30,7	20,7	67,1	2,7
33	0,3	16,6	29,3	0,108	19,0	23,1	50,5	6,6
34	0,2	18,1	31,0	0,086	21,0	24,0	47,1	5,2

35	0,2	15,3	22,2	0,089	12,3	21,2	46,4	6,1
36	0,2	17,0	33,5	0,127	28,3	32,4	90,9	4,8
37	0,3	19,1	37,9	0,013	16,7	29,9	45,1	1,5
38	0,2	8,43	16,3	0,061	7,49	17,0	33,3	1,8
39	0,3	15,7	29,4	0,098	20,2	27,5	59,7	6,9
40	0,4	10,4	36,1	0,045	22,0	25,5	49,3	4,5
41	0,2	9,07	20,9	0,067	8,88	19,3	42,2	2,0
42	-1,6	22,0	23,4	0,017	23,1	27,2	116	1,9
43	0,8	65,1	37,7	0,697	54,5	52,0	229	6,1
44	0,4	17,6	36,6	0,145	14,6	29,5	57,6	13,0
45	0,3	14,2	32,9	0,059	12,4	27,8	50,5	6,0
46	0,5	19,0	21,4	0,041	13,2	16,8	46,2	3,8
47	0,4	19,9	28,7	0,086	18,3	22,4	68,8	5,4
48	0,4	25,3	30,0	0,152	32,0	21,7	79,2	6,6
49	0,2	13,1	19,1	0,075	11,9	13,4	51,4	4,8
50	0,2	17,6	29,5	0,130	21,4	20,9	73,0	8,6
51	-0,7	24,5	30,7	0,020	25,0	29,1	71,7	9,5
52	0,3	20,6	31,3	0,154	23,1	22,6	70,9	8,0
53	0,4	16,5	29,9	0,073	18,1	21,0	60,7	7,9
54	0,3	20,3	32,1	0,171	24,9	22,3	76,3	9,9
55	0,3	6,68	20,3	0,128	8,31	10,3	19,8	6,8
56	0,2	20,3	39,9	0,206	28,0	32,9	85,1	12,6
57	0,3	5,49	15,7	0,014	6,17	6,6	15,8	6,2
58	0,2	5,48	14,1	0,023	5,19	11,5	15,9	1,5

**LEGENDA:**

	Ispod granične vrijednosti
	Iznad granične vrijednosti

## 6. ZAKLJUČNE NAPOMENE I PREPORUKE

Mjerilo kvalitete riječnih sedimenata proizlazi iz analitičkih mjerenja, testova toksičnosti i rezultata monitoringa, preporuka je da se određivanje graničnih vrijednosti opasnih tvari temelji na kombinaciji navedenih mjerenja i evaluaciji rezultata monitoringa sedimenata rijeka u Republici Hrvatskoj. Obično se definiraju dva kriterija, pozadinska vrijednost (background assessment concentration ili BAC) koja definira granicu između prirodnih koncentracija i koncentracija koje su posljedica antropogenog utjecaja i na temelju koje se za pojedini sustav može reći da li je onečišćen antropogenim utjecajem ili nije. Zagađenje koji ima za posljedicu štetne učinke na vodene organizme, ocjenjuje se na osnovu definiranih ekotoksikoloških kriterija (TEC –threshold effect concentrations and PEC - probable effect concentrations) koji su definirani na osnovu ekotoksikoloških istraživanja za pojedina zagađivala. Ekotoksikološki kriteriji za pojedina zagađivala su jedinstveni i definiraju

se za određene vodene organizme, međutim pozadinske vrijednosti za pojedina zagađivala moraju se definirati za svaki pojedini vodeni sustav jer ovise o njegovim karakteristikama. To je posebno važno za sediment kod kojega geološke karakteristike bazena i određuju sastav i posljedično prirodne koncentracije metala.

Predložene granične vrijednosti dobro su polazište za mogući prijedlog prema uvođenju kriterija kvalitete sedimenata u legislativu Republike Hrvatske. Međutim, bilo bi poželjno tijekom idućih 5 godina pratiti trendove vrijednosti koncentracija elemenata u sedimentima hrvatskih rijeka na svim dosad praćenim postajama koje ne udovoljavaju ovim kriterijima. S vremenom bi se trebala proširiti mreža postaja na temelju znanstvenih geokemijskih podataka. Tada bi bilo poželjno provesti još jednu detaljnu evaluaciju, te neke od predloženih graničnih vrijednosti korigirati.

## 7. LITERATURA

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.

Birth, G. (2003): A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. *Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy*, Australia.

Bish, D.L., Post, J.E., editors. (1989): *Modern Powder Diffraction*. Reviews in Mineralogy, v. 20. Mineralogical Society of America.

Boldrin, A., Juračić, M., Menagazzo, V., Rabitti, S., Rampazzo, G. (1992): Sedimentation of riverborne material in a shallow shelf sea: Adige River, Adriatic Sea. *Marine Geology* 103, 473-485.

Bølviken, B., Demetriades, A., Hindel, R., Locutura, J., O'Connor, P., Ottesen, R.T., Plant, J., Ridgeway, J., Salminen, R., Salpeteur, I., Schermann, O. & Volden, T. (eds.), 1990. *Geochemical Mapping of Western Europe towards the Year 2000*. Project proposal. NGU Report 90-106, 12 pp. and 9 app.

Broekaert, J.A.C. (1998): *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Cullity, B.D. (1978): *Elements of X-ray diffraction*. 2nd ed. Addison-Wesley, Reading, Mass.

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.

Environment Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. (2007) Criteria for the Assessment of Sediment Quality in Quebec and Application Frameworks: Prevention, Dredging and Remediation. 39 pages.

Fitton, G. (1997): X-Ray fluorescence spectrometry, in Gill, R. (ed.), Modern Analytical Geochemistry: An Introduction to Quantitative Chemical Analysis for Earth, Environmental and Material Scientists: Addison Wesley Longman, UK.

Frančičković-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.

Frančičković-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.

Frančičković-Bilinski, S., Ereš, Z. i Bilinski, H. (2015a): Uvođenje monitoringa riječnih sedimenata u Hrvatskoj. Institut „Ruđer Bošković“, Zagreb, 107 pp.

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

Giouri A., Christophoridis C., Melfos V., Vavelidis M. (2010): Assessment of heavy metals concentrations in sediments of Bogdanas River at the Assiros-Lagadas area, Northern Greece. Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki - Proceedings of the XIX CBGA Congress, Thessaloniki, Greece, Special volume 100, 63-69.

Hatch, W.R., Ott, W.L. (1968): Anal. Chem., 40, 2085.

Klug, H.P., Alexander, L.E. (1974): X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2nd ed. Wiley, New York.

MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G. i Berger, T.A. (2000): Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 39, 20-31.

Mlakar, M., Cuculić, V., Fiket, Ž., Furdek, M. i Mikac, N. (2015): Prijedlog graničnih vrijednosti opasnih tvari u sedimentu i bioti u prijelaznim i priobalnim vodama. Institut „Ruđer Bošković“, Zagreb, 101 pp.

Moore, D.M., Reynolds, Jr., R.C. (1997): X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd Ed. Oxford University Press, New York.

Philips (2001): Analytical B.V. High Score ver. 1.0. Almelo.

Plant J.A., Klaver G., Locutura J., Salminen R., Vrana K., Fordyce F.M. (1996): Forum of European Geological Surveys (FOREGS) Geochemistry Task Group 1994-1996 Report. British Geological Survey (BGS) Technical Report WP/95/14. 52 pp.

Potts, P.J. (1987): A Handbook of Silicate Rock Analysis: Chapman and Hall.

Poluektov, N.S., Vikun, R.A., Zelyukova, Y.V. (1963): Zh. Anal. Khim. 18, 33.

Powder Diffraction File (1997): International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, USA.

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.

Rollinson, H. (1993): Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation: John Wiley, NY.

Salminen, R., Tarvainen, T., Demetriades, A., Duris, M., Fordyce, F. M., Gregorauskiene, V., Kahelin, H., Kivisilla, J., Klaver, G., Klein, P., Larson, J. O., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mjartanova, H., Mouvet, C., O'Connor, P., Odor, L., Ottonello, G., Paukola, T., Plant, J. A., Reimann, C., Schermann, O., Siewers, U., Steenfelt, A., Van der Sluys, J., Vivo, B. de, & Williams, L. (1998): FOREGS geochemical mapping field manual. Geological Survey of Finland, Guide 47, 36 pp.

SMSP i FALCONBRIDGE NC SAS (2005): Koniambo project, Environmental and Social Impact Assessment, Chapter 4 Mine, 4.2-7 Quality criteria for freshwater sediment.

Stat Soft, Inc. Statistica., 2001. (data analysis software system), ver. 7.  
<http://www.statsoft.com>

Wolf, R.E. (2005): Research Chemist, USGS/Central Region/Crustal Imaging & Characterization Team, March 2005.

Seeger, R. (1976): At. Absorption Newslett., 15, 45.

Skoog, D. (2007): Principles of Instrumental Analysis (6th ed.). Canada: Thomson Brooks/Cole. ISBN 0-495-01201-7.

Stux, R., Rothery, E. (1971): "A Simple Procedure for Determining Mercury at ppb Levels", Technical Topics, Varian Techtron, January (1971).

URL 1: <https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>

URL 2: <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/article.php?id=3>



URL 3: Geochemical atlas of Europe, FOREGS 2005, <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>

URL 4: Introduction chapter from Geochemical atlas of Europe, FOREGS 2005, <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/article.php?id=7>

URL 5: <http://tris.com.hr/2014/08/zagadenje-krke-i-orasnice-inspekcije-utvrdile-da-pogoni-div-tvik-a-rade-bez-dozvola/>

US EPA (1979): Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4-79-020.

Walsh, A. (1955): The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, Spectrochim. Acta 7, 108–117.

Welz, B., Sperling, M. (1999): Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, ISBN 3-527-28571-7.

# PRILOG

**Karte raspodjele koncentracija 8 odabranih opasnih tvari (Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Zn i As) u riječnim sedimentima na području Republike Hrvatske izrađene na bazi FOREGS Geokemijskog atlasa Europe (URL 3). Podatci za Cd i Hg dobiveni su potpunim razaranjem uzoraka, dok su za ostale elemente rađeni otapanjem u zlatotopci (aqua regia).**

