

INSTITUT RUĐER BOŠKOVIĆ – ZAVOD ZA ISTRAŽIVANJE MORA I OKOLIŠA
Zagreb, Hrvatska

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET - BIOLOŠKI ODSJEK
Zagreb, Hrvatska

NACIONALNI LABORATORIJ ZA ZDRAVJE, OKOLJE IN HRANO
Maribor, Slovenija

**IDENTIFIKACIJA OPASNIH TVARI U BIOTI I SEDIMENTU TE PRAĆENJE
NJIHOVIH KONCENTRACIJA U JEDNOGODIŠNJEM RAZDOBLJU NA TREND
POSTAJAMA POVRŠINSKIH KOPNENIH VODA**

IZVJEŠTAJ



Zagreb, siječanj 2021.

Zajednica izvršitelja:

INSTITUT RUĐER BOŠKOVIĆ, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska (vodeći član)

**PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET- BIOLOŠKI ODSJEK,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska**

**NACIONALNI LABORATORIJ ZA ZDRAVJE, OKOLJE IN HRANO, Prvomajska
ulica 1, 2000 Maribor, Slovenija**

**IDENTIFIKACIJA OPASNIH TVARI U BIOTI I SEDIMENTU TE PRAĆENJE
NJIHOVIH KONCENTRACIJA U JEDNOGODIŠNJEM RAZDOBLJU NA TREND
POSTAJAMA POVRŠINSKIH KOPNENIH VODA**

IZVJEŠTAJ

koordinatorica studije:



dr. sc. Senka Terzić



Za Zajednicu izvršitelja

Ravnatelj Instituta Ruđer Bošković:



dr. sc. David Matthew Smith

Zagreb, siječanj 2021.

Suradnici na studiji

Ime i prezime	Institucija
<p>dr. sc. Marijan Ahel Niko Bačić, dipl. ing. kemije dr. sc. Irena Ciglonečki Jušić dr. sc. Vlado Cuculić dr. sc. Jelena Dautović dr. sc. Zrinka Dragun dr. sc. Marijana Erk dr. sc. Vlatka Filipović Marijić dr. sc. Martina Furdek-Turk dr. sc. Maja Ivanić dr. sc. Dušica Ivanković dr. sc. Nesrete Krasnići dr. sc. Mavro Lučić Tatjana Mijošek, mag. biol. exp. dr. sc. Iva Mikac dr. sc. Nevenka Mikac Nenad Muhin, viši tehničar Zuzana Redžović, mag. biol. exp. mag. Niki Simonović, mag. ing. techn. aliment. Petar Ujčić, mag. geol. dr. sc. Neda Vdović</p>	<p>Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša</p>
<p>doc. dr. sc. Ivana Buj izv. prof. dr. sc. Marko Čaleta Sven Horvatić, mag. biol. exp. Roman Karlović, mag. biol. exp. izv. prof. dr. sc. Jasna Lajtner doc. dr. sc. Zoran Marčić izv. prof. dr. sc. Perica Mustafić Siniša Vajdić prof. dr. sc. Davor Zanella</p>	<p>Biološki odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu</p>
<p>Mojca Baskar, univ.dipl.inž.kem.tehnol. dr. sc. Boštjan Križanec Eva Lipičar, univ.dipl.kem. Matej Stegu, univ.dipl.inž.kem.inž.</p>	<p>Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje i hrano, Maribor, Slovenija</p>

Autori izvještaja:

dr. sc. Marijan Ahel

dr. sc. Irena Ciglenečki Jušić

dr. sc. Vlado Cuculić

dr. sc. Vlatka Filipović Marijić

dr. sc. Nevenka Mikac

izv. prof. dr. sc. Perica Mustafić

dr. sc. Senka Terzić

dr. sc. Neda Vdović

SADRŽAJ

POJMOVNIK STRUČNIH IZRAZA I KRATICA	V
1. UVOD	1
<i>1.1. Uvodne napomene</i>	1
<i>1.2. Pregledni plan provedbe monitoringa s opisom mreže postaja</i>	2
2. UZORKOVANJE	5
<i>2.2. Prikupljanje uzoraka biote</i>	5
<i>2.2.1. Prikupljanje uzoraka riba</i>	5
<i>2.2.2. Prikupljanje uzoraka mekušaca</i>	8
<i>2.3. Prikupljanje uzoraka sedimenta</i>	9
<i>2.3.1. Opis lokacija za prikupljanje uzoraka sedimenta i tehnike uzorkovanja</i>	9
3. PRIPREMA UZORAKA	15
<i>3.1 Priprema uzoraka biote za analize prioritetnih tvari</i>	15
<i>3.1.1. Priprema uzoraka riba za analize prioritetnih tvari</i>	15
<i>3.1.2. Postupci pripreme uzoraka mekušaca za analize prioritetnih tvari</i>	21
<i>3.2. Priprema uzoraka sedimenta za analize prioritetnih tvari</i>	27
4. ANALITIČKI POSTUPCI ZA ANALIZU BIOTE I SEDIMENATA	29
<i>4.1. Prioritetne tvari u bioti</i>	29
<i>4.1.1. Određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) u bioti</i>	29
<i>4.1.2. Određivanje kloriranih pesticida heksaklorbenzena, heptaklora i heptaklorepoksida u bioti</i>	30

4.1.3. Određivanje polibromiranih difeniletera (PBDE) u bioti	31
4.1.4. Određivanje heksaklorbutadiena (HCBD) i heksabromciklododekana (HBCD) u bioti	31
4.1.5. Određivanje perfluoroktansulfonske kiseline (PFOS) u bioti	32
4.1.6. Određivanje dikofola u bioti	33
4.1.7. Određivanje sadržaja HgT u bioti	33
4.1.8. Određivanje dioksina i njima srodnih spojeva u bioti	34
<i>4.2. Prioritetne i onečišćujuće tvari u sedimentu</i>	36
4.2.1. Određivanje sadržaja toksičnih metala (Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Zn, As) u sedimentu	37
4.2.2. Određivanje sadržaja ukupne žive (HgT) u sedimentu	38
4.2.3. Određivanje tributilkositra (TBT) u sedimentu	38
4.2.4. Određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika (antracen, fluoranten, benzo(a)piren) i polikloriranih bifenila (PCB) u sedimentu	39
4.2.5. Određivanje organoklorovih pesticida (heksaklorbenzen, heptaklor, heptaklor epoksid, heksaklorcikloheksan) i njima srodnih spojeva (pentaklorbenzen, heksaklorbutadien)	40
4.2.6. Određivanje polibromiranih difeniletera (PBDE) u sedimentu	40
4.2.7. Određivanje heksabromciklododekana (HBCD) u sedimentu	41
4.2.8. Određivanje dikofola u sedimentu	41
4.2.9. Određivanje perfluorktansulfonske kiseline (PFOS) u sedimentu	42
4.2.10. Određivanje di(2-etilheksil)ftalata (DEHP) u sedimentu	42

4.2.11. Određivanje kvinoksifena u sedimentu	42
4.2.12. Određivanje dioksina i njima srodnih spojeva i klorialkana u sedimentu	43
4.3. <i>Analitički postupci za određivanje pratećih pokazatelja u bioti i sedimentu</i>	46
4.3.1. Određivanje ukupnih lipida u tkivu riba i mekušaca	46
4.3.2. Određivanje granulometrijskog sastava sedimenta	46
4.3.3. Određivanje aluminija i fosfora u sedimentu	46
4.3.4. Određivanje ukupnog dušika	47
4.3.5. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC)	47
5. REZULTATI	48
5.1. <i>Uvodne napomene</i>	48
5.2. <i>Prioritetne tvari u bioti površinskih kopnenih voda RH</i>	48
5.2.1. Ukupna živa	52
5.2.2. Prioritetne organske tvari	53
5.2.2.1 Ukupni lipidi	53
5.2.2.2. Organoklorovi insekticidi i njima srodni spojevi	54
5.2.2.3. Bromirani usporivači gorenja	57
5.2.2.4. Polifluorirani spojevi	60
5.2.2.5. Policiklički aromatski ugljikovodici	61
5.2.2.6 Dioksini i njima srodni spojevi	63
5.2.3. Opaske o čimbenicima koji utječu na rezultate monitoringa biote	64
5.3. <i>Prioritetne i onečišćujuće tvari u sedimentima površinskih kopnenih voda RH</i>	68
5.3.1. Karakterizacija sedimenata	72

5.3.1.1. Granulometrijska analiza sedimenta	74
5.3.1.2. Raspodjela aluminija (Al) u sedimentu	74
5.3.1.3. Raspodjela ukupnog dušika i fosfora u sedimentu	75
5.3.1.4. Raspodjela ukupnog organskog ugljika (TOC) u sedimentu	77
5.3.2. Prioritetne i onečišćujuće anorganske tvari u sedimentu	78
5.3.2.1. Ukupna živa u sedimentu	82
5.3.2.2. Raspodjela onečišćujućih toksičnih metala (Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Pb, As) u sedimentu	82
5.3.2.3. Tributilkositar (TBT) u sedimentu	87
5.3.3. Prioritetne organske tvari u sedimentu	88
5.3.3.1. Organoklorovi insekticidi i njima srodni spojevi	96
5.3.3.2. Polibromirani usporivači gorenja	100
5.3.3.3. Perfluoroktansulfonska kiselina (PFOS)	103
5.3.3.4. Policiklički aromatski ugljikovodici	103
5.3.3.5. Dioksini i njima srodni spojevi	105
5.3.3.6. Ostali pokazatelji organskog zagađenja koji nisu uključeni u monitoring biote	107
5.3.4. Utjecaj značajki sedimenta na stupanj onečišćenja sedimenta prioritetnim tvarima	110
5.4. Ocjena kemijskog stanja	114
6. ZAKLJUČCI I PREPORUKE	117
7. LITERATURA	119
8. PRILOZI	121

POJMOVNIK STRUČNIH IZRAZA I KRATICA

Antracen - ANT

ASE – uređaj za ubrzanu visokotlačnu ekstrakciju (engl. Accelerated Solvent Extraction)

BaP – benzo(a)piren

CV-AAS – atomska apsorpcijska spektrometrija hladnih para (engl. cold vapour atomic absorption spectrometry)

ECD – detektor zahvata elektrona

Flu – fluoranten

GC-MS – vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa

H₂SO₄ – sumporna kiselina

HBCD – heksabromciklododekan

HpC – heptaklor

HCB – heksaklorbenzen

HCBD – heksaklorbutadien

HClO₄ – perklorna kiselina

Hg – živa

HNO₃ – dušična kiselina

HpCE– heptaklorepoxid

HRGC/HRMS – vezani sustav plinske kromatografije visoke razlučivosti i spektrometrije masa visoke razlučivosti

LC-MS/MS – vezani sustav tekućinska kromatografija - tandemna spektrometrija masa

MeHg – metil-živa

m.t. – mokra težina

PAH – poliaromatki ugljikovodici

PBDE – polibromirani difenil-eteri

PCB – poliklorirani bifenili

PCDF – poliklorirani dibenzofurani

PFOA – perfluoroktanska kiselina

PFOS – perfluorooktansulfonska kiselina

SKVO – standard kakvoće okoliša

SnCl₂ – kositrov(II) klorid

s.t. – suha težina

TE – toksični ekvivalent

TL – trofički nivo (engl. trophical level)

ϵ -HCH – heksaklorcikloheksan

1. UVOD

1.1. Uvodne napomene

Okvirna direktiva o vodama (EZ, 2000; u daljnjem tekstu: ODV) temeljni je propis Europske unije (u daljnjem tekstu: EU) koji je donesen kako bi se osiguralo dobro ekološko i kemijsko stanje površinskih i podzemnih vodnih tijela diljem EU. Kao kriterij za ocjenu kemijskog stanja, pri tom se uzimaju koncentracije odabranih štetnih tvari koje se nazivaju prioritetnim tvarima, za koje je prethodnim studijama utvrđeno da predstavljaju značajan rizik za vodni okoliš na razini EU. Za zadovoljavanje kriterija dobrog kemijskog stanja, izmjerene razine prioritetnih tvari u prirodnim vodama i vodenim organizmima ne smiju premašiti propisane razine koje se nazivaju standardima kakvoće vodnog okoliša (u daljnjem tekstu: SKVO). SKVO su definirani za svaku pojedinu prioritetnu tvar, a propisuju se za dva tipa matrice: vodeni stupac i vodene organizme (biotu).

SKVO za biotu doneseni su s ciljem zaštite slatkovodnih i morskih ekosustava od neželjenih učinaka koje štetne tvari mogu imati na vodene organizme, a posredno i na čovjeka putem prehrane vodenim organizmima. U skladu s ODV Europske unije, 2000/60/EZ, Direktivom 2008/105/EZ o standardima kakvoće okoliša i Direktivom 2013/39/EU o izmjeni direktiva 2000/60/EZ i 2008/105/EZ u odnosu na prioritetne tvari u području vodne politike, propisani su SKVO kojima se, između ostalog, definiraju i maksimalno dopuštene koncentracijske razine 11 prioritetnih tvari u bioti, uključujući: živu (Hg), organoklorove pesticide (heksaklorbenzen - HCB, heptaklor - HpC i heptaklorepoksid - HpCE i dikofol), industrijsko otapalo (heksaklorbutadien - HCBd), policikličke aromatske ugljikovodike (PAH: fluoranten - Flu i benzo(a)piren - BaP), polibromirane usporivače gorenja (bromirane difeniletere - PBDE i heksabromociklododekan - HBCD), perfluoroktansulfonsku kiselinu (PFOS) i njezine derivate te dioksine i njima srodne spojeve. Propisani SKVO odnose se na koncentracije prioritetnih tvari u ribama, osim u slučaju poliaromatskih ugljikovodika za koje se SKVO odnose na beskralježnjake (rakove i mekušce).

Za procjenu kemijskog stanja sedimenata ne postoji jedinstveni propis EU kojim bi na analogan način bile definirane maksimalno dopuštene koncentracijske razine prioritetnih tvari, već se u tu svrhu upotrebljavaju nacionalni propisi i dostupna znanstvena literatura. Međutim, uzimajući u obzir da sedimenti predstavljaju odjeljak vodenog okoliša u kojem dolazi do akumulacije brojnih prioritetnih tvari, oni predstavljaju značajan izvor informacija o rasprostranjenosti pojedinih kritičnih zagađivala u promatranim vodenim sustavima te su pogodan medij za promatranje vremenskih trendova. Osim toga, prijenos prioritetnih zagađivala iz sedimenta u vodene organizme ili re-suspenzijom u vodeni stupac vrlo su relevantni mehanizmi za razumijevanje sudbine i mogućih štetnih učinaka prioritetnih kemijskih tvari u okolišu. Stoga, istovremeno praćenje kemijskih pokazatelja u slatkovodnoj bioti i sedimentima na istim lokacijama daje dodatnu kvalitetu za pouzdanije i potpunije sagledavanje kemijskog stanja.

Tijekom 2017. godine proveden je istraživački monitoring površinskih kopnenih voda u Republici Hrvatskoj (IRB, 2018; Rezultati provedbe preliminarnog monitoring prioritetnih

tvori u bioti površinskih kopnenih voda) koji je obuhvatio određivanje svih 11 propisanih pokazatelja u uzorcima riba prikupljenih na 18 odabranih lokacija te školjkaša i rakušaca na 6 odnosno 7 lokacija. Temeljem ove pilot studije stečena su važna saznanja o ključnim problemima za uspostavu sustavnog monitoringa biote, kao što su dostupnost i prikladnost vrsta riba, rakova i mekušaca kao monitoring-organizama i pribavljanje potrebne količine biološkog materijala za sveobuhvatnu analizu. Detektirani su ključni ograničavajući čimbenici u praktičnoj provedbi monitoringa kao što su nedovoljna dostupnost prethodno odabranih vrsta organizama, poteškoće s učinkovitom pripravom dovoljne količine uzorka za sitnije vrste organizama (rakušci) te ograničenja postojećih analitičkih postupka u zadovoljavanju strogih kriterija SKVO za pojedine pokazatelje. Osim toga, rezultati pilot studije omogućili su prvi uvid u koncentracijske razine različitih prioriternih tvari u tkivima vodenih organizama te su ukazali na one tipove onečišćivala koja su u ovom trenutku najkritičnija sa stajališta ispunjavanja kriterija SKVO propisanih zakonom. Iako je broj lokacija obuhvaćen pilot studijom bio relativno ograničen, analize su ukazale na značajne razlike između pojedinih vodnih sustava, što se može povezati s razinom antropogenih pritisaka na pojedinim lokacijama. Nažalost, u pilot studiju nije bila uključena analiza sedimenta.

1.2. Pregledni plan provedbe monitoringa s opisom mreže postaja

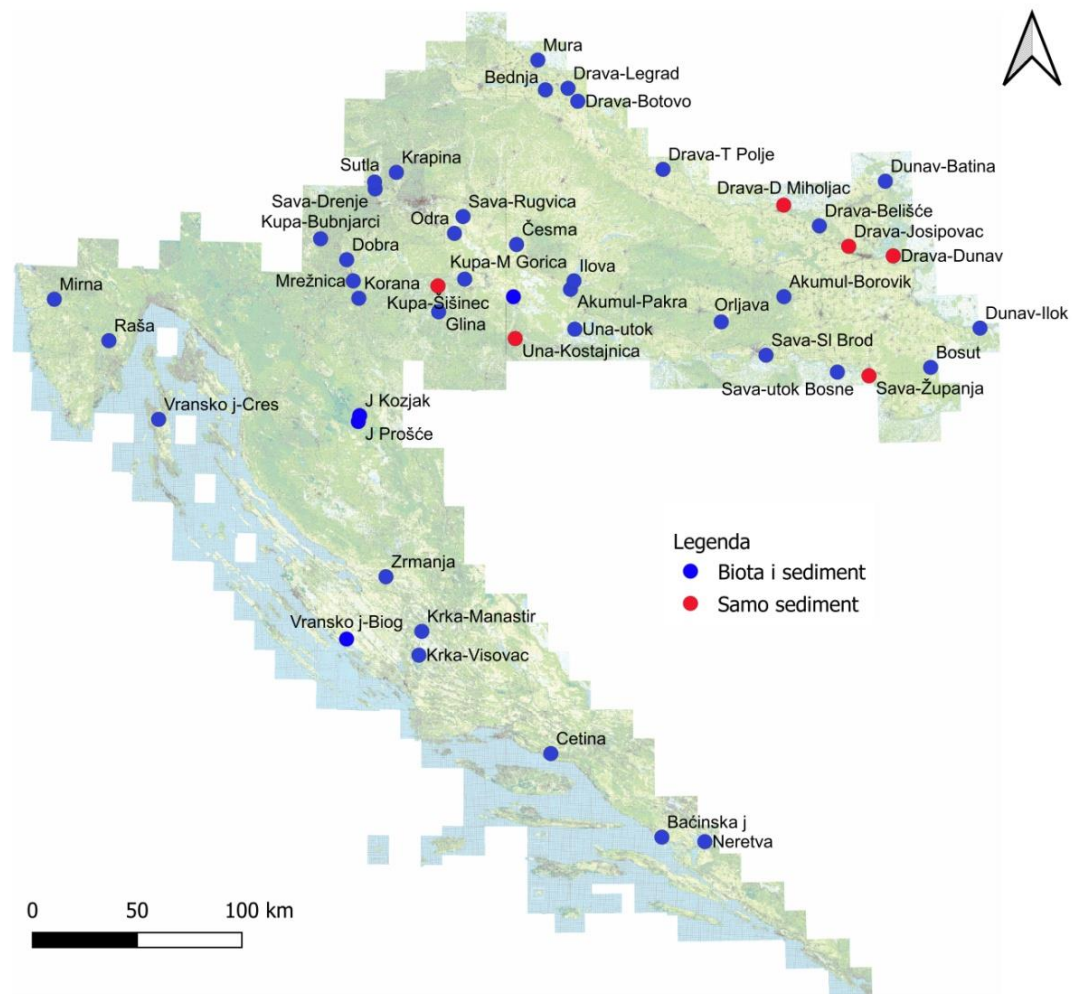
Na temelju tih iskustava iz pilot-projekta te uzevši u obzir moguća ograničenja u pogledu kapaciteta za procesiranje uzoraka, razmotren je optimalni okvir za provođenje monitoringa u sljedećem razdoblju, pri čemu je posebna pozornost posvećena definiranju mreže lokacija s ciljem dobivanja što cjelovitijeg uvida u stanje onečišćenja biote propisanim prioriternim tvarima. Odabirom reprezentativnih postaja (lokacija) dobiven je okvir za višegodišnji monitoring čime se omogućava stvaranje koherentnih nizova podataka za promatranje vremenskih trendova.

Nadzorni monitoring proveden je na 47 postaja od kojih je njih 15 identično onima na kojima je provedena istraživačka studija u 2017. godini. Pregled mreže postaja s označenim lokacijama uzorkovanja biote i sedimenta prikazan je na slici 1.2.1.

Osnovni elementi mreže lokacija obuhvaćenih projektnim zadatkom su:

- fokus na najveće hrvatske rijeke s posebnim naglaskom na lokacije na kojima se očekuju povećani antropogeni pritisci ili postoji neki poznati specifičan izvor kemijskog onečišćenja,
- pokrivanje svih karakterističnih geografskih regija
- uključivanje čistih referentnih područja
- posebna pozornost posvećena transgraničnim lokacijama
- dostupnost preferentnih vrsta, posebice riba (klen i njemu srodne vrste)

Mreža postaja uključivala je nekoliko tipova vodenih sustava u RH, ponajprije velike rijeke i njihove najvažnije pritoke, ali i nekoliko predstavnika jezera i akumulacija.



Slika 1.2.1. Mreža postaja na kojima je provedeno praćenje prioritarnih tvari u površinskim kopnenim vodama RH 2019. godine (puni i skraćeni nazivi postaja u Prilogu 8.1.)

Velike rijeke Hrvatske (Sava, Drava, Dunav i Mura) imaju višestruku važnost te im je ovim planom posvećena posebna pozornost na način da je na takvim vodotocima predviđeno uzimanje uzoraka na nekoliko lokacija. Velike rijeke predstavljaju osnovni slatkovodni resurs RH s brojnim, često suprostavljenim funkcijama, od odvodnje, vodoopskrbe i navodnjavanja do riječnog transporta. Velike rijeke protječu kroz najnaseljenija i najrazvijenija područja te su izložene najvećem antropogenom utjecaju. One predstavljaju ultimativni recipijent za sve komunalne i industrijske otpadne vode, ali i za brojne pritoke koji mogu biti opterećeni različitim onečišćenjima. U tom kontekstu, velike rijeke predstavljaju najpouzdanija mjesta za praćenje razina i trendova sveukupnog onečišćenja. To je posebno naglašeno kada se stupanj onečišćenja promatra kroz koncentracije u bioti koja bolje od vode odražava prosječnu razinu onečišćenja budući da biota ima sposobnost integriranja onečišćenja kroz duža razdoblja. Nadalje, velike rijeke (Sava, Drava, Dunav, Mura) su u pravilu transgranični vodotoci, a u tu kategoriju pripadaju i neki njihovi važniji pritoci (Kupa, Una, Sutla). Stoga upravljanje kvalitetom tih slatkovodnih resursa u RH nadilazi uobičajeni nacionalni okvir. Što se tiče srednjih i manjih rijeka, koje su uključene u mrežu monitoringa, one su u nizinskom i gorskom dijelu Hrvatske uglavnom dijelovi slivova velikih rijeka (Korana, Mrežnica, Dobra, Bednja, Glina, Odra, Krapina, Ilova, Česma, Orpljava i Bosut). U primorskoj Hrvatskoj u monitoring su uključeni svi važniji vodotoci na području od Istre do Dalmacije (rijeke Mirna, Raša, Zrmanja, Krka, Cetina i Neretva). Time je postignuta vrlo dobra geografska pokrivenost hrvatskog ozemlja. Posebnost manjih rijeka u odnosu na velike je u činjenici da su one, zbog manjih protoka, osjetljivije na unošenje otpadnih voda te mogu pokazati lokalno značajno pogoršanje stanja, posebno u uvjetima nepotpune izgrađenosti sustava za pročišćavanje otpadnih voda. Na svakom od manjih vodotoka predviđena je po jedna lokacija za uzorkovanje pri čemu je, u pravilu, uvijek odabrana lokacija bliza ušća kako bi se pratio sveukupni unos specifičnih onečišćenja u takav vodotok.

Uz odabrane rijeke, mreža postaja za provođenje monitoringa prioritarnih tvari u bioti uključuje i najpoznatija jezera kao što su Plitvička jezera (Prošćansko jezero i jezero Kozjak), Vransko jezero, Visovačko jezero, Baćinska jezera i jezero Vrana na Cresu. Najveći dio tih jezerskih sustava predstavlja izrazito čiste ekosustave pa su važni za usporedbu kao referentne postaje. Osim prirodnih jezera, monitoring obuhvaća i dvije umjetne akumulacije - Pakru i Borovik.

Važan preduvjet za usporedivost stupnja onečišćenja u različitim vodnim tijelima te za monitoring višegodišnjih trendova je dostupnost reprezentativnih vrsta riba i mekušaca na mreži lokacija. Na temelju prethodnih studija (Rezultati provedbe preliminarnog monitoringa prioritarnih tvari u bioti površinskih kopnenih voda, Zagreb, rujan 2018), kao reprezentativna vrsta ribe u ovom ciklusu monitoringa odabran je klen, a u nedostatku te vrste prikupljana je njemu najrodnija dostupna vrsta, uzimajući u obzir kriterij trofičke razine. Kao primarni organizmi za praćenje koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika odabrani su školjkaši, ali u slučaju njihove nedostupnosti, uzorkovani su drugi mekušci (puževi) (Karlsson, 2015). Uzorci su prikupljeni jedanput godišnje, po mogućnosti pri niskom vodostaju.

Osim biote, na istim postajama, sakupljeni su i uzorci sedimenata u kojima su, uz 11 prioriternih tvari propisanih za monitoring biote, određivani i dodatni prioriterni pokazatelji organskog onečišćenja kao što su antracen, pentaklorbenzen, heksaklorcikloheksan, di(2-etilheksil)ftalat i kvinoksifen te anorganski pokazatelji arsen (As), krom (Cr), bakar (Cu), cink (Zn), nikal (Ni) i tributilkositar (TBT).

Za pouzdaniju interpretaciju i razumijevanje varijabilnosti izmjerenih koncentracija prioriternih i onečišćujućih tvari u monitoring je uključeno nekoliko pratećih pokazatelja kao što je sadržaj ukupnih lipida u bioti te nekoliko pokazatelja za karakterizacija uzoraka sedimenata, uključujući granulometrijski sastav te sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC), dušika (N), fosfora (P) i aluminija (Al).

2. UZORKOVANJE

2.2. Prikupljanje uzoraka biote

2.2.1. Prikupljanje uzoraka riba

Uzorci biote prikupljeni su na 41 lokaciji. Popis postaja s njihovim točnim koordinatama i oznakama vodnih tijela prikazan je u Tablici 2.2.1.1.

Tablica 2.2.1.1. Popis postaja za uzorkovanje biote tijekom 2019. s njihovim točnim koordinatama

R. broj	Šifra	Lokacija	X koordinata u HTRS	Y koordinata u HTRS
2	10003	Sava, nizvodno od utoka Bosne	657883	4993086
3	10005	Sava, nizvodno od Slavenskog Broda	623786	5001181
4	10011	Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec	503043	5029060
5	10017	Sava, Drenje-Jesenice	436955	5080610
6	10019	Sava, Rugvica	478969	5067424
7	12002	Bosut, Apševci	702475	4995332
8	13002	Orljava, most u Pleternici	602381	5017081
9	14001	Una, most na utoku	532402	5013598
11	15112	Akumulacija Pakra, Banova Jaruga	530317	5032664
12	15221	Ilova, Veliko Vukovje	531988	5036664
13	15351	Česma, Obedišće	504550	5054072
15	16008	Kupa, Bubnjarci	410861	5056789
16	16202	Kupa, Mala Gorica	479748	5037509
17	16221	Glina, Glina	467296	5021876

R. broj	Šifra	Lokacija	X koordinata u HTRS	Y koordinata u HTRS
18	16331	Korana, Velemerić	429153	5028370
19	16451	Mrežnica, Mostanje	426482	5036651
20	16571	Dobra, Gornje Pokupje	423345	5046789
21	17008	Krapina, Kupljenovo	447116	5088518
22	18001	Sutla, Harmica	436684	5083915
23	19000	Plitvička jezera, Prošćansko jezero	428909	4969468
24	19001	Plitvička jezera, jezero Kozjak	429547	4972304
25	21030	Akumulacija Borovik	632339	5029124
26	21085	Bednja, Mali Bukovec	518363	5127947
27	25005	Drava, Belišće	649293	5062966
29	29010	Dunav, Batina, granični profil	680818	5084291
30	29020	Dunav, Ilok - most	726062	5014105
32	29120	Drava, Terezino Polje-Barč	574561	5089966
33	29130	Drava, Botovo-Ortilos	533799	5122489
34	29141	Drava, Legrad	529130	5128672
35	29210	Mura, Goričan	514701	5142177
36	30120	Jezero Vrana, Cres, oko 250 m od obale	333460	4970496
37	31010	Mirna, Portonski most	283589	5027891
38	31021	Raša, most Potpićan	309687	5008110
39	40111	Cetina, Radmanove mlinice	520914	4810797
40	40155	Neretva, Metković	594525	4768708
41	40204	Zrmanja, Berberov Buk	442116	4895311
42	40311	Vransko jezero, motel	423307	4865526
43	40420	Visovačko jezero, Visovac	457863	4857816
44	40422	Krka, Manastir	459260	4869212
45	40520	Baćinska jezera, jezero Crniševo	574000	4770891
46	51133	Odra II, Čička poljana	474858	5059371

Uzorci riba na svim lokacijama iz projektnog zadatka i prikupljeni su metodom elektroribolova (CEN 14011, 2003). Pri uzorkovanju elektroribolovom za male rijeke (porječje < 100 km²) je upotrebljavan elektroribolovni agregat Hans-Grassl IG200-1B izlazne snage 5 kW, za rijeke srednje veličine (100 – 1000 km²) elektroribolovni agregat Hans-Grassl EL64 IIGI izlazne snage 7,5 kW, a za velike rijeke (porječje >1000 km²) elektroribolovni agregat Hans-Grassl EL65 II izlazne snage 11 kW.

Za potrebe ove studije elektroagregatom je izlov je proveden s obale, hodanjem po rijeci ili iz čamca (slike 2.2.1.1. i 2.2.1.2.). Na većim rijekama gdje, zbog dubine (>0,7 m) i raznolikosti staništa, nije moguće obaviti kvalitetno uzorkovanje ni s obale ni hodanjem po rijeci, korišten je poseban čamac za elektroribolov.



Slika 2.2.1.1. Izlov riba hodanjem po rijeci elektroribolovnim agregatom Hans-Grassl IG200-1B izlazne snage 5 kW.



Slika 2.2.1.2. Izlov riba na velikim rijekama iz čamca elektroribolovnim agregatom Hans-Grassl EL65 II izlazne snage 11 kW.

Elektroribolov predstavlja univerzalnu standardnu metodu uzorkovanja na rijekama. Ova metoda uzorkovanja omogućuje najbolju procjenu gustoće populacija, bogatstva vrsta i međusobnih odnosa zabilježenih vrsta riba, a predstavlja ujedno i najmanje štetan način ribolova u usporedbi s drugim metodama.

U dubljim vodama elektroribolov nije toliko efikasna metoda jer ribe imaju veću mogućnost izbjegavanja električnog polja. U spomenutim slučajevima elektroagregat mora imati veću snagu (preporuča se najmanje 2,5 kW za lov s obale i najmanje 5 kW za lov iz čamca) i mora omogućavati lov pulsirajućom strujom. Nužno je koristiti istosmjernu struju (sa ili bez mogućnosti pulsiranja) jer je najmanje štetna za ribe, a daje najbolje rezultate dok se izmjenična struja ne koristi. Primjerice, u ovom istraživanju, korišten je ribolovni elektroagregat snage 7,5 kW na većini postaja, dok je na postajama na rijekama Savi i Dunavu, zbog veličine samog vodotoka, korišten ribolovni elektroagregat snage 11 kW. Lovljeno je jednom anodom promjera obruča od 50 cm na dršku od stakloplastike dužine 2,5 m iz gumenog čamca prilagođenog za elektroribolov ili hodajući uz obalu ako je dubina vodotoka bila manja od 70 cm. Na vrlo velikim rijekama (Savi i Dunavu) koristi se sistem od četiri anode koje vise s vrha izbočene konstrukcije i zatvaraju električno polje širine 2 m, a dva istraživača su sakupljala ošamućenu ribu i dostavljali ju dijelu tima na brojanje i determinaciju. Ribolov se obavljao nizvodno, kretanjem čamca uzduž obale, na taj način da su u najvećoj mjeri pokrivena sva postojeća staništa, a posebno mjesta gdje se ribe mogu sakriti. Kada se sakupi dovoljan uzorak, riba se sprema u zamrzivač i prosljeđuje u postupak pripreme uzoraka za analizu. Cilj ribolova bio je, sa svake od 41 lokacije predviđene programom, sakupiti dovoljno velik uzorak (>2 kg) jedne vrste ribe, čije su jedinke starije od 3 godine i minimalnog trofičkog nivoa 2,5. Jedinke ostalih sakupljenih vrsta neoštećene su vraćene na mjesto ulova.

Popis vrsta riba koje su prikupljene na svakoj od ukupno 41 lokacije, kao i njihove biometrijske značajke, prikazani su u poglavlju o pripremi uzoraka (Poglavlje 3.1.1.; Tablica 3.1.1.1.)

2.2.2. Prikupljanje uzoraka mekušaca

Za potrebe monitoringa policikličkih aromatskih ugljikovodika, na mjestima uzorkovanja riba sakupljani su i uzorci mekušaca, Gdje god je to bilo moguće, školjke ili puževi su uzorkovani sakupljanjem rukom s dna, hodajući kroz pliće dijelove vodotoka, a na mjestima gdje to nije bilo moguće, mekušci su sakupljani ronjenjem na dah.

Uzorak mekušaca je odmah po uzorkovanju determiniran (, zamrznut i dostavljen timu za pripremu uzoraka za analizu.

Popis vrsta mekušaca prikupljenih na svakoj pojedinoj lokaciji, kao i njihove biometrijske značajke, prikazani su u poglavlju o pripremi uzoraka (poglavlje 3.1.2.; Tablica 3.1.2.1.). Uzorci mekušaca prikupljeni su na 35 od 41 postaje (Tablica 2.1.2.1.2), dok na 6 lokacija nije bilo moguće prikupiti niti uzorke školjkaša niti puževa.



Slika 2.2.2.1. Ručno sakupljanje uzoraka mekušaca hodanjem kroz pliće dijelove vodotoka.

2.3. Prikupljanje uzoraka sedimenta

2.3.1. Opis lokacija za prikupljanje uzoraka sedimenta i tehnike uzorkovanja

Uzorci sedimenta prikupljeni su na svih 47 lokacija predviđenih Ugovorom, pri čemu je prikupljeno 39 uzoraka riječnog sedimenta i 8 uzoraka jezerskog sedimenta. Točne koordinate lokacija, datum, i način uzorkovanja na svakoj pojedinoj lokaciji navedeni su u Tablici 2.3.1.1. Na slici 2.3.1.1. prikazane su neke tipične lokacije na kojima su prikupljeni sedimenti.

U riječnim (lotičkim) sustavima, posebno u rijekama s većim brzinama tečenja, akumulacija sedimenta je jako ograničena te sitnozrnati sedimenti nisu dostupni za uzorkovanje grabilima. U takvim slučajevima sedimenti su prikupljeni u zonama usporenog tečenja uz samu obalu i na sprudovima upotrebom metalne lopatice (slika 2.3.1.2. A). Nasuprot tome, u lentičkim sustavima kao što su jezera ili sekcije nekih rijeka s usporenim tečenjem, uzorkovanje je provedno Van Veenovim grabilom ili sandučastim jezgrilom (eng. box corer) (slika 2.3.1.2. B i C).

Tablica 2.3.1.1. Popis lokacija uzorkovanje sedimenata kopnenih površinskih voda tijekom 2019. godine s njihovim točnim koordinatama

	Lokacija	X koordinata u HTRS	Y koordinata u HTRS	Datum uzorkovanja	Način uzorkovanja
1	Sava nizvodno od Županje	673001.76	4991292.74	8/8/19	Lopatica
2	Sava nizvodno od utoka Bosne	657882.49	4993087.18	8/8/19	Lopatica
3	Sava nizvodno od Sl. Broda	623786.06	5001180.51	9/8/19	Lopatica
4	Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec	503107.55	5029029.22	10/9/19	Lopatica
5	Sava, Drenje-Jesenice	436946.01	5080593.8	5/8/19	Lopatica
6	Sava, Rugvica	478850.18	5067133.21	10/8/19	Lopatica
7	Bosut, Apševci	702497.08	4995340.78	8/8/19	Lopatica
8	Orljava, most u Pleternici	602392.72	5017099.31	9/8/19	Lopatica
9	Una, most na utoku	532401.09	5013596.79	9/8/19	Lopatica
10	Una, Hrvatska Kostajnica	503907.06	5009125.62	9/8/19	Lopatica
11	Akumulacija Pakra - Banova Jaruga	531521.79	5032052.3	15/10/19	Lopatica
12	Ilova, Veliko Vukovje	531937.53	5036647.86	10/8/19	Lopatica
13	Česma, Obedišće	504542.04	5054071.55	10/8/19	Lopatica
14	Kupa, Šišinec	466968.22	5034257.99	6/8/19	Lopatica
15	Kupa, Bubnjarci	410878.81	5056817.28	6/8/19	Lopatica
16	Kupa, Mala Gorica	479735.99	5037593.39	6/8/19	Lopatica
17	Glina, Glina	467323.53	5021892.78	6/8/19	Lopatica
18	Korana, Velemerić	429219.48	5028407.3	8/8/19	Lopatica
19	Mrežnica, Mostanje	426481.47	5036650.96	6/8/19	Lopatica
20	Dobra, Pokupje	423331.79	5046809.15	6/8/19	Lopatica
21	Krapina, Kupljenovo	447036.29	5088362.96	5/8/19	Lopatica
22	Sutla, Harmica	436692.69	5083878.37	5/8/19	Lopatica
23	Plitvička jezera, Prošćansko jezero	428909.52	4969468.05	17/10/19	Grabilo
24	Plitvička jezera, jezero Kozjak	428914.6	4969529.74	17/10/19	Grabilo
25	Akumulacija Borovik	632133.35	5029345.88	9/8/19	Lopatica
26	Bednja, Mali Bukovec	518363.25	5127937.29	7/8/19	Lopatica
27	Drava, Belišće	649452.18	5063066.25	7/8/19	Lopatica
28	Drava, prije utoka u Dunav	684154.28	5048457.06	8/8/19	Lopatica
29	Dunav, Batina, granični profil	682867.71	5081627.07	8/8/19	Lopatica

	Lokacija	X koordinata u HTRS	Y koordinata u HTRS	Datum uzorkovanja	Način uzorkovanja
30	Dunav, Ilok	726093.14	5014094.68	8/8/19	Lopatica
31	Drava, Donji Miholjac	632327.87	5072778.46	7/8/19	Lopatica
32	Drava, Terezino Polje-Barč	574647.12	5089840.29	7/8/19	Lopatica
33	Drava, Botovo - Ortilos	533756.35	5122482.59	7/8/19	Lopatica
34	Drava, Legrad	529323.94	5128761.21	7/8/19	Lopatica
35	Mura, Goričan	514839.72	5142259.6	7/8/19	Lopatica
36	jezero Vrana, Cres, 250 m od obale	333537.1	4970461.1	16/10/19	Grabilo
37	Mirna, Portonski most	283541.91	5027918.34	12/9/19	Lopatica
38	Raša, Potpićan	309684.06	5008107.91	12/9/19	Grabilo
39	Cetina, Radmanove Mlinice	520867.71	4810848.19	19/9/19	Lopatica
40	Neretva, Metković	593832.51	4768895.26	16/9/19	Lopatica
41	Zrmanja, Berberov buk	441700.96	4895292.7	17/9/19	Lopatica
42	Vransko jezero, Pakoštane	420662.16	4865856.67	15/10/19	Lopatica
43	Visovako jezero, Krka-Visovac	457804.07	4857964.33	7/9/19	Grabilo
44	Krka, Manastir	459233.98	4869346.63	17/9/19	Lopatica
45	Baćinska jezera, j. Crniševo	574429.37	4771291.93	16/9/19	Lopatica
46	Odra II, Čička Poljana	474859.05	5059371.6	10/8/19	Lopatica
47	Drava, rkm 29-33, Josipovac	663423.56	5053157.96	7/8/19	Lopatica



Sava – Lukavec (4)



Ilova – Vukovje (12)



Česma - Obedišće (13)



Sutla – Harmica (22)



Kupa – Šišinec (14)



Korana – Velemerić (18)

Slika 2.3.1.1. Primjeri lokacija za uzorkovanje sedimenata površinskih kopnenih voda



Dunav– Batina (29)



Drava– Terezino Polje (32)



Mura - Goričan (35)



Vransko j. – Pakoštane (36)



Mirna – Portonski most (37)



Odra – Poljana Čička (46)

Slika 2.3.1.1. (nastavak) Primjeri lokacija za uzorkovanje sedimenata površinskih kopnenih voda



A) Uzimanje uzoraka metalnom lopaticom



B) Uzimanje uzoraka grabilom po Van Veenu



C) Uzimanje uzoraka sandučastim jezgrilom

Slika 2.3.1.2. Ilustracija različitih tehnika uzorkovanja primijenjenih za prikupljanje uzoraka sedimenata

3. PRIPREMA UZORAKA

3.1 Priprema uzoraka biote za analize prioritetnih tvari

3.1.1. Priprema uzoraka riba za analize prioritetnih tvari

Zamrznute ribe potrebno je odlediti, u približno onolikom broju da njihova masa odgovara odvagi mokre mase potrebnoj za provođenje analiza prioritetnih tvari u cijeloj ribi i mišiću riba. S obzirom da je za analize prioritetnih tvari u cijeloj ribi neophodno oko 120 g mokre mase riba, a za analize u mišiću oko 195 g mokre mase mišića, odvojeno je ukupno oko 800 g riba po postaji, odnosno broj obrađenih jedinki za pojedine analize prilagođen je ovim odvagama.

Nakon što su odležane, svim jedinkama riba određene su i/ili izračunate sljedeće mjere:

- totalna dužina (izmjerena ihtiommetrom od početka glave do vrha repne peraje; izražava se u cm) (Slika 3.1.1.1. a);
- ukupna masa (izmjerena laboratorijskom vagom; izražava se u g) (Slika 3.1.1.1. b);
- kondicijski (Fultonov) indeks (izračunat prema Rätz and Lloret (2003): ukupna masa x totalna dužina⁻³, izražava se u g cm⁻³ x 100).



a)



b)

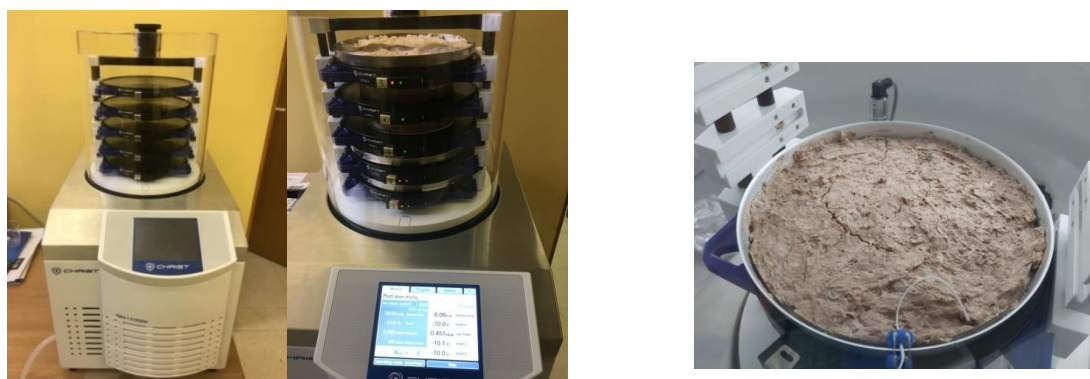
Slika 3.1.1.1. Određivanje biometrijskih čimbenika analiziranih riba: a) totalne dužine ihtiommetrom; b) ukupne mase laboratorijskom vagom

Srednje vrijednosti biometrijskih čimbenika riba obrađenih za analize na pojedinoj mjernoj postaji navedene su u Tablici 3.1.1.1. Kao što se vidi, totalna dužina i masa jedinki riba bila je raznolika, ovisno o vrsti i mjernoj postaji. Srednja vrijednost totalne dužine obrađenih jedinki riba bila je u rasponu 7-41 cm, a mase u rasponu 4-865 g. Raspon srednjih vrijednosti kondicijskog indeksa je 0,2-1,9 g cm⁻³ x100, s tim da treba naglasiti da najniža vrijednost odgovara jeguljama s postaje Cetina i karakteristična je za ovu vrstu. Ako se izuzmu jegulje,

minimalan kondicijski indeks obrađenih riba je $0,6 \text{ g cm}^{-3} \times 100$ (Tablica 3.1.1.1). S obzirom da su biometrijske mjere riba značajno varirale ovisno o vrsti i mjernoj postaji, broj jedinki koje su pripremljene za analize prioriternih tvari u cijeloj ribi i mišiću dosta se razlikovao između postaja. Za analize u cijeloj ribi bilo je potrebno obraditi od 1 do 41 jedinke riba, odnosno taj broj odgovarao je odvazi od 120 g za analize pokazatelja koji se određuju u cijeloj ribi. Kako bi se dobila potrebna odvaga od 195 g za analize pokazatelja koji se određuju u mišiću, priređeno je od 1 do 62 jedinke riba na pojedinim mjernim postajama (Tablica 3.1.1.1).

Nakon uzimanja biometrijskih podataka, obrada uzoraka za analize u cijeloj ribi uključivala je usitnjavanje cijele ribe na manje komade, koji su zatim prebačeni u posudu štapnog miksera (Gorenje, HBX883QW) te dodatno usitnjeni. Obrada uzoraka za analize u mišiću riba obuhvaćala je skidanje ljusaka i kože riba te odvajanje čistog mišića skalpelom i škarama, a zatim usitnjavanje mišića škarama do ujednačeno usitnjene smjese. Ovako usitnjeni uzorci cijele ribe, odnosno mišića su pojedinačno za svaku postaju prebačeni u prethodno označenu i odvaganoj plitici za liofilizaciju. Plitice s pojedinačnim uzorcima su izvagane kako bi se odredila točna masa mokrog uzorka cijele riba, odnosno mišića te su pohranjene na -80°C do liofilizacije.

Liofilizacija je provedena pomoću liofilizatora Alpha 1-4 LSCplus (Martin Christ, Njemačka) i za svaki uzorak je trajala 25 sati (Slika 3.1.1.2. a, b).



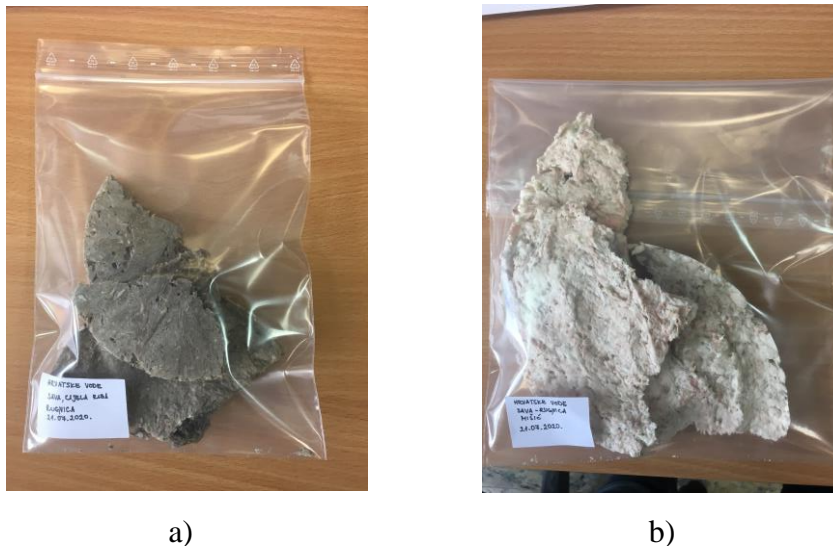
a)

b)

Slika 3.1.1.2. Postupak liofilizacije: a) na liofilizatoru (Alpha 1-4 LSCplus, Martin Christ, Njemačka); b) uzorka mišića riba

Nakon liofilizacije su uzorci odvagani, kako bi se odredila masa liofiliziranog uzorka, odnosno izračunala prosječna suha tvar u analiziranom mišiću riba te cijeloj ribi. Podaci o srednjim vrijednostima suhe tvari cijele ribe i mišića ribe prikazani su u Tablici 3.1.1. Prosječna srednja vrijednost suhe tvari u cijeloj ribi za sve obrađene ribe sa svih mjernih postaja iznosi 26% (raspon 19-33%), dok za mišić riba sa svih postaja iznosi 22% (raspon 16-47%). Prema tome, analize su provedene u liofiliziranim uzorcima čija suha masa potrebna za mjerenje prioriternih tvari u cijeloj ribi iznosi oko 35 g, a u mišiću ribe oko 55 g.

Liofilizirani uzorci cijele ribe, odnosno mišića su označeni i pohranjeni na +4°C, međutim kao što se vidi na Slici 3.1.1.3. ovi uzorci još nisu homogeni niti prikladno usitnjeni za provođenje analiza.



Slika 3.1.1.3. Liofilizirani uzorci a) cijele ribe; b) mišića ribe

Kako bi se analiza provela u homogenom i potpuno usitnjenom uzorku, liofilizirani uzorci cijele ribe i mišića ribe još su dodatno usitnjeni u kriogenom mlinu (6875 Freezer/Mill, Spex, SAD), koji omogućava potpuno usitnjavanje uzoraka do praha (Slika 3.1.1.4. a, b).



Slika 3.1.1.4. Postupak kriogenog mljevenja: a) na kriogenom mlinu (6875 Freezer/Mill, Spex, SAD); b) uzorak cijele ribe nakon kriogenog mljevenja; c) uzorak mišića ribe nakon kriogenog mljevenja

Tablica 3.1.1.1. Broj obrađenih jedinki riba za analize prioriternih tvari u cijeloj ribi i mišiću te srednje vrijednosti njihove totalne dužine (cm), mase (g), kondicijskog indeksa ($\text{g cm}^{-3} \times 100$) i prosječne suhe tvari na 41 mjernoj postaji.

R. BR	MJERNA POSTAJA	VRSTA RIBA	BROJ ANALIZIRAN IH JEDINKI		PROSJEČNA TOTALNA DUŽINA RIBA		PROSJEČNA MASA RIBA		PROSJEČNI KONDIČIJSKI INDEKS RIBA		PROSJEČNA SUHA TVAR	
			Cijela riba	Mišić	Cijela riba	Mišić	Cijela riba	Mišić	Cijela riba	Mišić	Cijela riba	Mišić
					cm		g		$\text{g cm}^{-3} \times 100$		%	
2.	Sava, nizvodno od utoka Bosne	uklija	13	35	12,1	13,8	12,7	19,7	0,7	0,75	33,43	23,87
3.	Sava, nizvodno od Slavonskog Broda	uklija	21	43	9,7	13	6,6	17	0,66	0,76	30,11	23,19
4.	Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec	uklija	14	45	11,5	12,9	10,4	15	0,69	0,71	28,14	25,48
5.	Sava, Drenje-Jesenice	uklija	23	62	8,9	11,2	6,7	14,1	0,93	1,02	26,57	21,71
6.	Sava, Rugvica	klen	7	14	12,8	16,8	21,1	48,7	1	1,03	26,29	20,96
7.	Bosut, Apševci	bodorka	32	32	10	13,9	13,7	30,5	1,02	1,12	28,15	20,89
8.	Orljava, most u Pleternici	klen	13	6	10,5	22,3	11,7	123	0,97	1,09	23,83	20,08
9.	Una, most na utoku	uklija	18	41	11,2	13,1	10,5	16,9	0,74	0,75	27,05	21,7
11.	Akumulacija Pakra, Banova Jaruga	babuška	1	15	20,6	15,1	159,5	63,1	1,82	1,68	26,86	21,36
12.	Ilova, Veliko Vukovje	babuška	7	40	12,1	13,6	22,2	32,2	1,25	1,26	21,85	16,07
13.	Česma, Obedišće	uklija	16	39	11,4	12,6	8,7	12,6	0,59	0,62	33,26	27,5

15.	Kupa, Bubnjarci	klen	4	6	15,3	22	33,1	106,7	0,92	0,96	22,76	20,63
16.	Kupa, Mala Gorica	uklija	15	57	11,2	12,3	10	13,4	0,7	0,71	24,11	23,19
17.	Glina, Glina	klen	4	2	14,9	26,7	40,3	286,7	1,21	1,24	28,2	24,9
18.	Korana, Velemerić	klen	13	9	10,7	18,8	12,5	81,9	1,01	1,03	22,14	19,77
19.	Mrežnica, Mostanje	uklija	19	31	9,1	12,6	7,1	21,3	0,91	0,98	22,17	19,4
20.	Dobra, Gornje Pokupje	klen	16	19	10,8	18	9,1	47,2	0,68	0,75	27,65	23,76
21.	Krapina, Kupljenovo	klen	3	5	16,5	23,5	54,4	151,9	1,17	1,16	23,61	20,48
22.	Sutla, Harmica	klen	6	5	13,6	24,6	28,2	190,5	1,1	1,27	24,16	20,52
23.	Plitvička jezera, Prošćansko jezero	klen	6	10	14,6	21	25,5	84,6	0,81	0,88	27,41	22,47
24.	Plitvička jezera, jezero Kozjak	klen	3	7	16,9	22,5	45,5	119,4	0,88	1,04	24,45	19,82
25.	Akumulacija Borovik	patuljasti somić	8	23	11,3	15,8	18	43,9	1,19	1,15	22,02	19,05
26.	Bednja, Mali Bukovec	klen	7	8	13,2	20,6	26,2	101,4	1,09	1,1	24,01	19,89
27.	Drava, Belišće	glavoč	25	60	7,4	9,5	6,5	13,8	1,56	1,52	24,06	20,17
29.	Dunav, Batina, granični profil	uklija	41	33	8	14	3,5	21,2	0,68	0,76	28,5	22,25
30.	Dunav, Ilok - most	uklija	35	26	8,6	14,9	4,2	24,5	0,65	0,73	28,9	22,43
32.	Drava, Terezino Polje-Barč	klen	3	3	16,9	30,5	49,5	342	0,99	1,2	24,99	20,81
33.	Drava, Botovo-Ortilos	klen	5	5	13,7	23	29	138	1,1	1,13	24,66	20,35
34.	Drava, Legrad	klen	2	3	19,7	29	79,1	306,1	1,04	1,24	25,52	20,76
35.	Mura, Goričan	klen	5	4	14,7	26,1	32,7	205,1	1,01	1,13	23,16	20,85
36.	Jezero Vrana, Cres, oko 250 m od obale	drlja	1	1	21,7	36,6	149,6	865,3	1,46	1,76	23,07	23,23

37.	Mirna, Portonski most	mren	3	9	17,8	20,33	50,6	77,6	0,89	0,92	23,65	20,45
38.	Raša, most Potpićan	bijeli klen	6	5	14,2	22,5	26,7	117,3	0,92	1	24,13	20,03
39.	Cetina, Radmanove mlinice	jegulja	4	5	26,5	41,4	33,6	140,5	0,15	0,19	30,29	46,73
40.	Neretva, Metković	bodorka	8	18	11,2	14,7	17,3	43,8	1,18	1,36	28,17	22,39
41.	Zrmanja, Berberov Buk	mren	4	4	15,6	26,4	36,1	178,4	0,9	0,96	24,03	20,46
42.	Vransko jezero, motel	crvenperka	4	5	14,9	20,9	39,7	132,6	1,17	1,44	24,72	18,82
43.	Visovačko jezero, Visovac	drlja	4	5	14,7	21,6	34,7	139,7	1,09	1,39	26,9	21,92
44.	Krka, Manastir	patuljasti somić	11	8	10,8	13	14,7	27	1,12	1,1	19	17,63
45.	Baćinska jezera, jezero Crniševo	bodorka	5	7	13,7	19,1	30,8	107	1,18	1,52	26,69	20,97
46.	Odra II, Čička poljana	babuška	4	7	12,4	19,2	38,4	135,3	1,77	1,9	24,29	20,74

3.1.2. Postupci pripreme uzoraka mekušaca za analize prioriternih tvari

Priprema uzoraka mekušaca (školjkaša i puževa) za analize benzo(a)pirena i fluorantena obuhvaća odmrzavanje jedinki na filter papiru, cijeđenje viška vode te određivanje sljedećih mjera:

- dužine školjkaša (izmjerena pomičnom mjerkom od vrha (umbo) do suprotne strane ljuštore, izražava se u cm) (Slika 3.1.2.1.);
- ukupne mase školjkaša (izmjerena laboratorijskom vagom; izražava se u g)
- ukupne mase puževa (izmjerena laboratorijskom vagom; izražava se u g).



Slika 3.1.2.1. Određivanje dužine školjkaša pomičnim mjerilom

Školjkašima je zatim odvojeno meko tkivo od ljuštore uz pomoć skalpela, dok je meko tkivo puževa odvojeno od kućice lomljenjem kućice na škripcu, pazeći da se ne ošteti unutrašnje meko tkivo (Slika 3.1.2.2.) te izvlačenjem tkiva iz smrskane kućice pomoću pincete. Zatim je još određena i masa mekog tkiva školjkaša, odnosno puževa (izmjerena laboratorijskom vagom; izražava se u g), koja je kako bi se provele potrebne analize morala biti oko 80 g za školjkaše i oko 20 g za puževe (Tablica 3.1.2.).



Slika 3.1.2.2. Polomljene kućice puževa na škripcu iz kojih se odvaja meko tkivo i obrađuje za analize prioriternih tvari

Meko tkivo školjkaša, odnosno puževa prebačeno je u prethodno označenu i odvagano posudicu za liofilizaciju. Posudica s uzorkom je ponovo izvagana kako bi se odredila točna mokra masa mekog tkiva za analize te je pohranjena na -80°C do liofilizacije.

Liofilizacija je provedena na liofilizatoru Alpha 1-4 LSCplus (Martin Christ, Njemačka) (Slika 3.1.1.2. a) i za svaki uzorak je trajala 25 sati. Liofilizirani uzorci su odvagani, kako bi se odredila masa liofiliziranog uzorka, odnosno izračunala prosječna suha tvar u mekom tkivu školjkaša i puževa. Srednja vrijednost suhe tvari u mekom tkivu školjkaša iznosi 14% (raspon od 4 do 18%), dok u puževa iznosi 25% (raspon od 18 do 32%). Prema tome, analize benzo(a)pirena i fluorantena su provedene u liofiliziranim uzorcima školjkaša čija je suha masa iznosila oko 10 g, dok je suha masa puževa potrebna za analize iznosila oko 6 g. Liofilizirani uzorci školjkaša (3.1.2.3. a), odnosno puževa (3.1.2.3. b) su označeni i pohranjeni na $+4^{\circ}\text{C}$ do postupka kriogenog mljevenja.

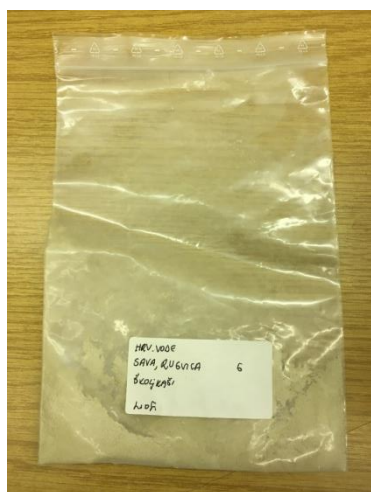


a)

b)

Slika 3.1.2.3. Uzorak a) školjkaša i b) puževa nakon liofilizacije

Kako bi se analize provele u potpuno usitnjenom i homogenom uzorku još je dodatno svaki liofilizirani uzorak školjkaša i puževa usitnjen u kriogenom mlinu do praha (Slika 3.1.2.4. a, b).



a)



b)

Slika 3.1.2.4. Uzorci a) školjkaša; b) puževa nakon kriogenog mljevenja

Tablica 3.1.2.1. Odvaga mokre mase (g) i prosječna suha tvar (%) analiziranih mekušaca

R. BR	MJERNA POSTAJA	VRSTA ŠKOLJKAŠA (Š) I PUŽEVA (P)	ODVAGA MOKRE MASE ANALIZIRANIH MEKUŠACA		PROSJEČNA SUHA TVAR	
			školjkaši	puževi	školjkaši	puževi
			g		%	
2.	Sava, nizvodno od utoka Bosne	<i>Sinanodonta woodiana</i> - istočnoazijska bezupka (Š)	96,70		10,85	
3.	Sava, nizvodno od Slavenskog Broda	<i>Sinanodonta woodiana</i> - istočnoazijska bezupka (Š)	91,02		8,64	
4.	Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec	nema školjkaša niti puževa				
5.	Sava, Drenje-Jesenice	<i>Holandriana holandrii</i> (P)		24,83		30,69
6.	Sava, Rugvica	<i>Sinanodonta woodiana</i> - istočnoazijska bezupka (Š)	70,53		11,54	
7.	Bosut, Apševci	<i>Unio pictorum</i> - slikarska lisanka (Š)	88,74		16,37	

R. BR	MJERNA POSTAJA	VRSTA ŠKOLJKAŠA (Š) I PUŽEVA (P)	ODVAGA MOKRE MASE ANALIZIRANIH MEKUŠACA		PROSJEČNA SUHA TVAR	
			školjkaši	puževi	školjkaši	puževi
			g		%	
8.	Orljava, most u Pleternici	<i>Sinanodonta woodiana</i> - istočnoazijska bezupka (Š)	125,52		9,61	
9.	Una, most na utoku	<i>Unio pictorum</i> - slikarska lisanka (Š)	84,42		14,82	
11.	Akumulacija Pakra, Banova Jaruga	<i>Unio pictorum</i> - slikarska lisanka (Š)	85,31		16,89	
12.	Ilova, Veliko Vukovje	<i>Unio tumidus</i> (Š)	73,78		15,71	
13.	Česma, Obedišće	<i>Unio tumidus</i> (Š)	72,51		17,79	
15.	Kupa, Bubnjarci	<i>Holandriana holandrii</i> (P)		22,68		27,43
16.	Kupa, Mala Gorica	<i>Viviparus</i> sp. (P)		12,59		21,05
17.	Glina, Glina	por. <i>Melanopsidae</i> (<i>Esperiana esperi</i> i <i>Microcolpia daudebartii acicularis</i>) (P)		18,67		20,99
18.	Korana, Velemerić	<i>Holandriana holandrii</i> (P)		29,47		31,9
19.	Mrežnica, Mostanje	<i>Viviparus viviparus</i> - živородni ogre (P)		12,15		17,45
20.	Dobra, Gornje Pokupje	<i>Holandriana holandrii</i> (P)		27,21		28,59
21.	Krapina, Kupljenovo	<i>Unio pictorum</i> - slikarska lisanka (Š)	70,16		14,12	

R. BR	MJERNA POSTAJA	VRSTA ŠKOLJKAŠA (Š) I PUŽEVA (P)	ODVAGA MOKRE MASE ANALIZIRANIH MEKUŠACA		PROSJEČNA SUHA TVAR	
			školjkaši	puževi	školjkaši	puževi
			g		%	
22.	Sutla, Harmica	<i>Unio pictorum</i> - slikarska lisanka (Š)	79,35		13,85	
23.	Plitvička jezera, Prošćansko jezero	nema školjkaša niti puževa				
24.	Plitvička jezera, jezero Kozjak	nema školjkaša niti puževa				
25.	Akumulacija Borovik	<i>Sinanodonta woodiana</i> - istočnoazijska bezapka (Š)	78,87		13,54	
26.	Bednja, Mali Bukovec	<i>Sinanodonta woodiana</i> - istočnoazijska bezapka (Š)	67,71		12,63	
27.	Drava, Belišće	<i>Anodonta anatine</i> (Š)	83,62		15,44	
29.	Dunav, Batina, granični profil	<i>Unio tumidus</i> (Š)	66,32		18,37	
30.	Dunav, Ilok - most	<i>Unio tumidus</i> (Š)	75,74		15,76	
32.	Drava, Terezino Polje-Barč	<i>Sinanodonta woodiana</i> - istočnoazijska bezapka (Š)	63,61		10,66	
33.	Drava, Botovo-Ortilos	<i>Sinanodonta woodiana</i> - istočnoazijska bezapka (Š)	76,81		11,78	
34.	Drava, Legrad	<i>Sinanodonta woodiana</i> - istočnoazijska bezapka (Š)	77,25		18,08	
35.	Mura, Goričan	<i>Sinanodonta woodiana</i> - istočnoazijska bezapka (Š)	88,10		16,28	

R. BR	MJERNA POSTAJA	VRSTA ŠKOLJKAŠA (Š) I PUŽEVA (P)	ODVAGA MOKRE MASE ANALIZIRANIH MEKUŠACA		PROSJEČNA SUHA TVAR	
			školjkaši	puževi	školjkaši	puževi
			g		%	
36.	Jezero Vrana, Cres, oko 250 m od obale	<i>Anodonta anatine</i> (Š)	86,75		4,39	
37.	Mirna, Portonski most	<i>Microcondylaea bonellii</i> (Š)	73,03		13,62	
38.	Raša, most Potpićan	nema školjkaša niti puževa				
39.	Cetina, Radmanove mlinice	nema školjkaša niti puževa				
40.	Neretva, Metković	<i>Viviparus contectus</i> (P)		52,03		20,49
41.	Zrmanja, Berberov Buk	<i>Unio elongatulus</i> (Š)	23,96		15,65	
42.	Vransko jezero, motel	nema školjkaša niti puževa				
43.	Visovačko jezero, Visovac	<i>Anodonta exulcerata</i> (Š)	75,70		13,09	
44.	Krka, Manastir	<i>Anodonta exulcerata</i> (Š)	79,21		17,17	
45.	Baćinska jezera, jezero Crniševo	<i>Unio elongatulus</i> (Š)	76,35		11,58	
46.	Odra II, Čička poljana	<i>Unio pictorum</i> - slikarska lisanka (Š)	79,49		15,33	

Napomena: Lokacije na kojima prikupljanje biote nije bilo predviđeno programom (r. br. 1, 10, 14, 28, 31 i 47) nisu uvrštene u Tablicu 3.1.2.1.

3.2. Priprema uzoraka sedimenta za analize prioriternih tvari

Postupak pripreme uzorka za analizu započeo je na terenu, neposredno nakon uzimanja uzorka, a dovršen, naknadno, u laboratoriju. Za analizu većine parametara pripremljeni su uzorci ukupnog sedimenta (<2 mm), koji su dobiveni prosijavanjem *in situ* kroz sito 2 mm mesh (Fritsch GmbH), koristeći ambijentalnu vodu, kako bi se odvojila krupna frakcija (šljunak) i organsko trunje. Uzorci su potom spremljeni u polietilenske vrećice (slika 3.2.1.), a po dolasku u laboratorij zamrznuti na -20°C. Za potrebe analize metala zasebno je prikupljena i frakcija <63 µm. Za tu svrhu, svaki je ukupni uzorak dodatno prosijan, uz pomoć ambijentalne vode, kroz sito 63 µm, a suspenzija preostala nakon postupka spremljena u plastične boce (1 L) koje su do daljnje obrade čuvane na temperaturi 4°C.



Slika 3.2.1. Uzorak sedimenta s postaje Mirna, Portonski most

Za potrebe analiza organskih prioriternih tvari, alumnija i organokositrovih spojeva, uzorci ukupnog sedimenta su odmrznuti, pri čemu je od svakog uzorka izuzet alikvot (≈2 g) za granulometrijsku analizu, a ostatak (oko 500 g) raspoređen u plastične posude i osušen na zraku. Nakon sušenja, uzorci su homogenizirani u sitni prah pomoću kugličnog mlina (slika 3.2.2.) i raspodijeljeni za različite vrste analiza predviđenih Ugovorom. Ukupno je, sa svake lokacije, na takav način pripremljeno oko 200 g ukupnog (suhog, mljevenog) sedimenta.

Vodne suspenzije uzoraka koje su sadržavale frakciju sedimenta manju od <63 µm osušene su metodom liofilizacije (Freezone 2,5; Labconco; slika 3.2.3.) čime je dobiveno minimalno 3 grama fine frakcije (<63 µm). Tako pripremljeni uzorci upotrijebljeni su za analizu metala.



Slika 3.2.2. Kuglični mlin koji je upotrebljen za mljevenje i homogenizaciju uzoraka sedimenta (frakcija <math>< 2\text{ mm}</math>).



Slika 3.2.3. Liofilizator (Freezone 2,5; Labconco) koji je upotrebljen liofilizaciju uzoraka fine frakcije sedimenta.

4. ANALITIČKI POSTUPCI ZA ANALIZU BIOTE I SEDIMENATA

4.1. Prioritetne tvari u bioti

Analize pojedinih prioriternih i onečišćujućih tvari obavljene su u laboratorijima Zavoda za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković, Zagreb (IRB-ZIMO) i u Nacionalnom laboratoriju za zdravlje, okoliše i hranu, Maribor, Slovenija (NLZOH). U Tablici 4.1.1. prikazani su osnovni podaci vezani uz analize prioriternih tvari u bioti.

Tablica 4.1.1. Osnovne informacije o analizama prioriternih tvari u bioti.

Prioritetna tvar	Odgovorni laboratorij	Metoda	Ispunjeni zahtjevi Direktive 2009/90/EC
PAH (fluoranten i benzo(a)piren)	IRB-ZIMO	GC-MS	DA
Polibromirani difenileteri (PBDE)	IRB-ZIMO	GC-NCI-MS	DA
Heksaklorobenzen	IRB-ZIMO	GC-MS	DA
Heptaklor i heptaklorepoksid	IRB-ZIMO	GC-MS	NE
Perfluoroktansulfonska kiselina i njezini derivati (PFOS)	IRB-ZIMO	LC-MS/MS	DA
Hg (i njezini spojevi)	IRB-ZIMO	CV-AAS	DA
Heksabromciklododekan	IRB-ZIMO	LC-MS/MS	DA
Heksaklorobutadien	IRB-ZIMO	GC-MS	DA
Dikofol	IRB-ZIMO	GC-NCI-MS	DA
Dioksini i njima srodni spojevi	NLZOH	HRGC/HRMS	DA

4.1.1. Određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) u bioti

Koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), fluorantena i benzo(a)pirena, određene su u uzorku liofiliziranog i homogeniziranog tkiva mekušaca (ekvival. mase 10-20 g svježeg uzorka) uz dodatak izotopski obilježenih surogata PAH-ova prije ekstrakcije. Ekstrakcija je provedena diklormetanom u uređaju za ubrzanu visokotlačnu ekstrakciju (ASE 200; eng. Accelerated Solvent Extraction) pri uvjetima od 100 °C i 138 bara. Ekstrakti su upareni na rotacijskom uparivaču na mali volumen te su pročišćeni gel-permeacijskom kromatografijom radi uklanjanja masti. Pročišćeni ekstrakti ponovo su upareni na mali volumen i prebačeni u n-heksan, a zatim su frakcionirani na kombiniranom stupcu aluminijevog oksida deaktiviranog s 5% vode i silikagela aktiviranog na 200 °C. Nakon nanošenja ekstrakta, adsorpcijska kolona najprije je eluirana n-heksanom (15 mL) kako bi se

uklonili zasićeni ugljikovodici, a zatim su PAH-ovi prikupljeni u drugoj frakciji eluacijom s 20 mL smjese heksana i diklormetana (8:2). Tako pročišćena frakcija uparena je do suha na rotacijskom uparivaču i otopljena u 0,5 ml *n*-heksana. Obradeni ekstrakt analiziran je na vezanom sustavu plinska kromatografija-spektrometrija masa (Agilent Technologies 7890A GC i MSD 5975C inert XL/CI), opremljenom kolonom DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) (slika 4.1.1.1.), uz kromatografsku separaciju na koloni DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Za odjeljivanje PAH-ova primijenjeno je temperaturno programiranje brzinom 5 $^{\circ}$ C/min u rasponu od 50 do 300 $^{\circ}$ C. Kvantitativno određivanje ciljanih spojeva provedeno je praćenjem odabranih iona uz upotrebu deuteriranih PAH-ova kao internih standarda. Granica kvantifikacije metode za fluoranten i benzo(a)piren iznosila je 0,1 μ g/kg, a mjerna nesigurnost iznosila je 15-30 %. Metoda je bazirana na normi HRN EN ISO 18287:2011.



Slika 4.1.1.1. GC-MS instrument za određivanje PAH-ova, pesticida i polibromiranih difeniletera.

4.1.2. Određivanje kloriranih pesticida heksaklorbenzena, heptaklora i heptakloreoksida u bioti

Klorirani pesticidi heksaklorbenzen, heptaklor i heptaklorepoxid analizirani su u uzorku liofiliziranog i homogeniziranog mišićnog tkiva riba (ekvival. težini 15 g svježeg uzorka) uz dodatak izotopski obilježenog pentaklorbenzena i ϵ -HCH kao surogata prije ekstrakcije. Ekstrakcija je provedena diklormetanom u uređaju za ubranu visokotlačnu ekstrakciju (ASE 200; eng. Accelerated Solvent Extraction) pri uvjetima od 100 $^{\circ}$ C i 138 bara. Nakon uparavanja na mali volumen na rotacijskom uparivaču, dobiveni ekstrakti su prvo pročišćeni gel-permeacijskom kromatografijom radi uklanjanja masti. Tako pročišćeni ekstrakti dodatno su obrađeni izmućkivanjem s koncentriranom sumpornom kiselinom radi potpunijeg uklanjanja masti. Nakon toga slijedila je frakcionacija ekstrakata na kombiniranom stupcu aluminijevog oksida deaktiviranog s 5% vode i silikagela aktiviranog na 200 $^{\circ}$ C. Pri tom su zasebno prikupljene dvije frakcije: nepolarna (eluacija *n*-heksanom), koja sadrži heksaklorbenzen te polarnija (eluacija smjesom heksana i diklormetana, 8:2) koja sadrži

heptaklor i heptaklorepoksid. Te su frakcije zasebno ukoncentrirane na mali volumen (0,5 mL) i analizirane na vezanom sustavu plinska kromatografija-spektrometrija masa (Agilent Technologies 7890A GC i MSD 5975C inert XL/CI) (slika 4.1.1.1), uz kromatografsku separaciju na koloni DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) te detekciju uz upotrebu negativne kemijske ionizacije (NCI). Kvantitativno određivanje ciljanih spojeva provedeno je uz upotrebu obilježenog pentaklorbenzena i ϵ -HCH kao internih standarda. Granica kvantifikacije metode za heksaklorbenzen iznosila je 0,02 μ g/kg, a za heptaklor i heptaklorepoksid 0,05 μ g/kg. Granica detekcije bila je niža od 0,01 μ g/kg. Mjerna nesigurnost za heksaklorbenzen iznosila je 30 %, a za za heptaklor i heptaklorepoksid 40%. Metoda je bazirana na normi HRN EN ISO 6468:2002.

4.1.3. Određivanje polibromiranih difeniletera (PBDE) u bioti

Polibromirani difenileteri analizirani su u uzorku liofiliziranog i homogeniziranog mišićnog tkiva riba (ekvivalent mase 15 g svježeg uzorka) uz dodatak kongenera BDE-77 kao surogata prije ekstrakcije. Ekstrakcija je provedena diklormetanom u uređaju za ubrzanu visokotlačnu ekstrakciju (ASE 200; eng. Accelerated Solvent Extraction) kao što je već opisano za analizu kloriranih pesticida. Pročišćavanje ekstrakata radi uklanjanja masti također je provedeno u dva koraka upotrebom gel-permeacijske kromatografije i izmućkivanja s koncentriranom sumpornom kiselinom. Završna obrada uzorka uključivala je frakcionaciju pročišćenog ekstrakata na kombiniranom stupcu aluminijevog oksida deaktiviranog s 5% vode i silikagela aktiviranog na 200 °C. Nakon što su nepolarni sastojci eluirani s kolone n-heksanom, PBDE su prikupljeni u drugoj frakciji eluacijom pomoću smjese heksana i diklormetana (8:2). Ta je frakcija ukoncentrirana na mali volumen (0,5 mL) i analizirana na vezanom sustavu plinska kromatografija-spektrometrija masa (Agilent Technologies 7890A GC i MSD 5975C inert XL/CI) (Slika 4.1.1.1), uz kromatografsku separaciju na koloni DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) te uz primjenu negativne kemijske ionizacije (NCI). Kvantitativno određivanje ciljanih 6 kongenera PBDE spojeva provedeno je uz upotrebu kongenera BDE-77 kao internog standarda. Granica kvantifikacije metode za pojedinačne kongenere iznosila je 0,002 μ g/kg. Mjerna nesigurnost iznosila je 35 %. Metoda je bazirana na normi HRN EN ISO 6468:2002.

4.1.4. Određivanje heksaklorobutadiena (HCBD) i heksabromciklododekana (HBCD) u bioti

Heksaklorbutadien (HCBD) i heksabromciklododekan (HBCD) analizirani su u alikvotu liofiliziranog i homogeniziranog uzorka cijele ribe (ekvival. težini 5 g svježeg uzorka) uz dodatak izotopski obilježenih surogata, pentaklobenzena i Υ -HBCD. Ekstrakcija je načinjena metodom prema Smedesu (Haedrich i sur. 2020) kojom se postiže učinkovita ekstrakcija ukupnih lipofilnih spojeva. Nakon uparavanja na rotacijskom uparivaču i prebacivanja u n-heksan, upareni ekstrakti pročišćeni su koncentriranom sumpornom kiselinom radi uklanjanja masti. Završna faza pročišćavanja uključivala je frakcionaciju ekstrakata na stupcu deaktiviranog aluminijevog oksida (5 % vode). Pri tom su zasebno prikupljene dvije frakcije: nepolarna frakcija (eluacija n-heksanom), koja sadrži heksaklorbutadien, te polarnija frakcija

(eluacija smjesom heksana i diklormetana, 50:50) koja sadrži izomere heksabromciklododekana (HBCD). Dobivena frakcija koja sadrži HBCD ukoncentrirana je na mali volumen (0,5 mL) i analizirana na vezanom sustavu plinska kromatografija-spektrometrija masa (Agilent Technologies 7890A GC i MSD 5975C inert XL/CI) (slika 4.1.1.1.), uz kromatografsku separaciju na koloni DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Kvantitativno određivanje HBCD provedeno je uz upotrebu izotopski obilježenog pentaklorbenzena kao internog standarda. Granica kvantifikacije za HBCD bila je 0,1 μ g/kg, a mjerna nesigurnost iznosila je 30 %.

HBCD frakcija uparena je do suha i prebačena u 0,5 mL metanola te je analizirana na vezanom sustavu tekućinska kromatografija tandemna spektrometrija masa Thermo Electron TSQ AM (San Jose, CA, USA) (slika 4.1.4.1.), koji je bio opremljen izvorom za ionizaciju elektroraspršenjem. Određivanje je triju izomera (α , β , γ) HBCD provedeno je u negativnom načinu rada nakon HPLC separacije u sustavu s obrnutom fazom. Detekcija ciljanih sastojaka načinjena je metodom praćenja karakterističnih tranzicija na masenom analizatoru s trostrukim kvadrupolom. Kvantitativno određivanje izomera HBCD provedeno je uz upotrebu izotopski obilježenog surogata γ -HBCD. Granica kvantifikacije za HBCD bila je 0,3 μ g/kg, a mjerna nesigurnost iznosila je 40%.



Slika 4.1.4.1. LC-MS/MS instrument za određivanje PFOS, HBCD i kvinoksifena.

4.1.5. Određivanje perfluoroktansulfonske kiseline (PFOS) u bioti

Određivanje perfluoroktansulfonske kiseline (PFOS) i perfluoroktanske kiseline (PFOA) u uzorcima riba uključivalo je ekstrakciju alikvota liofiliziranog mišićnog tkiva (ekvival. težini 1g svježeg uzorka) metanolom, pročišćavanje ekstrakta na kolonici za ekstrakciju na čvrstoj fazi Oasis HLB te konačnu analizu ekstrakata na vezanom sustavu tekućinska kromatografija – tandemna spektrometrija masa (LC-MS/MS) na uređaju Thermo Electron TSQ AM (San Jose, CA, USA; slika 4.1.4.1.). Dvostruka ekstrakcijom metanolom provedena je na laboratorijskoj tresilici (350 okr/min). Nakon centrifugiranja (5 min, 2000 okr/min), bistri su ekstrakti udruženi i upareni na manji volumen (0,5 mL) te su nakon dodatka 9,5 mL vode pročišćeni na kolonici Oasis HLB. Pročišćeni ekstrakti upareni su na 0,5 mL i analizirani na

vezanom sustavu LC/MS/MS uz primjenu ionizacije elektroraspršenjem u negativnom načinu rada. Kromatografsko odjeljivanje PFOS i PFOA načinjeno je u sustavu s obrnutom fazom. Detekcija ciljanih sastojaka načinjena je metodom praćenja karakterističnih tranzicija na masenom analizatoru s trostrukim kvadrupolom. Kvantitativno određivanje provedeno je uz upotrebu izotopski obilježenih surogata PFOS i PFOA. Granica kvantifikacije za PFOS iznosila je 0,3 µg/kg, a mjerna nesigurnost je bila 40 %.

4.1.6. Određivanje dikofola u bioti

Dikofol je analiziran u alikvotu liofiliziranog i homogeniziranog uzorka cijele ribe (ekvivalent mase 5 g svježeg uzorka) uz dodatak izotopski obilježenog surogata. Ekstrakcija je provedena metodom prema Smedesu (Haedrich et al. 2020) kojom se postiže učinkovita ekstrakcija ukupnih lipofilnih spojeva. Nakon uparavanja na rotacijskom uparivaču i prebacivanja u *n*-heksan, upareni ekstrakti pročišćeni su koncentriranom sumpornom kiselinom radi uklanjanja masti. Završna faza pročišćavanja uključivala je frakcionaciju ekstrakata na stupcu deaktiviranog aluminijevog oksida (5% vode). Najprije je eluirana nepolarna frakcija (eluacija *n*-heksanom), a zatim je dikofol eluiran u drugoj frakciji smjesom heksana i diklormetana (50:50). Dobivena frakcija ukoncentrirana je na mali volumen (0,5 mL) i analizirana na vezanom sustavu plinska kromatografija-spektrometrija masa (Agilent Technologies 7890A GC i MSD 5975C inert XL/CI; slika 4.1.1.1.), uz kromatografsku separaciju na koloni DB-5MS (30m x 0,25 mm x 0,25 µm). Za detekciju je primijenjena negativna kemijska ionizacija (NCI) uz praćenje odabranih iona. Kvantitativno određivanje dikofola provedeno je uz upotrebu izotopski obilježenog internog standarda. Granica kvantifikacije za dikofol bila je 1 µg/kg, a mjerna nesigurnost iznosila je 40 %.

4.1.7. Određivanje sadržaja ukupne žive (HgT) u bioti

Na približno 0,2 g liofiliziranog uzorka biote dodaju se kiseline visoke čistoće (Selectipur[®]): 1 mL HClO₄ (70 %) i 9 mL HNO₃ (65 %). Uzorci se podvrgnu postupku razgradnje na vrućoj ploči (hot plate) (10 h). Nakon hlađenja, uzorci se razrijede Milli-Q[®] vodom do konačnog volumena od 20 mL. Koncentracija žive mjeri se metodom atomske apsorpcijske spektrometrije hladnih para (CV-AAS) na uređaju Mercury Monitor 3200 (Thermo Separation Products, SAD) (slika 4.1.7.1.). Ova metoda obuhvaća redukciju kemijskih vrsta žive u Hg(0) otopinom 10 % kositrovog (II) klorida (SnCl₂), adsorpciju/desorpciju na zlatnoj žici te detekciju elementarne žive (Hg(0)) na AAS detektoru. Blank sustava predstavlja signal Hg u otopini SnCl₂ nakon što se kroz nju više puta propusti struja čistog dušika. U tako pročišćenu otopinu dodaje se poznata količina standardne otopine Hg koja se izmjeri, te se potom izmjeri uzorak poznatog volumena. Granica detekcije metode, izračunata na temelju 3 standardne devijacije mjerenja blanka Milli-Q[®] vode, iznosi 0,001 mg/kg. Validacija metode provedena je višekratnim mjerenjem certificiranog referentnog materijala IAEA-452 (homogenizirano tkivo *Pecten maximus*) i ERM[®]-BB422 (mišićno tkivo *Pollachius virens*). Sve izmjerene koncentracije bile su unutar 5 % od certificirane vrijednosti.



Slika 4.1.7.1. Uređaj za analizu žive - CV-AAS, Mercury Monitor 3200, (Thermo Separation Products, SAD)

4.1.8. Određivanje dioksina i njima srodnih spojeva u bioti

- referenca: EPA 1613B,
- metoda: metoda izotopnog razrjeđenja,
- instrumentalni princip: plinska kromatografija visoke razlučivosti i masena spektrometrija visoke razlučivosti (HRGC/HRMS), (Slika 4.1.8.1).



Slika 4.1.8.1. Instrument (HRMS-Finnigan MAT 95 XL-upgraded to MAT XP) za određivanje dioksina (NZLOH)

Kratak opis postupka:

Uzorcima je dodana standardna otopina izotopno obilježenih spojeva. Uzorci su zatim ekstrahirani postupkom kruto-tekuće ekstrakcije smjesom organskih otapala. Ekstrakti uzoraka pročišćeni su kolonskom kromatografijom različitim adsorbensima (kiseli, lužnati,

neutralni silikagel). Uslijedilo je pročišćavanje ekstrakata uzoraka naprincipu kromatografije isključenjem te separacija, odnosno izolacija, frakcije spojeva PCDD/F na ugljikovoj koloni. Ekstrakti uzoraka analizirani su metodom HRGC/HRMS. Parametri korištene metode opisani su u tablici 4.1.8.1.

Tablica 4.1.8.1. Osnovne informacije o analizama dioksina i spojeva srodnih dioksinima u bioti.

Pokazatelj	Metoda	Oznaka norme	Mjerna nesigurnost	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
Dioksini i spojevi poput dioksina					
2,3,7,8-T4CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,7,8-PCCDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,4,7,8-H6CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,6,7,8-H6CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,7,8,9-H6CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
2,3,7,8-T4CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,7,8-P5CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
2,3,4,7,8-P5CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,4,7,8-H6CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,6,7,8-H6CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,7,8,9-H6CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
2,3,4,6,7,8-H6CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00002	0,00005
1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
3,3',4,4'-T4CB (PCB 77)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
3,3',4',5-T4CB (PCB 81)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
2,3,3',4,4'-P5CB (PCB 105)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
2,3,4,4',5-P5CB (PCB 114)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
2,3',4,4',5-P5CB (PCB 118)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
2,3',4,4',5'-P5CB (PCB 123)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
3,3',4,4',5-P5CB (PCB 126)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
2,3,3',4,4',5-H6CB (PCB 156)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
2,3,3',4,4',5'-H6CB (PCB 157)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
2,3',4,4',5,5'-H6CB (PCB 167)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
3,3',4,4',5,5'-H6CB (PCB 169)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB (PCB 189)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,00005	0,0001

4.2. Prioritetne i onečišćujuće tvari u sedimentu

Analize prioritarnih tvari i onečišćujućih tvari u uzorcima sedimenata provedene su u laboratorijima Zavoda za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković, Zagreb (IRB-ZIMO) i u Nacionalnom laboratoriju za zdravlje, okoliše i hranu, Maribor, Slovenija (NLZOH). U Tablici 4.2.1. prikazani su osnovni tehnički podaci o analitičkim metodama koje su primijenjene u ovoj studiji.

Tablica 4.2.1. Osnovne informacije o analizama prioritarnih i onečišćujućih tvari u sedimentu.

Prioritetna/onečišćujuća tvar	Odgovorni laboratorij	Metoda
Kadmij (Cd i njegovi spojevi)	IRB-ZIMO	HR ICP-MS
Olovo (Pb i njegovi spojevi)	IRB-ZIMO	HR ICP-MS
Nikal	IRB-ZIMO	HR ICP-MS
Krom	IRB-ZIMO	HR ICP-MS
Bakar	IRB-ZIMO	HR ICP-MS
Cink	IRB-ZIMO	HR ICP-MS
Arsen	IRB-ZIMO	HR ICP-MS
Živa (Hg i njezini spojevi)	IRB-ZIMO	CV-AAS
Tributilkositrovi spojevi	IRB-ZIMO	GC-PFPD (bazirano na normi HRN EN ISO 23161:2011)
Policiklički aromatski ugljikovodici - Antracen	IRB-ZIMO	GC-MS
Policiklički aromatski ugljikovodici - fluoranten	IRB-ZIMO	
Policiklički aromatski ugljikovodici - benzo(a)piren	IRB-ZIMO	
Poliklorirani bifenili (PCB-7)	IRB-ZIMO	GC-MS
Heksaklorobutadien (HCBd)	IRB-ZIMO	GC-MS
Heksaklorobenzen	IRB-ZIMO	
Heksaklorocikloheksan (HCH)	IRB-ZIMO	
Pentaklorobenzen	IRB-ZIMO	
Heptaklor i heptaklorepoksidi	IRB-ZIMO	
Polibromirani difenileteri (PBDE)	IRB-ZIMO	GC-NCI-MS
Heksabromciklododekan (HBCD)	IRB-ZIMO	LC-MS/MS
Perfluorktansulfonska kiselina (PFOS)	IRB-ZIMO	LC-MS/MS
Dikofol	IRB	GC-NCI-MS
Di(2-etilheksil)ftalat (DEHP)	IRB-ZIMO	GC-MS
Kvinoksifen	IRB-ZIMO	LC-MS
Kloralkani C10-13	NLZOH	GC-NCI-MS
Dioksini i spojevi poput dioksina	NLZOH	HRGC/HRMS

4.2.1. Određivanje sadržaja toksičnih metala (Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Zn, As) u sedimentu

Suhi uzorci sedimenta (oko 0,05 g) razgrađeni su smjesom mineralnih kiselina u zatvorenom mikrovalnom sustavu Multiwave ECO, Anton, Paar u dva koraka: 1) 4 mL HNO₃ + 1 mL HCl + 1 mL HF i 2) 6 mL otopine borne kiseline, H₃BO₃. Nakon hlađenja, uzorci su razrijeđeni MilliQ-vodom i dodan je interni standard indij. Koncentracije metala u uzorku određene su tehnikom masene spektrometrija visoke rezolucije uz induktivno spregnutu plazmu (HR ICP-MS, Thermo Finnigan, Njemačka; slika 4.2.1.1.), a kvantifikacija je napravljena uz primjenu vanjske kalibracije. Kontrola kvalitete mjerenja koncentracije metala u sedimentu provedena je analizom odgovarajućih standardnih referentnih materijala za riječni sediment, NCS DC 73309 (GBW 07311) i tlo (NCS DC 773902 (GBW 7410) (Kina). Granice kvantifikacije za određivanje metala u sedimentu iznosile su (u mg/kg): 0,1 za kadmij (Cd) i arsen (As); 1,0 za olovo (Pb), nikal (Ni), krom (Cr) i bakar (Cu) te 5 za cink (Zn), uz mjernu nesigurnost od 10%.



Slika 4.2.1.1. Instrument HR ICPMS za određivanje onečišćujućih toksičnih metala te aluminija (Al) i fosfora (P) u sedimentu.

4.2.2. Određivanje sadržaja ukupne žive (HgT) u sedimentu

Na približno 0,2 g uzorka liofiliziranog sedimenta doda se smjesa kiselina visoke čistoće (Selectipur[®]): 1 mL HClO₄ (70 %) i 9 mL HNO₃ (65 %). Uzorci se podvrgnu postupku razgradnje na vrućoj ploči (hot plate) (10 h). Nakon hlađenja, uzorci se razrijede Milli-Q[®] vodom do konačnog volumena od 20 mL.

Koncentracije žive mjere se metodom atomske apsorpcijske spektrometrije hladnih para (CV-AAS) na uređaju Mercury Monitor 3200 (Thermo Separation Products, SAD).

Ova metoda obuhvaća redukciju kemijskih vrsta žive u Hg(0) s otopinom 10 % SnCl₂, adsorpciju/desorpciju na zlatnoj žici te detekciju Hg(0) na AAS detektoru. Blank sustava predstavlja signal Hg u otopini SnCl₂ nakon što se kroz nju više puta propusti struja čistog dušika. U tako pročišćenu otopinu dodaje se poznata količina standardne otopine Hg koja se izmjeri, te se potom izmjeri uzorak poznatog volumena. Granica detekcije metode, izračunata na temelju 3 standardne devijacije mjerenja blanka Milli-Q[®] vode, iznosi 0,001 mg/kg. Validacija metode je provedena višekratnim mjerenjem certificiranog referentnog materijala IAEA-405 (estuarijski sediment). Sve izmjerene koncentracije bile su unutar 5 % od certificirane vrijednosti.

4.2.3. Određivanje tributilkositra (TBT) u sedimentu

Odvagano je 0,2-2 g usitnjenog suhog sedimenta te je u uzorak dodan tripropilkositrov klorid (TPrT) kao interni standard. Ekstrakcija organokositrovih spojeva iz sedimenta provedena je s 10-20 ml octene kiseline u ultrazvučnoj kupelji u vremenskom intervalu od 30 minuta te je talog sedimenta odvojen od ekstrakta centrifugiranjem. U daljnjem analitičkom postupku (derivatizacija i ekstrakcija u organsku fazu) korišteno je 0,2-1 ml ekstrakta. Derivatizacija TBT-a provedena je natrijtetraetilboratom pri čemu su nastali organokositrovi derivati istovremeno prevedeni u organsku fazu (1 mL heksana). Organokositrovi spojevi u konačnom ekstraktu određeni su tehnikom GC-PFPD na plinskom kromatografu (GC) s pulsno-plamenim fotometrijskim detektorom (PFPD) uz korištenje optičkih filtera OG590 i BG12 (slika 4.2.3.1.). Za odjeljivanje spojeva korištena je kapilarna kolona CP-Sil 5 CB (30 m x 0,32 mm i.d., 100 % dimetil polisiloksan), a u uređaj je injektirano 2 μL uzorka. Koncentracija organokositrovih spojeva je kvantificirana pomoću kalibracijske metode standardnog dodatka. Kontrola kvalitete mjerenja butilkositrovih spojeva provedena je istovremenim mjerenjem odgovarajućeg certificiranog referentnog materijala za morski sediment PACS-2 (NRCC, Kanada). Granica kvantifikacije metode je iznosila 1 μgTBT/kg, a mjerna nesigurnost je bila unutar 10 %. Opisana metoda utemeljena je na Normi HRN EN ISO 23161:2011.



Slika 4.2.3.1. Instrument GC-PFPD za određivanje TBT-a u sedimentu.

4.2.4. Određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika (antracen, fluoranten i benzo(a)piren) i polikloriranih bifenila (PCB) u sedimentu

Analiza policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) načinjena je u uzorcima suhog, homogeniziranog i usitnjenog sedimenta u koje je prije ekstrakcije dodana smjesa izotopno obilježenih surogata PAH-ova i PCB-kongenera PCB-116. Ekstrakcija uzoraka (oko 25 g) provedena je diklormetanom u uređaju za ubrzanu visokotlačnu ekstrakciju (ASE 200; eng. Accelerated Solvent Extraction) pri uvjetima od 100 °C i 138 bara. Dobiveni ekstrakt osušen je dodatkom bezvodnog natrijevog sulfata i uparen na volumen 1 ml na rotacijskom uparivaču te je potom pročišćen gel-permeacijskom kromatografijom radi uklanjanja sumpora i drugih koekstrahiranih tvari. Nakon toga, ekstrakt je uparen do suha, a suhi ostatak otopljen u 1 ml n-heksana. Alikvot ekstrakta ekvivalentan masi 20 g suhog sedimenta pročišćen je frakcioniranjem na kombiniranom stupcu aluminijskog oksida deaktiviranog s 5% vode i silikagela aktiviranog na 200 °C. Nakon nanošenja ekstrakta, adsorpcijska kolona najprije je eluirana n-heksanom (15 mL) da se uklone zasićeni ugljikovodici, a zatim su PAH-ovi prikupljeni u drugoj frakciji eluacijom s 20 mL smjese heksana i diklormetana (8:2). Tako pročišćena frakcija uparena je na mali volumen (0,5 ml n-heksana) te je analizirana na vezanom sustavu plinska kromatografija-spektrometrija masa (Agilent Technologies 7890A GC i MSD 5975C inert XL/CI), opremljenom kolonom DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) (slika 4.1.1.1.) kao što je opisano ranije za analizu uzoraka biote. Kvantitativno određivanje ciljanih nesupstituiranih PAH-ova provedeno je praćenjem odabranih iona uz upotrebu deuteriranih PAH-ova kao internih standarda. Granica kvantifikacije metode pojedinačne PAH-ove iznosila je 0,1 µg/kg, a mjerna nesigurnost bila je 30 %. Metoda je bazirana na normi HRN EN ISO 18287:2011. Analiza kongenera PCB-a (PCB-6) načinjena je u konačnom ekstraktu koji je sadržavao smjesu dviju frakcija dobivenih separacijom o omjeru 1:1, a za analizu upotrijebljena je ista instrumentacija kao i za PAH-ove. Kvantitativno određivanje načinjeno je praćenjem odabranih iona (SIM) te kalibracija je provedena

metodom unutrašnjeg standarda (PCB-116). Granica kvantifikacije metode za pojedinačne kongenere PCB-a iznosila je 0,1 µg/kg, a mjerna nesigurnost bila je 35 %.

4.2.5. Određivanje organoklorovih pesticida (heksaklorbenzen, heptaklor, heptaklor epoksid, heksaklorcikloheksan) i njima srodnih spojeva (pentaklorbenzen, heksaklorbutadien)

Analiza organoklorovih prioritetnih tvari načinjena je u alikvotima (oko 25 g) liofiliziranog, homogeniziranog i usitnjenog sedimenta uz prethodni dodatak izotopski obilježenog pentaklobenzena i ε-HCH kao internih standarda. Ekstrakcija uzoraka provedena je diklormetanom u uređaju za ubrzanu visokotlačnu ekstrakciju (ASE 200; eng. Accelerated Solvent Extraction) pri uvjetima od 100 °C i 138 bara. Dobiveni ekstrakt osušen je dodatkom bezvodnog natrijevog sulfata i uparen na volumen 1 ml na rotacijskom uparivaču te je zatim pročišćen gel-permeacijskom kromatografijom radi uklanjanja sumpora i drugih koekstrahiranih tvari. Nakon tog koraka, ekstrakt je uparen do suha te je prebačen u 1 ml n-heksana. Alikvot ekstrakta, ekvivalentan masi 20 g suhog sedimenta, pročišćen je frakcioniranjem na kombiniranom stupcu aluminijevog oksida deaktiviranog s 5% vode i silikagela aktiviranog na 200 °C. Nakon nanošenja ekstrakta, za analizu pesticida prikupljene su dvije frakcije: nepolarna frakcija eluirana n-heksanom (15 mL) sadržavala je heksaklorbenzen, pentaklorbenzen i heksaklorbutadien, a frakcija eluirana s 30 mL smjese heksana i diklormetana (8:2) sadržavala je polarnije pesticide, uključujući izomere heksaklorcikloheksana, heptaklor i heptaklorepoksid. Prikupljene frakcije uparene su na mali volumen (0,5 mL) i svaka zasebno analizirane na vezanom sustavu plinska kromatografija – spektrometrija masa (GC-MS; Agilent Technologies 7890A - MSD 5975C inert XL/CI) (Slika 4.1.1.1.) Za sve analize je korištena kromatografska kolona Agilent DB-5MS dimenzija 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm i temperaturno programiranje u rasponu od 50 do 300 °C u intervalima po 5°C/min. Za detekciju je primijenjena tehnika praćenja karakterističnih iona (eng. single ion monitoring; SIM), a kvantitativno određivanje provedeno je metodom internih standarda. Granice kvantifikacije bile su kako slijedi: heksaklorbutadien i pentaklorbenzen - 0,1 µg/kg; heksaklorbenzen, heksaklorcikloheksan - 0,1 µg/kg; heptaklor, heptaklorepoksid - 0,1 µg/kg. Mjerna nesigurnost je bila 10-30 %. Metoda se bazira na normi HRN EN ISO 6468:2002.

4.2.6. Određivanje polibromiranih difeniletera (PBDE) u sedimentu

Analiza odabranih 6 kongenera PBDE provedena je u alikvotima (oko 15 g) liofiliziranog, homogeniziranog i usitnjenog sedimenta uz prethodni dodatak kongenera BDE-77 kao internog standarda. Ekstrakcija uzoraka i pročišćavanje ekstrakata provedeno pri identičnim uvjetima kao i za organoklorove pesticide. Konačna obrada uzorka uključivala je frakcionaciju na kombiniranom stupcu aluminijevog oksida deaktiviranog s 5% vode i silikagela aktiviranog na 200 °C. Nakon nanošenja uzorka, najprije su eluacijom n-heksanom (15 mL) uklonjeni nepolarni spojevi, a zatim je eluacijom s 30 mL smjese n-heksana i diklormetana (8:2) prikupljena polarnija frakcija koja je sadržavala kongenere PBDE. Ta je frakcija uparena na mali volumen i analizirana na prisustvo kongenera BDE 28, 47, 99, 100,

153 i 154 upotrebom vezanog sustava plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS; Agilent Technologies 7890A - MSD 5975C inert XL/CI) (slika 4.1.1.1) koji je opisan za analizu PAH i organoklorovih pesticida. Za detekciju je primijenjena tehnika negativne kemijske ionizacije (eng. negative chemical ionization; NCI) uz praćenje karakterističnih iona (eng. single ion monitoring; SIM), a kvantitativno određivanje provedeno je metodom internog standarda. Granice kvantifikacije bila je 0,02 µg/kg, a mjerna nesigurnost je bila 10-30 %.

4.2.7. Određivanje heksabromciklododekana (HBCD) u sedimentu

Određivanje heksabromciklododekana (HBCD) provedeno je u alikvotu ekstrakta sedimenta dobivenog ubrzanom visokotlačnom ekstrakcijom i nakon pročišćavanja gel-permeacijskom kromatografijom kao što je opisano u postupku za određivanje PAH-ova i organoklorovih insekticida. Posljednji stupanj pročišćavanja uključivao je frakcionaciju na kombiniranom stupcu aluminijevog oksida i silikagela. Nakon elucije nepolarnih spojeva heksanom i smjesom heksana i diklormetana, HBCD je eluiran s kolone čistim diklormetanom. Diklormetanska frakcija uparena je do suha i prebačena u metanol (0,5 mL) te je analizirana na vezanom sustavu tekućinska kromatografija – tandemna spektrometrija masa (LC-MS/MS) na uređaju Thermo Electron TSQ AM (San Jose, CA, USA) (slika 4.1.4.1.) uz primjenu negativnog polariteta ionizacije. Analiza izomera HBCD provedena je uz primjenu ionizacije elektroraspršenjem u negativnom način rada, a detekcija ciljanih sastojaka načinjenu metodom praćenja karakterističnih tranzicija (eng. selected ion monitoring; SRM) na masenom analizatoru s trostrukim kvadrupolom (QqQ). Kromatografsko odjeljivanje izomera heksabromciklododekana načinjeno je u sustavu s obrnutom fazom pri čemu je primijenjena gradijentska elucija s binarnim sustavom otapala voda-metanol. Kvantitativno određivanje provedeno je uz upotrebu izotopski obilježenog surogata γ -HBCD koji je u uzorak dodan prije same ekstrakcije. Granica kvantifikacije za HBCD iznosila je 0,1 µg/kg, a mjerna nesigurnost 30 %.

4.2.8. Određivanje dikofola u sedimentu

Dikofol je iz uzoraka sedimenta ekstrahiran identičnom metodom kao i ostali lipofilni spojevi (PAH, PBDE i organoklorovi pesticidi), a prije same ekstrakcije u uzorak je dodan izotopski obilježeni surogat dikofola. Kvantitativno određivanje načinjeno je u alikvotima ekstrakta suhog i usitnjenog sedimenta (10-20 g). Nakon pročišćavanja ekstrakta gel-permeacijskom kromatografijom, ekstrakt je podvrgnut frakcionaciji prema polarnosti na kombiniranom stupcu aluminijevog oksida i silikagela. Adsorpcijska kolona najprije je eluirana n-heksanom i smjesom heksana i diklormetana (8:2) da bi se uklonili nepolarni sastojci, a zatim je elucijom diklormetanom prikupljena polarnija frakcija koja je sadržavala dikofol.

Analiza dikofola u tako pročišćenoj frakciji provedena je na vezanom sustavu plinska kromatografija-spektrometrija masa (Agilent Technologies 7890A GC i MSD 5975C inert XL/CI) (slika 4.1.1.1.), uz kromatografsku separaciju na koloni DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Za detekciju je primijenjena negativna kemijska ionizacija (eng. negative chemical ionization; NCI) uz praćenje odabranih iona (eng. selected ion monitoring; SIM).

Kvantitativno određivanje dikofola provedeno je uz upotrebu izotopski obilježenog internog standarda. Granica kvantifikacije za dikofol bila je 1 µg/kg, a mjerna nesigurnost iznosila je 40 %.

4.2.9. Određivanje perfluorktansulfonske kiseline (PFOS) u sedimentu

Za određivanje perfluoroktansulfonske kiseline (PFOS) i perfluoroktanske kiseline (PFOA) u uzorcima sedimenata upotrijebljena je ekstrakcija metanolom u kombinaciji s analizom ekstrakata na vezanom sustavu tekućinska kromatografija – tandemna spektrometrija masa (LC-MS/MS) na uređaju Thermo Electron TSQ AM (San Jose, CA, USA, slika 4.1.4.1.). Alikvoti uzorka usitnjenog i homogeniziranog suhog sedimenta (1 g) ekstrahirani su dvostrukom ekstrakcijom metanolom na laboratorijskoj tresilici (350 okr/min). Nakon centrifugiranja (5 min, 2000 okr/min), bistri su ekstrakti udruženi i upareni na manji volumen (1 mL). Pročišćavanje ekstrakta provedeno je uz upotrebu slabog anionskog izmjenjivača (aminopropil-silikagel). Pročišćeni ekstrakti upareni su na 0,5 mL i analizirani na vezanom sustavu LC/MS/MS uz primjenu ionizacije elektroraspršenjem u negativnom načinu rada. Kromatografsko odjeljivanje PFOS i PFOA načinjeno je u sustavu s obrnutom fazom pri čemu je primijenjena gradijentska elucije s binarnim sustavom otapala. Detekcija ciljanih sastojaka načinjena je metodom praćenja karakterističnih tranzicija na masenom analizatoru (eng. selected reaction monitoring; SRM) s trostrukim kvadrupolom (QqQ). Kvantitativno određivanje provedeno je uz upotrebu izotopski obilježenih surogata PFOS i PFOS. Granica kvantifikacije za PFOS iznosila je 0,5 µg/kg, a mjerna nesigurnost 30 %.

4.2.10. Određivanje di(2-etilheksil)ftalata (DEHP) u sedimentu

Određivanje koncentracija dietilheksilftalata u uzorcima provedeno je izmućkivanjem 1 g suhog i usitnjenog sedimenata diklormetanom (2 h, 350 okr/min) u koji je prethodno dodan izotopski obilježeni interni standard. Nakon centrifugiranja (10 min, 4200 okr/min) bistri supernatant je analiziran na vezanom sustavu plinska-kromatografija-spektrometrija masa (Agilent Technologies 7890A; MSD 5975C inert XL/CI) opremljenom kromatografskom kolonom DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). (Slika 4.1.1.1.). Detekcija DEHP provedena je praćenjem odabranih iona (SIM), a kvantitativno određivanje načinjeno je primjenom metode s unutarnjim standardom. Granica kvantifikacije za DEHP iznosila je 10 µg/kg, a mjerna nesigurnost je bila unutar 30 %.

4.2.11. Određivanje kvinoksifena u sedimentu

Kvinoksifen je ekstrahiran iz uzoraka sedimenta identičnom metodom kao i lipofilni spojevi (PAH, PBDE i organoklorovi pesticidi), a prije same ekstrakcije u uzorak je dodan izotopski obilježeni surogat kvinoksifena. Kvantitativno određivanje načinjeno je u alikvotima ekstrakta suhog i usitnjenog sedimenta (10-20 g). Nakon pročišćavanja ekstrakta gel-permeacijskom kromatografijom, ekstrakt je podvrgnut frakcionaciji prema polarnosti na kombiniranom stupcu aluminijevog oksida i silikagela. Adsorpcijska kolona najprije je eluirana *n*-heksanom i

smjesom *n*-heksana i diklormetana (8:2) kako bi se uklonili nepolarni sastojci, a zatim je eluacijom metanolom prikupljena polarna frakcija koja je sadržavala kvinoksifen.

Analiza kvinoksifena u metanolnoj frakciji provedena je na vezanom sustavu tekućinska kromatografija – tandemna spektrometrija masa (LC-MS/MS) na uređaju Thermo Electron TSQ AM (San Jose, CA, USA) (slika 4.1.4.1.) uz primjenu ionizacije elektroraspršenjem (eng. electrospray ionization; ESI) u pozitivnom načinu rada te uz detekciju ciljanih sastojaka metodom praćenja karakterističnih tranzicija (eng. selected reaction monitoring; SRM) na masenom analizatoru s trostrukim kvadrupolom (QqQ). Kromatografsko odjeljivanje načinjeno je u sustavu s obrnutom fazom na koloni Gemini C18 (5 µm, 150 x 3 mm) pri čemu je primijenjena gradijentska elucija s binarnim sustavom otapala. Kao otapalo A poslužila je voda s dodatkom 0,1% mravlje kiseline, a kao otapalo B metanol. Kvantitativno određivanje provedeno je uz upotrebu deuteriranog surogata kvinoksifena kao internog standarda. Granica određivanja kvinoksifena bila je 0,2 µg/kg, a mjerna nesigurnost iznosila je 40%.

4.2.12. Određivanje dioksina i njima srodnih spojeva i kloralkana u sedimentu

Određivanje dioksina u sedimentu

- referenca: EPA 1613B,
- metoda: metoda izotopnog razrjeđenja,
- instrumentalni princip: plinska kromatografija visoke razlučivosti i masena spektrometrija visoke razlučivosti (HRGC/HRMS) (Slika 4.1.8.1).

Kratki opis postupka:

Uzorcima je dodana standardna otopina izotopno obilježenih spojeva. Uzorci su zatim ekstrahirani postupkom kruto-tekuće ekstrakcije smjesom organskih otapala. Ekstrakti uzoraka pročišćeni su kolonskom kromatografijom različitim adsorbensima (kiseli, lužnati, neutralni silikagel). Usljedilo je pročišćavanje ekstrakata uzoraka po principu kromatografija isključenjem te separacija, odnosno, izolacija frakcije spojeva PCDD/F na ugljikovoj koloni. Ekstrakti uzoraka analizirani su metodom HRGC/HRMS. Parametri metode opisani su u Tablici 4.2.12.1.

Određivanje kloralkana, C10-C13

- referenca: Interna metoda GC/MS (negativna kemijska ionizacija),
- metoda: metoda internog standarda,
- instrumentalni princip: plinska kromatografija i masena spektrometrija-negativna kemijska ionizacija (GC/MS/NCI) (slika 4.2.12.1.).

Tablica 4.2.12.1. Osnovne informacije o provedenim analizama prioriternih tvari (kloralkana, dioksina i spojeva poput dioksina) u sedimentu.

Pokazatelj	Metoda	Oznaka norme	Mjerna nesigurnost	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
Kloralkani C10-C13	GC/MS/NCI	IM/GC MSD	30%	0,2	0,5
Dioksini i spojevi poput dioksina:					
2,3,7,8-T4CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,7,8-PCCDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,4,7,8-H6CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,6,7,8-H6CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,7,8,9-H6CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
2,3,7,8-T4CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,7,8-P5CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
2,3,4,7,8-P5CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,4,7,8-H6CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,6,7,8-H6CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,7,8,9-H6CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
2,3,4,6,7,8-H6CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDF	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
3,3',4,4'-T4CB (PCB 77)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
3,3',4',5-T4CB (PCB 81)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
2,3,3',4,4'-P5CB (PCB 105)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
2,3,4,4',5-P5CB (PCB 114)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
2,3',4,4',5-P5CB (PCB 118)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
2,3',4,4',5'-P5CB (PCB 123)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
3,3',4,4',5-P5CB (PCB 126)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
2,3,3',4,4',5-H6CB (PCB 156)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
2,3,3',4,4',5'-H6CB (PCB 157)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
2,3',4,4',5,5'-H6CB (PCB 167)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
3,3',4,4',5,5'-H6CB (PCB 169)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB (PCB 189)	HRGC/HRMS	EPA 1613B, EPA 1668C	20%	0,0002	0,0005

Kratki opis postupka:

Uzorcima je dodana standardna otopina internog standarda. Uzorci su zatim estrahirani postupkom kruto-tekuće ekstrakcije smjesom organskih otapala. Ekstrakti uzoraka pročišćeni su kolonskom kromatografijom različitim adsorbensima (kiseli, lužnati, neutralni silikagel, florisil). Ekstrakti uzoraka analizirani su metodom GC/MS/NCI s metanom kao reagensom. Parametri metode opisani su u Tablici 4.2.12.1.



Slika 4.2.12.1. Instrument Thermo Finnigan PolarisQ Ion Trap sa TRACE GC/MSn za određivanje kloralkana.

4.3. Analitički postupci za određivanje pratećih pokazatelja u bioti i sedimentu

4.3.1. Određivanje ukupnih lipida u tkivu riba i mekušaca

Određivanje ukupnih lipida u tkivu riba i mekušaca načinjeno je metodom prema Smedesu (Smedes, 1999). Ukratko, liofilizirani i homogenizirani uzorci cijele ribe, mišića ribe i mekog tkiva mekušaca (ekvivalentni 5 g mokre težine) ekstrahirani su smjesom 2-propanola, cikloheksana i vode u omjeru 8:10:8 uz upotrebu Ultra-Turrax homogenizatora. Nakon odjeljivanja gornjeg (cikloheksanskog) sloja ekstrakcija je ponovljena s dodatnim obrokom cikloheksana. Ekstrakti su udruženi i nakon uklanjanja otpala, osušeni ostatak (100 °C) odvagano je na analitičkoj vagi. Količina ukupnih lipida prikazana je kao postotni udio ekstrahiranih lipida u originalnom (svježem) uzorku pri čemu su korišteni podatci o postotnom udjelu vode koji su dobiveni zasebnom analizom tijekom pripreme uzoraka biote. Metoda je validirana u interkalibracijskoj provjeri, a mjerna nesigurnost je bila oko 10 % uz granicu određivanja od 0,1 % lipida po gramu svježeg tkiva.

4.3.2. Određivanje granulometrijskog sastava sedimenta

Granulometrijska analiza napravljena je metodom laserske difrakcije pomoću instrumenta LS 13320 (Beckman Coulter Ltd) (slika 4.3.2.1.). Instrument omogućava određivanje veličina čestica praškastih materijala u rasponu od 40 nm do 2 mm. Za analizu je korišten ALM modul, mjerni parametri: R.I. = 1,53; R.I.I. = 0,1; R.I. fluid = 1,33. Validacija metode provedena je unutar programa ispitivanja sposobnosti RV BAM-5.5-2016.



Slika 4.3.2.1. Instrument laserski difraktometar za određivanje veličine čestica sedimenta.

4.3.3. Određivanje aluminija (Al) i fosfora (P) u sedimentu

Suhi uzorci sedimenta (oko 0,05 g) razgrađeni su smjesom mineralnih kiselina u zatvorenom mikrovalnom sustavu Multiwave ECO, Anton, Paar u dva koraka: 1) 4 mL HNO₃ + 1 mL HCl + 1 mL HF i 2) 6 mL otopine borne kiseline, H₃BO₃. Nakon hlađenja, uzorci su razrijeđeni MilliQ-vodom i dodan je interni standard indij. Koncentracije metala u uzorku određene su tehnikom HR ICP-MS (masena spektrometrija visoke rezolucije uz induktivno spregnutu

plazmu), Thermo Finnigan, Njemačka (Slika 6), a kvantifikacija je izvršena uz primjenu vanjske kalibracije. Kontrola kvalitete mjerenja koncentracije metala u sedimentu provedena je analizom odgovarajućih standardnih referentnih materijala za riječni sediment, NCS DC 73309 (GBW 07311) i tlo (NCS DC 773902 (GBW 7410) (Kina). Granice kvantifikacije za određivanje Al i P u sedimentu iznosile su (u mg/kg): 60 za Al i 3 za P, uz mjernu nesigurnost od 10%.

4.3.4. Određivanje ukupnog dušika (N)

Ukupni dušik (N) u sedimentu određen je u Zavodu za opću proizvodnju bilja, Agronomskog fakulteta u Zagrebu, elementarnom analizom na CHNS analizatoru Elementar, Njemačka, prema propisu HRN ISO 13878:2004. Kontrola kvalitete analize kontrolirana je pomoću RM ISE i Wepal, a granica kvantifikacije iznosila je 0,01% uz mjernu nesigurnost od 5%.

4.3.5. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC)

TOC se analizira u liofiliziranim i dobro homogeniziranim sedimentima prema vlastitoj akreditiranoj metodi (LFKVS-PS 5.4/4 *Mjerenje TOC u sedimentu*, Izdanje 3 od 27.7.2017.) visokotemperaturnom katalitičkom oksidacijom (HTCO) u modulu za krute uzorke SSM-5000A (Shimadzu, Japan) koji je spojen na TOC- V_{CPH} analizator organskog ugljika (Shimadzu, Japan) (slika 4.3.5.1.). Liofilizirani i dobro homogenizirani uzorak se odvaže u keramičku lađicu, zakiseli kloridnom kiselinom (2M HCl) i ostavi preko noći na temperaturi ne višoj od 40°C kako bi se iz uzorka uklonio anorganski ugljik. Osušeni uzorak je spreman za mjerenje. Uzorak se uz pomoć kombiniranog katalizatora (Pt/Si + CoO) spaljuje na temperaturi od 900°C u visokotemperaturnoj oksidacijskoj komori u struji ekstra čistog zraka i kisika te se nastali CO₂ određuje uz pomoć nedisperzivnog infracrvenog detektora (NDIR).

TOC u sedimentu obično se mjeri u tri replike istog uzorka sedimenta. Konačnim rezultatom smatra se prosječna vrijednost svih mjerenih replika. Granica kvantifikacije iznosi 0,035%.



Slika 4.3.5.1. TOC- V_{CPH} (analizator organskog ugljika) + SSM-5000A (modul za krute uzorke), Shimadzu

5. REZULTATI

5.1. Uvodne napomene

U ovom su poglavlju prikazani i raspravljani rezultati određivanja prioriternih tvari u bioti i sedimentima pri čemu je osnovni naglasak stavljen na ocjenu kakvoće vodenog okoliša temeljem analiza biote, polazeći od kriterija koji su zadani Okvirnom direktivom o vodama EU te su uključeni i u hrvatsku legislativu (NN 96/2019). Međutim, radi potpunijeg sagledavanja antropogenih pritisaka na pojedine dijelove (vodna tijela) kopnenih površinskih voda RH, u ocjenu stanja uključena je i evaluacija kakvoće slatkovodnih sedimenata, pri čemu je, u odsustvu općeprihvaćenih propisa na razini EU, upotrebljen nacionalni propis koji se primijenjuje u Norveškoj (Bakke i sur. 2010) te dostupna znanstvena literatura. Osim toga, uzimajući u obzir da koncentracije prioriternih tvari u znatnoj mjeri ovise i o okolišnim uvjetima, za interpretaciju podataka bit će korišteni prateći pokazatelji kao što su taksonomski i biometrijski podatci i udio lipida u uzorcima biote te granulometrijski sastav sedimenta i sadržaj aluminija (Al), fosfora (P), dušika (N) i ukupnog organskog ugljika (TOC) u sedimentu.

5.2. Raspodjela prioriternih tvari u bioti površinskih kopnenih voda RH

Sveobuhvatni pregled rezultata određivanja ukupnih lipida i prioriternih tvari u uzorcima biote dan je u tablici 5.2.1. u kojoj su crvenom bojom označene vrijednosti koje premašuju propisane kriterije SKVO. Osim toga, za svaki je pojedini pokazatelj u zasebnim poglavljima detaljnije raspravljena njegova raspodjela u različitim površinskim vodama RH s naglaskom na ocjenu sukladnosti izmjerenih koncentracija s propisanim kriterijima SKVO.

Tablica 5.2.1. Rezultati određivanja ukupnih lipida i prioriternih tvari u bioti površinskih kopnenih voda RH tijekom 2019.

R. br.	Lokacija	Ukupni lipidi			SKVO biota (NN 96/2019) (µg/kg m.t.)												
					20	0,0085	30	10	55	5	33	9,1	0,0065	167	0,0067	-	
					Hg	PBDE	Flu	HCB	HCBD	PAH-BaP	dikofol	PFOS	PCDD/PCDF	HBCD	HpC/HpCE	PCB	
		M	CR	MR	CR	MR	M	MR	CR	M	CR	MR	MR	CR	MR	MR	
		(% m.t.)			(µg/kg m.t.)												
2	Sava, nizvodno od utoka Bosne	0,5	11,2	3,4	104,3	0,406	4,5	0,35	0,09	0,3	<1	2,8	0,00051	0,5	<0,005	NP	
3	Sava, nizvodno od Slavenskog Broda	0,4	8,9	3,1	135,5	0,483	2,2	0,40	0,07	0,5	<1	3,2	0,00038	0,6	<0,005	NP	
4	Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec	NA	5,1	1,8	72,0	0,717	NA	0,11	0,08	NA	<1	3,2	0,0022	2,1	<0,005	NP	
5	Sava, Drenje-Jesenice	0,9	4,6	1,4	66,4	1,348	3,9	0,09	0,03	0,3	<1	6,9	0,00022	0,8	<0,005	NP	
6	Sava, Rugvica	0,6	4,8	1,1	44,7	0,420	2,0	0,07	<0,02	0,3	<1	3,7	0,00013	12,8	<0,005	NP	
7	Bosut, Apševci	0,7	4,8	1,0	43,1	0,017	2,5	0,04	0,04	0,1	<1	1,9	<0,00001	<0,1	<0,005	NP	
8	Orljava, most u Pleternici	0,5	2,4	0,8	57,7	0,663	2,5	0,08	<0,02	0,2	<1	0,7	0,00013	0,5	<0,005	NP	
9	Una, most na utoku	0,5	6,5	1,8	83,8	0,671	1,4	0,12	0,04	0,6	<1	2,1	0,0021	0,4	<0,005	NP	
11	Akumulacija Pakra, Banova Jaruga	0,9	1,8	0,7	72,5	0,045	5,1	0,04	<0,02	0,3	<1	0,6	0,00004	<0,1	<0,005	NP	
12	Ilova, Veliko Vukovje	0,5	0,7	0,5	32,3	0,058	1,5	0,02	0,04	0,1	<1	1,9	0,00055	<0,1	<0,005	NP	
13	Česma, Obedišće	0,7	8,7	4,2	113,1	0,430	2,5	0,25	0,03	0,2	<1	7,2	0,00059	0,1	<0,005	NP	
15	Kupa, Bubnjarci	0,9	1,4	0,9	69,0	1,514	4,5	0,04	0,03	<0,1	<1	0,6	0,0042	<0,1	<0,005	107,8	
16	Kupa, Mala Gorica	0,1	2,7	1,2	64,1	0,660	0,4	0,07	0,02	<0,1	<1	1,6	0,0051	0,35	<0,005	NP	
17	Glina, Glina	0,3	6,3	0,9	61,1	0,383	0,5	0,04	0,24	<0,1	<1	2,0	0,0065	0,1	<0,005	NP	
18	Korana, Velemerić	1,5	1,1	0,8	75,3	0,113	5,5	0,06	<0,02	<0,1	<1	1,3	0,00018	<0,1	<0,005	NP	

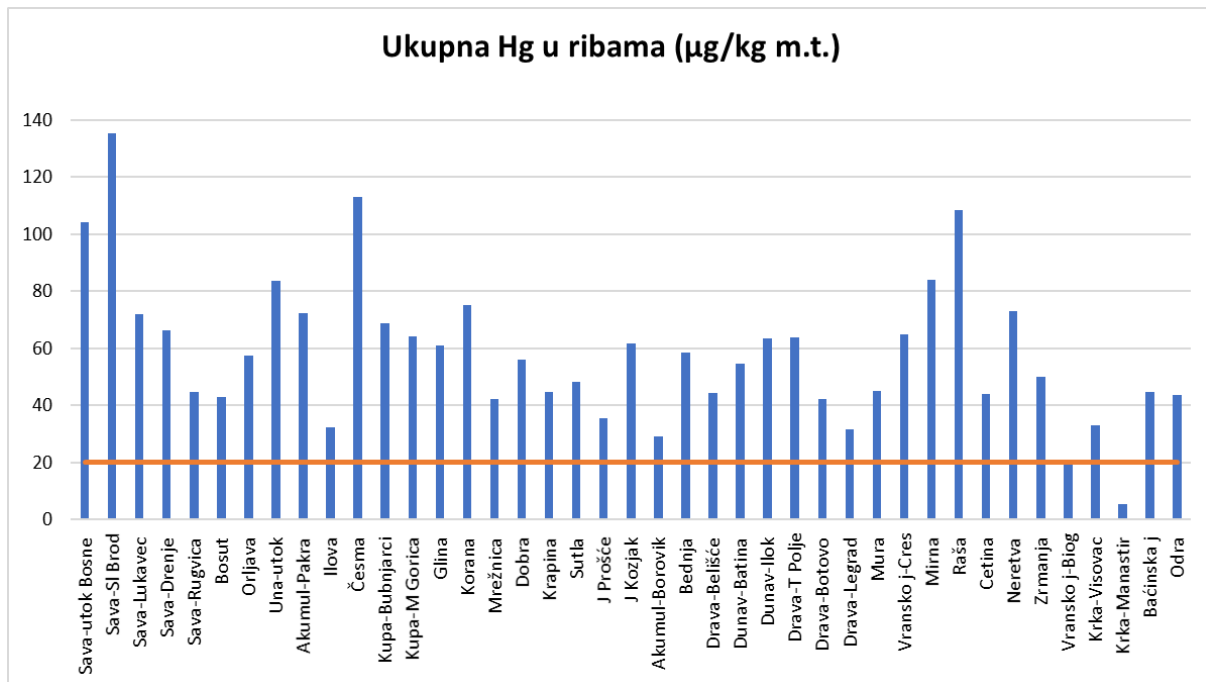
R. br.	Lokacija	Ukupni lipidi			SKVO biota (NN 96/2019) (µg/kg m.t.)														
					20	0,0085	30	10	55	5	33	9,1	0,0065	167	0,0067	-			
					Hg	PBDE	Flu	HCb	HCBD	PAH-BaP	dikofof	PFOS	PCDD/PCDF	HBCD	HpC/HPCE	PCB			
					M	CR	MR	CR	MR	M	MR	CR	M	CR	MR	MR	CR	MR	MR
					(% m.t.)			(µg/kg m.t.)											
19	Mrežnica, Mostanje	0,7	1,3	0,8	42,1	0,167	5,3	0,07	0,02	0,8	<1	1,1	0,00006	<0,1	<0,005	NP			
20	Dobra, Gornje Pokupje	2,1	2,1	0,8	56,1	0,171	4,9	0,06	0,02	<0,1	<1	1,7	0,00055	0,1	<0,005	NP			
21	Krapina, Kupljenovo	0,6	1,8	0,8	44,9	0,490	1,7	0,06	0,04	0,2	<1	3,3	0,00062	0,6	<0,005	NP			
22	Sutla, Harmica	0,5	3,2	1,0	48,2	0,329	0,8	0,06	<0,02	0,1	<1	2,4	0,0004	0,5	<0,005	NP			
23	Plitvička jezera, Prošćansko jezero	NA	2,5	0,8	35,6	0,013	NA	0,05	0,02	NA	<1	0,2	0,00003	<0,1	<0,005	NP			
24	Plitvička jezera, jezero Kozjak	NA	1,9	0,7	61,6	0,024	NA	0,05	0,03	NA	<1	<0,1	0,00004	<0,1	<0,005	NP			
25	Akumulacija Borovik	0,7	2,8	1,1	29,3	0,029	2,5	0,08	0,04	0,1	<1	0,1	0,00006	0,2	<0,005	NP			
26	Bednja, Mali Bukovec	0,8	2,9	0,8	58,6	0,136	3,4	0,08	<0,02	0,1	<1	1,1	0,00006	0,4	<0,005	NP			
27	Drava, Belišće	1,0	1,7	0,6	44,3	0,397	7,7	0,11	0,03	0,5	<1	1,4	0,00012	0,4	<0,005	NP			
29	Dunav, Batina, granični profil	0,8	5,9	1,9	54,7	0,147	6,2	0,38	0,03	0,4	<1	4,7	0,00017	0,2	<0,005	NP			
30	Dunav, Ilok - most	0,7	7,5	2,0	63,6	0,450	3,5	0,49	<0,02	0,5	<1	3,9	0,00037	<0,1	<0,005	NP			
32	Drava, Terezino Polje-Barč	0,5	2,3	0,9	63,7	0,202	3,5	0,12	0,03	0,3	<1	2,0	0,00012	0,1	<0,005	NP			
33	Drava, Botovo-Ortilos	0,5	2,2	0,7	42,2	0,139	5,5	0,10	0,02	0,8	<1	2,1	0,00008	0,3	<0,005	NP			
34	Drava, Legrad	1,6	2,4	0,7	31,6	0,051	4,4	0,10	<0,02	0,2	<1	2,0	0,00005	0,1	<0,005	NP			
35	Mura, Goričan	0,8	1,4	0,7	44,9	0,137	10,4	0,06	0,02	1,8	<1	2,5	0,00006	<0,1	<0,005	NP			
36	Jezero Vrana, Cres, oko 250 m od obale	0,3	1,6	2,5	65,1	0,014	0,3	0,16	0,18	<0,1	<1	<0,1	0,00028	<0,1	<0,005	NP			
37	Mirna, Portonski most	0,6	1,2	0,9	84,0	0,110	1,4	0,05	<0,02	<0,1	<1	1,3	0,00006	<0,1	<0,005	NP			
38	Raša, most Potpićan	NA	2,0	0,7	108,6	0,107	NA	0,06	0,10	NA	<1	0,4	0,00003	<0,1	<0,005	NP			

R. br.	Lokacija	Ukupni lipidi			SKVO biota (NN 96/2019) (µg/kg m.t.)														
					20	0,0085	30	10	55	5	33	9,1	0,0065	167	0,0067	-			
					Hg	PBDE	Flu	HCB	HCBD	PAH-BaP	dikofof	PFOS	PCDD/PCDF	HBCD	HpC/HpCE	PCB			
					M	CR	MR	CR	MR	M	MR	CR	M	CR	MR	MR	CR	MR	MR
					(% m.t.)			(µg/kg m.t.)											
39	Cetina, Radmanove Mlinice	NA	8,9	27,9	43,9	0,507	NA	0,87	0,04	NA	<1	1,0	0,00009	0,1	<0,005	NP			
40	Neretva, Metković	0,7	4,8	1,7	73,2	0,961	5,5	0,17	<0,02	2,2	<1	2,3	0,0006	0,3	<0,005	NP			
41	Zrmanja, Berberov Buk	0,9	1,8	0,7	50,2	0,023	2,2	0,04	<0,02	<0,1	<1	0,1	0,00003	<0,1	<0,005	NP			
42	Vransko jezero, motel	NA	2,4	0,7	20,0	<0,005	NA	0,03	0,03	NA	<1	<0,1	0,00007	<0,1	<0,005	NP			
43	Visovačko jezero, Visovac	0,7	3,3	1,0	33,1	0,023	1,4	0,06	<0,02	<0,1	<1	0,4	0,00007	<0,1	<0,005	NP			
44	Krka, Manastir	1,0	0,8	0,7	5,3	0,082	1,1	0,03	0,03	<0,1	<1	0,5	NA*	<0,1	<0,005	NP			
45	Baćinska jezera, jezero Crniševo	0,5	1,1	1,9	44,8	0,081	0,9	0,08	0,07	<0,1	<1	0,4	0,00016	<0,1	<0,005	NP			
46	Odra II, Čička poljana	0,7	3,8	0,7	43,7	0,026	2,7	0,03	0,03	0,2	<1	26,2	<0,00001	<0,1	<0,005	NP			

M- mekušci; CR – cijela riba; MR – mišić ribe; Hg – ukupna živa; PBDE- polibromirani difenileteri; Flu- fluoranten; HCB – heksaklorbenzen; HCBD – heksaklorbutadien; PAH – BaP – policiklički aromatski ugljikovodici – bezo(a)piren; PFOS - perfluoroktansulfonska kiselina i srodni spojevi; PCDD/PCDF – dioksini i njima srodni spojevi; HBCD – heksabromciklododekan; HpC/HpCE – heptaklor i heptaklorepoksidi; PCB - poliklorirani bifenili; NA -nije analizirano -uzorak mekušaca nije prikupljen; NA- nije analizirano – nedovoljno uzorka; NP- nije predviđeno programom. Koncentracije (c) > SKVO otisnute su crvenom bojom.

5.2.1. Ukupna živa

U bioti se, od 4 metala (kadmij - Cd, olovo - Pb, nikal - Ni, živa - Hg) koje treba pratiti u vodnim ekosustavima u okviru monitoringa, a koji su Okvirnom direktivom o vodama Europske unije 2000/60/EC (EC, 2000) definirani kao prioritetne tvari, zbog njene visoke toksičnosti i sposobnosti biomagnifikacije, prati samo živa (Hg). Raspodjela masenih udjela ($\mu\text{g}/\text{kg}$ m.t.) ukupne žive u uzorcima cijelih riba na 41 odabranoj postaji prikazana je na slici 5.2.1.1. Maseni udjeli Hg kretali su se u rasponu 5,3 - 135,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (prosječno 58,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$).



Slika 5.2.1.1. Raspodjela masenih udjela žive u uzorcima cijelih riba na 41 postaji. Smeđa crta - vrijednost SKVO za Hg od 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ m.t. (NN 96/2019).

Najviše vrijednosti masenog udjela Hg izmjerene su u uklijama iz Save (nizvodno od Slavenskog Broda, 135.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ i nizvodno od utoka Bosne, 104.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$) i Česme (113,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$) te u bijelom klenu iz Raše (108,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Vrijednosti ispod SKVO za Hg od 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ m.t. izmjerene su samo u ribama iz rijeke Krke kraj manastira (patuljasti somić, 5,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$) i Vranskog jezera kod Biograda (crvenperka, 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Od ukupno 41 uzorka, čak su u 39 uzoraka (više od 95 %) vrijednosti masenih udjela Hg bili iznad propisane SKVO vrijednosti za Hg u bioti. Ovdje je važno istaknuti da je vrijednost SKVO za Hg u ribama, koja je na osnovu toksikoloških efekata definirana u Okvirnoj direktivi o vodama Europske unije (2000/60/EC), niža od svih vrijednosti masenih udjela Hg u ribama navedenih u dostupnoj literaturi. Za ovaj izvještaj uzorkovano je čak 11 različitih vrsta riba u vodnim tijelima koja su međusobno vrlo različita po svojim značajkama, što vrlo otežava interpretiranje izmjerenih rezultata. Da bi mogli razlikovati antropogeni utjecaj na ribe u nekom vodenom ekosustavu od utjecaja prirodnih procesa biomagnifikacije karakterističnih za svako vodno tijelo, potrebno je u pojedinom ekosustavu utvrditi ovisnost sadržaja Hg o veličini ribe te pratiti koncentracije Hg u ribama u dužem vremenskom razdoblju. Konačno, za točnu usporedbu

masenih udjela Hg u različitim vrstama riba iz različitih vodenih ekosustava neophodno je provoditi visoko standardiziran višegodišnji monitoring (Fliedner i sur., 2016a).

5.2.2. Prioritetne organske tvari

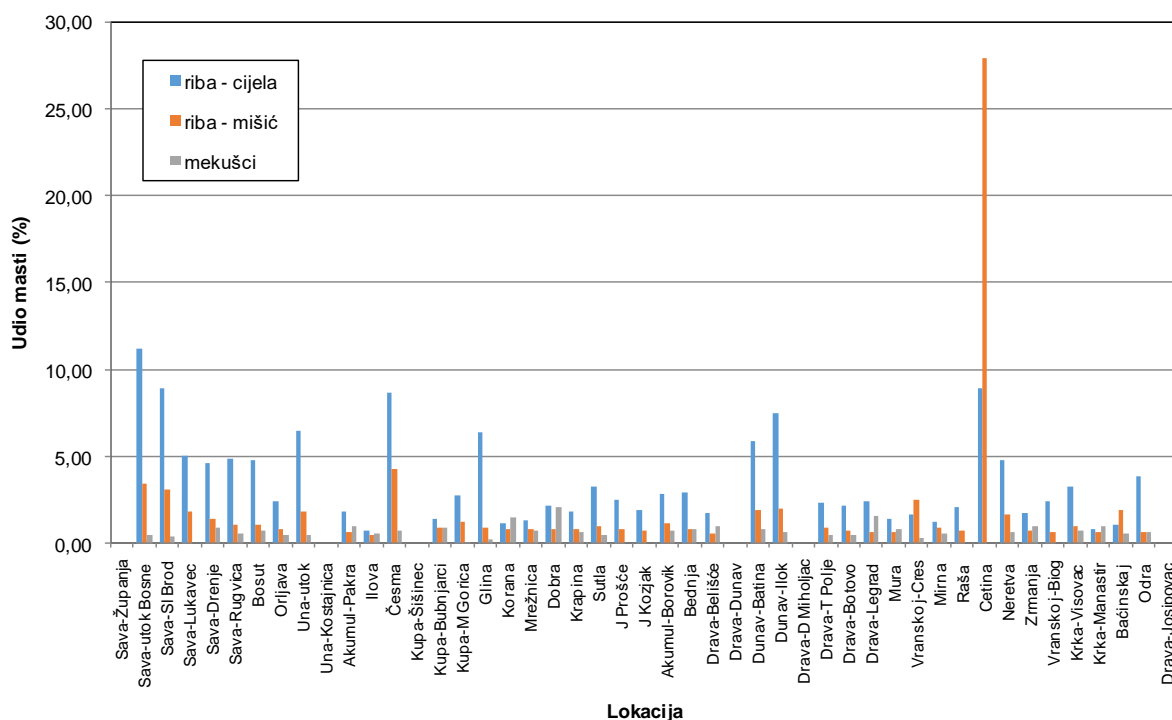
Većina prioriteta organskih tvari koje su Okvirnom direktivom o vodama predviđene za praćenje u bioti pripada postojećim organskim zagađivačima (POPs) čija je proizvodnja i upotreba zabranjena i/ili jako ograničena temeljem Stockholmske konvencije (<http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>) čija je potpisnica i Hrvatska. Radi se u pravilu o visokotoksičnim organohalogenim spojevima koji sadrže klor, brom i fluor koji su imali široku primjenu kao vrlo efikasni pesticidi te kao industrijske kemikalije. Iako je posljednjih dvadesetak godina u Europi došlo do snažnog smanjivanja unosa tih tvari u okoliš, njihove razine još uvijek predstavljaju značajan ekološki rizik. Pri tom se koncentracije koje i danas možemo detektirati u okolišu uglavnom pripisuju ranijim unosima i njihovom dugotrajnom zadržavanju u okolišu, ali nisu potpuno isključeni mogući ilegalni načini uporabe ili unošenje putem tzv. nenamjerne proizvodnje (npr. spaljivanjem otpada) na pojedinim lokacijama. Nadalje, iako su koncentracije POPS-ova u vodi u pravilu vrlo niske, zbog njihovih izrazitih lipofilnih svojstva dolazi do značajnog nakupljanja (akumulacije) tih tvari u vodenim organizmima i sedimentima. Stoga je monitoring biote najrelevantniji način za ocjenu stanja vodenog okoliša kad su u pitanju POPS-ovi. Policiklički aromatski ugljikovodici nisu obuhvaćeni popisom Stockholmske konvencije, ali su po svojim fizičko-kemijskim svojstvima i ekotoksičnim učincima vrlo slični ostalim POPS-ovima.

Analize prioriteta tvari u bioti načinjene su u svim prikupljenim uzorcima (41 uzorak riba i 35 uzoraka mekušaca). Uzorci riba prikupljeni su na svim lokacijama predviđenim programom, ali, zbog nedovoljne količine uzorka mišića ribe prikupljenog na postaji Krka, Manastir na toj postaji nije bilo moguće napraviti analizu dioksina i njima sličnih tvari. Uzorci mekušaca prikupljeni su na 35 od 41 lokacije predviđene programom (Tablica 5.2.1.), tako da na 6 lokacija nije bilo moguće napraviti analize policikličkih aromatskih ugljikovodika.

5.2.2.1. Ukupni lipidi

Bioakumulacija lipofilnih prioriteta tvari u bioti jako ovisi o njihovom sadržaju masti (lipida) te je za potpuniju interpretaciju rezultata jako važno poznavati udio masti u analiziranim uzorcima. Na slici 5.2.2.1.1 prikazani su podaci o sadržaju masti u svim prikupljenim uzorcima, uključujući cijelu ribu, mišić ribe i meko tkivo mekušaca. Kao što se vidi iz prikaza, sadržaj masti jako je varirao u ovisnosti o tipu uzorka i to u sljedećim rasponima: cijela riba – od 0,69 do 11,2 % (srednja vrijednost 3,53%); mišić ribe – od 0,5 do 27,9 % (srednja vrijednost 1,88 %); mekušci – 0,08 do 2,12 % (srednja vrijednost 0,73 %). Sadržaj masti u pravilu je najviši u cijeloj ribi, dok je u mišiću ribe i mekušcima nekoliko puta niži. U uzorcima koji su prikupljeni u ovom monitoringu postoje i neki izuzeci koje je dobro imati na umu prilikom interpretacije rezultata. Posebno se izdvaja ekstremno visok sadržaj

masti u mišiću jegulje (Cetina-Radmanove Mlinice) od 27,9 %, dok je udio masti u uzorku cijele jegulje višestruko niži (8,9 %). Takav odnos dijelom je posljedica činjenice da je uzorak mišića uzet iz većih primjeraka jegulje. Slično tome može se protumačiti i viši sadržaj masti u uzorcima mišića drlje iz Vranskog jezera na Cresu u odnosu na cijelu ribu. Ako se izuzmu uzorci u kojima je izmjereni sadržaj masti u mišiću bio veći nego u cijeloj ribi (Cetina-Radmanove Mlinice, Vransko jezero-Cres i Baćinska jezera), dobije se visoka korelacija ($r^2=0,70$) između dviju vrijednosti pri čemu je prosječni sadržaj u cijeloj ribi 2-3 puta viši. Sadržaj masti u mekušcima je vrlo nizak što vjerojatno utječe na akumulaciju lipofilnih spojeva. Tu činjenicu treba imati na umu kod interpretacije razine PAH-ova u usporedbi s prioritarnim tvarima koje se određuju u uzorcima riba. Kao što je poznato, razina PAH-ova u ribama nije dobar kriterij za detekciju opterećenja tim spojevima jer se PAH-ovi u ribama intenzivno metaboliziraju što rezultira nižim koncentracijama od onih koje se očekuju na temelju biokoncentracijskih faktora između vode i riba.



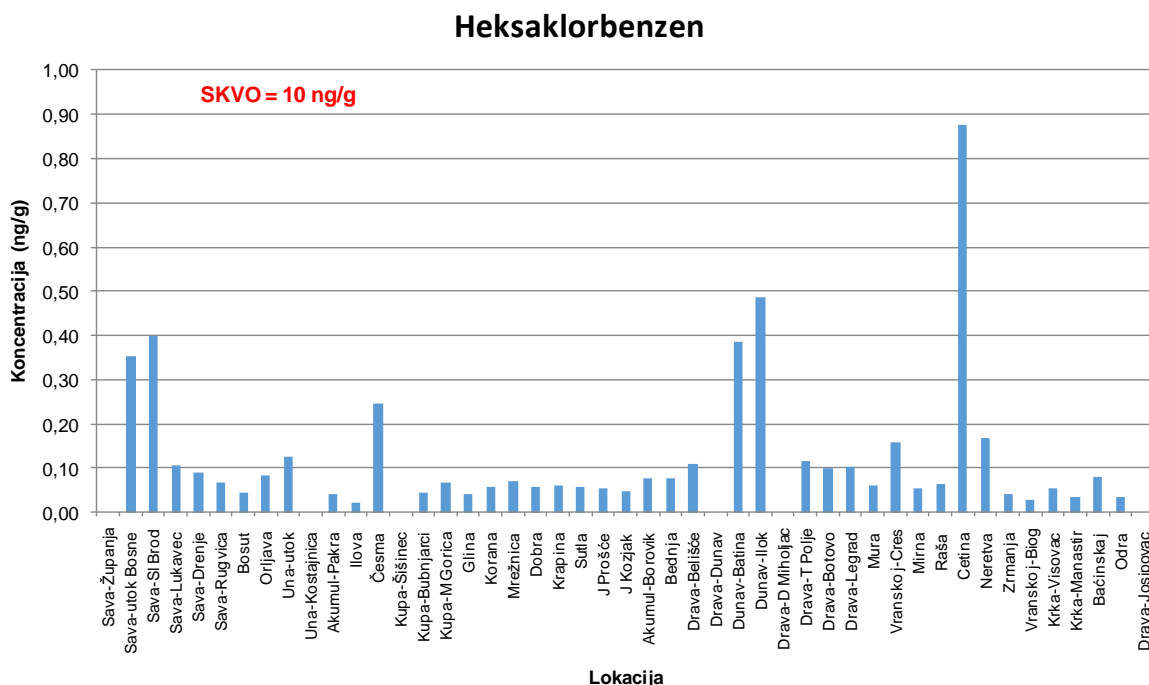
Slika 5.2.2.1.1. Raspodjela udjela masti (%) u uzorcima biote prikupljenim na postajama monitoringa površinskih kopnenih voda 2019.

5.2.2.2. Organoklorovi insekticidi i njima srodni spojevi

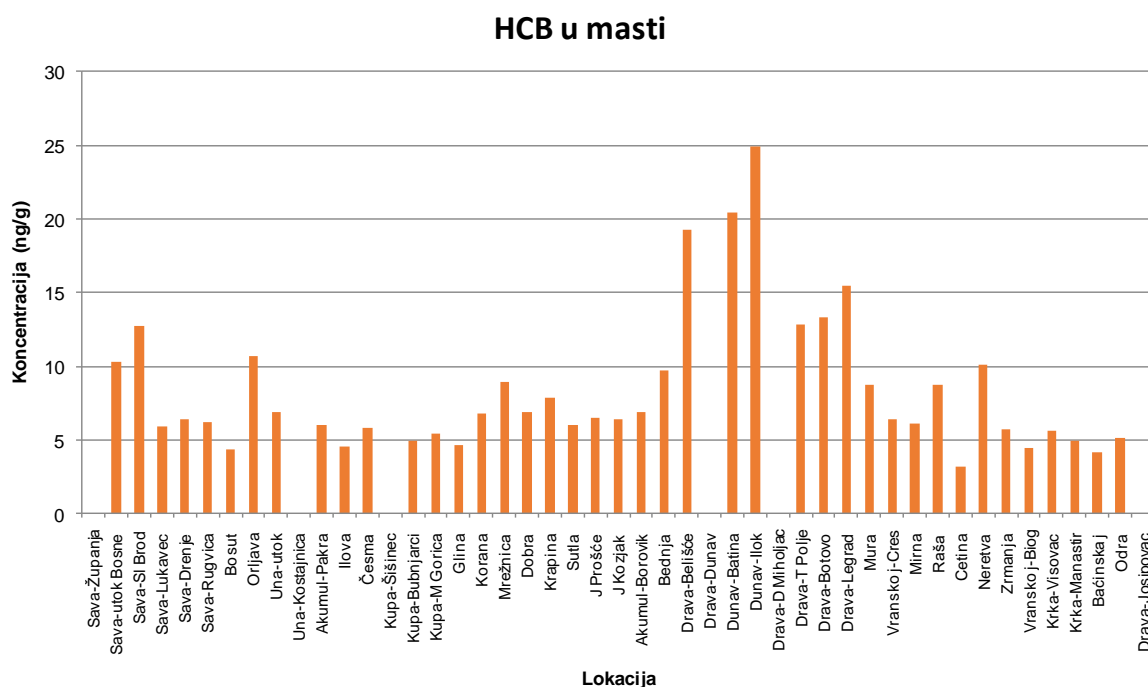
Organoklorovi pesticidi, heksaklorbenzen (HCB), heptaklor (HpC) i heptaklorepoksid (HpCE), određivani su u mišiću ribe, a rezultati su prikazani na slici 5.2.2.2.1 te u Tablici 5.2.1.. Treba naglasiti da primijenjena metoda za određivanje HpC i HpCe nije imala dovoljnu osjetljivost za pouzdanu ocjenu stanja jer je SKVO za sumu njihovih koncentracija ekstremno nizak (6,7 pg/g). U stvari, heptaklor i heptaklorepoksid nisu detektirani niti u jednom uzorku iako je primijenjena vrlo osjetljiva metoda koja uključuje negativnu kemijski ionizaciju kao

detekcijsku metodu (granica detekcije od 5 pg/g). Zbog toga, raspodjela heptaklora nije prikazana grafički. Rezultati određivanja heptaklora jasno ukazuju da u ovom trenutku ne postoji značajnije unošenje tog pesticida u okoliš niti na jednoj lokaciji koja je bila obuhvaćeno ovim monitoringom. Ti su rezultati na istom tragu kao i rezultati monitoringa prijelaznih i priobalnih voda Jadrana (Rezultati sustavnog ispitivanja kakvoće prijelaznih i priobalnih voda u 2018. i 2019. godini na području sjevernog te srednjeg i južnog Jadrana, studeni 2020). Nažalost, ne postoje pouzdani povijesni podatci na temelju kojih bi se moglo govoriti o mogućem vremenskom trendu smanjenja razina heptaklora.

Nasuprot heptakloru, rezidualne koncentracije njemu srodnog organoklorovog pesticida heksaklorbenzena (HCB) još su uvijek mjerljive u našim kopnenim površinskim vodama (slika 5.2.2.2.1). Raspon izmjerenih koncentracija kretao se od 0,02 do 0,87 ng/g sa srednjom vrijednošću od 0,13 ng/g. Treba napomenuti da su izmjerene koncentracije znatno niže od propisanog kriterija SKVO za HCB (10 ng/g). Najviša razina HCB zabilježena je u uzorku mišića jegulje s relativno čiste lokacije Cetina-Radmanove Mlinice što se može objasniti visokim sadržajem masti u tom uzorku (27,9 %). To je čak 20 puta više od prosječne vrijednosti u ostalim uzorkovanim ribama (1,3 %). Povećani udio masti u uzorcima mišića s pojedinih lokacija zapravo maskira očekivanu sliku stupnja izloženosti organoklorovim pesticidima. Kada se rezultati normiraju na postotak masti raspodjela u istraživanim vodnim tijelima može se povezati s očekivanim povećanim antropogenim utjecajem (Slika 5.2.2.2.2). Relativno povišene koncentracije HCB u mastima riba (> 10 ng/g masti) nađene su prije svega u najvećim rijekama Dravi, Savi i Dunavu te u Orpljavi i Neretvi.



Slika 5.2.2.2.1. Raspodjela heksaklorbenzena u uzorcima mišića riba prikupljenih na postajama monitoringa površinskih kopnenih voda 2019. (koncentracije su izražene na mokru težinu uzorka).

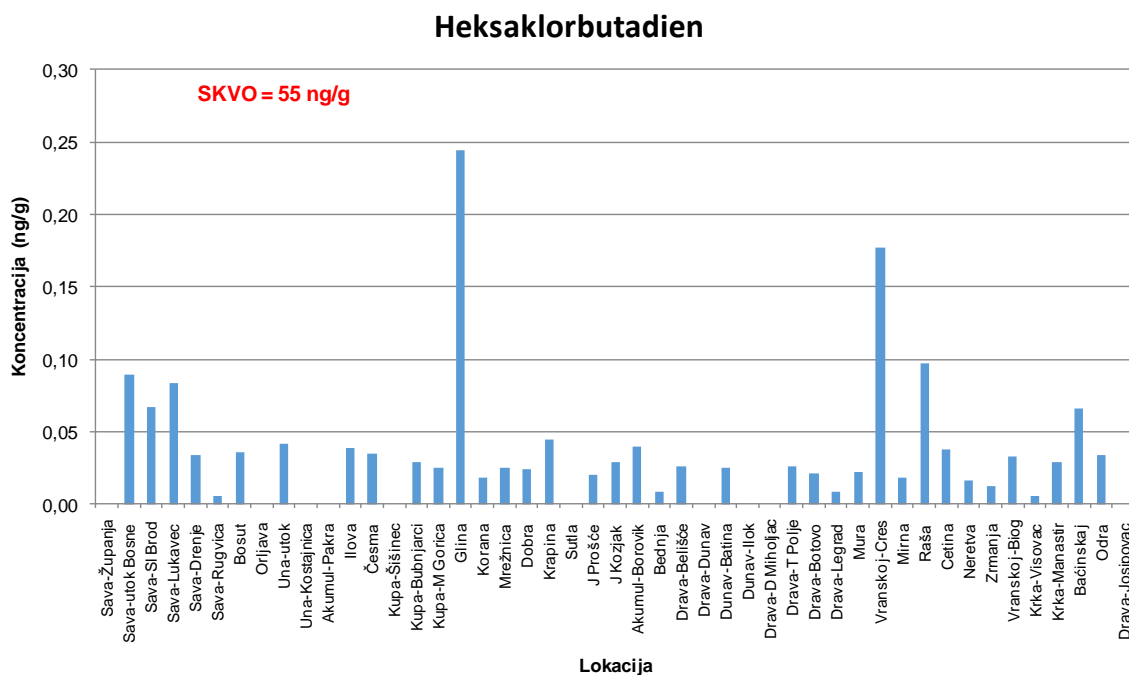


Slika 5.2.2.2.2. Raspodjela heksaklorbenzena (HCB) u uzorcima mišića riba prikupljenih na postajama monitoringa površinskih kopnenih voda 2019. (koncentracije su izražene na sadržaj masti).

Po načinu upotrebe (kao pesticida) HCB-u je srodan srednje polarni organoklorov pesticid dikofol koji se također nalazi na popisu POPS-ova ubuhvaćenih Stockholmskom konvencijom. Za razliku od HCB-a, kriterij na temelju kojega je izveden SKVO za dikofol (33 ng/g) počiva na mogućem sekundarnom prijenosu u predatore u vodenom ekosustavu. Stoga se za procjenu razina dikofola u vodenom okolišu upotrebljava uzorak cijele ribe. Rezultati su pokazali da dikofol nije detektabilan niti u jednom od 41 uzorka riba te se stoga rezultati neće grafički prikazivati (Tablica 5.2.1). Pri tom treba napomenuti da su mjerenja dikofola načinjena metodom koja omogućava određivanje na razinama ispod 1 ng/g, (dakle, preko 30 puta niže od kriterija SKVO) što je u skladu sa zahtjevima Okvirne direktive o vodama za procjenu zadovoljavanja kriterija SKVO. Prikupljeni podatci ukazuju da je upotreba dikofola kod nas nije značajna i/ili da je razgradnja u okolišu dovela do značajne redukcije opterećenja tim pesticidom.

Organoklorovim pesticidima je po ekotoksikološkim svojstvima vrlo srodan heksaklorbutadien (HCBd) koji se, također, nalazi u popisu POPS-ova koje definira Stockholmska konvencija. HCBd nema upotrebu kao pesticid, već glavne izvore unosa te prioritetne tvari u okoliš predstavljaju industrijski procesi i nenamjerna proizvodnja. Za praćenje stanja okoliša u odnosu na razine HCBd upotrebljava se cijela riba uz relativno visok SKVO (55 ng/g). Rezultati određivanja HCBd prikazani su u Tablici 5.2.1, a na slici 5.2.2.2.3 prikazana je njegova raspodjela u istraživanim površinskim vodama RH. Raspon izmjerenih koncentracija kretao se od 0,01 do 0,24 ng/g sa srednjom vrijednošću od 0,04 ng/g.

Najviša koncentracija zabilježena je u Glini, ali i ona je bila preko 100 puta niža od kriterija SKVO.



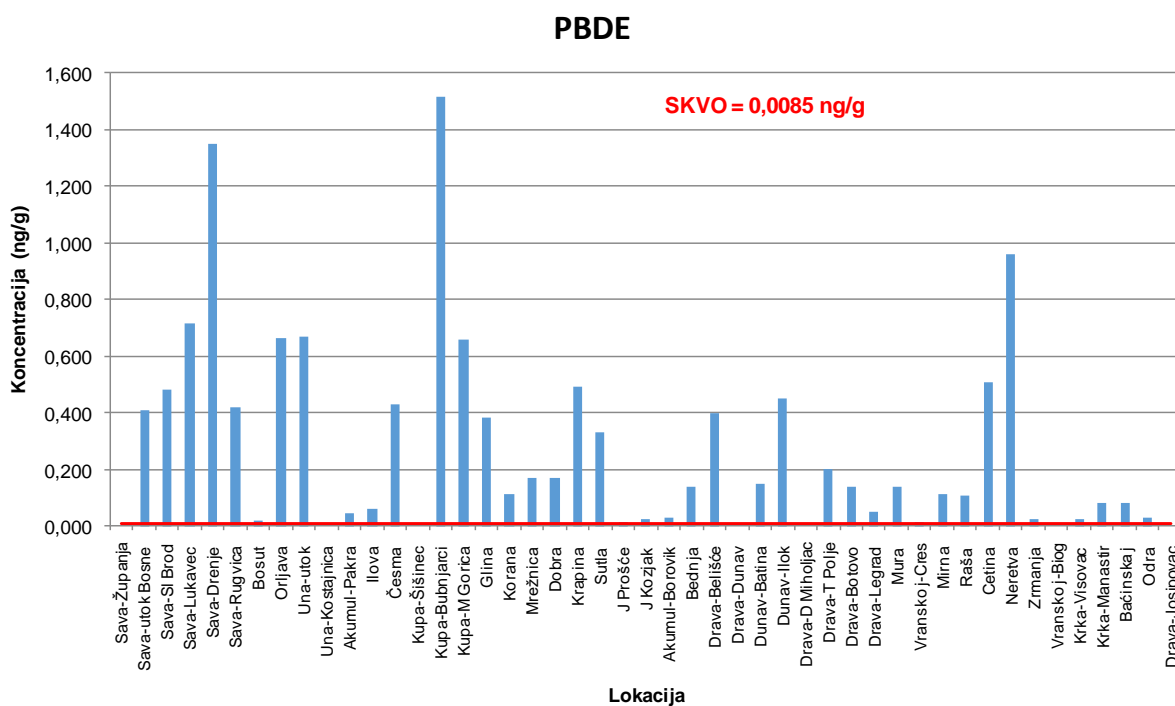
Slika 5.2.2.3. Raspodjela heksaklorbutadiena u uzorcima cijele ribe prikupljenim na postajama monitoringa površinskih kopnenih voda 2019. (koncentracije su izražene na mokru težinu uzorka).

5.2.2.3. Bromirani usporivači gorenja

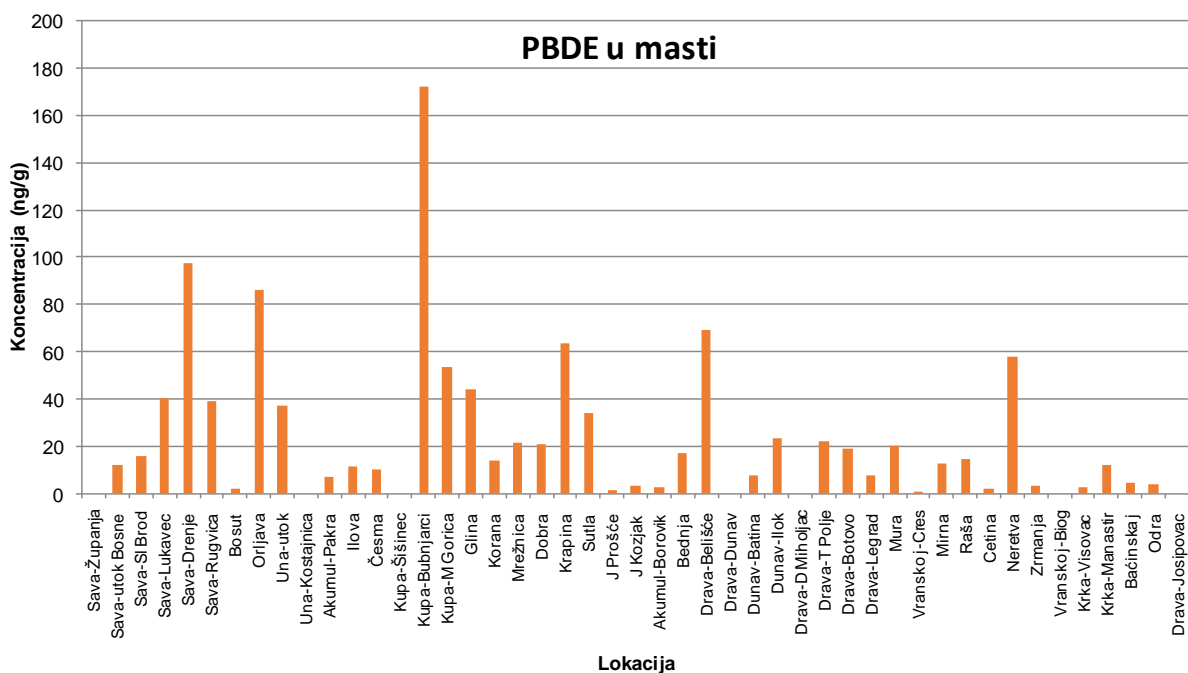
Vrlo važnu kategoriju prioritarnih tvari s popisa Stockholmske konvencija predstavljaju visokolipofilni polibromirani spojevi u koje pripadaju polibromirani difenileteri (PBDE) i izomeri heksabromciklododekana (HBCD). Prema načinu upotrebe i glavnim putevima unošenja u okoliš, ovi bromirani POPS-ovi pripadaju industrijskim kemikalijama koje su u proteklim desetljećima našle široku upotrebu kao usporivači gorenja.

Posebna pozornost posvećena je skupini PBDE-a koji su pokazali visoku ekotoksičnost, a zbog visoke lipofilnosti najrasprostranjenijih kongenera ($\text{Log Kow} > 6$) imaju naglašeno svojstvo bioakumulativnosti. Osim toga, kriterij SKVO za sumu 6 reprezentativnih kongenera PBDE (BDE-28; BDE-47; BDE-99; BDE 100; BDE-153; BDE-154), koji se odnosi na njihovu koncentraciju u mišiću riba, je ekstremno nizak (8,5 pg/g). Koncentracije PBDE izmjerene u mišiću riba u okviru ovog monitoringa prikazane su u Tablici 5.2.1, dok je raspodjela u istraživanim vodnim tijelima prikazana na slici 5.2.2.3.1. Raspon izmjerenih koncentracija PBDE kretao se u rasponu od $<0,005$ do 1,51 ng/g sa srednjom vrijednošću od 0,31 ng/g. Na svim lokacijama, osim lokacije Vransko jezero, motel, koncentracije su premašivale kriterij SKVO (0,0085 ng/g). Ovi rezultati u suglasnosti su s dosadašnjim uvidima o razinama PBDE i mišiću riba iz prethodnih monitoring studija u RH (Rezultati provedbe preliminarnog monitoringa prioritarnih tvari u bioti površinskih kopnenih voda,

Zagreb, rujan 2018; Rezultati sustavnog ispitivanja kakvoće prijelaznih i priobalnih voda u 2018. i 2019. godini na području sjevernog te srednjeg i južnog Jadrana, studeni 2020) te potvrđuju da je postavljeni kriterij SKVO vrlo teško zadovoljiti. Slična je situacija nađena i u drugim zemljama EU te su potaknute rasprave o potrebi revidiranja tog strogog kriterija (Eljarrat i Barcelo 2018). Najviše razine PBDE nađene su u ribama s lokacije Kupa-Bubnjarci (1,5 ng/g), a koncentracije su bile znatno povišene i u Kupi kod Male Gorice (0,66 ng/g) te u našim velikim rijekama Savi, Dravi i Dunavu (Sava-Drenje; Drava-Belišće; Dunav-Ilok). Visoka razina PBDE izmjerena je i u uzorcima riba s lokacija Una-utok, Sutla, Krapina, Česma i Neretva što ukazuje na njihovu značajnu geografsku rasprostranjenost. Povišena koncentracija na lokaciji Cetina-Radmanove Mlinice može se, kao i u slučaju HCB, povezati s visokim udjelom masti u uzorku mišića jegulje. Mnogo realnija slika geografske raspodjele u odnosu na očekivane antropogene unose vidi se na slici 5.2.2.3.2 u kojoj su koncentracije normalizirane na postotak masti. Treba ukazati da je koncentracija ovih lipofilnih spojeva u mastima mišića ribe u rijeci Kupi dostizala visokih 170 ng/g masti.

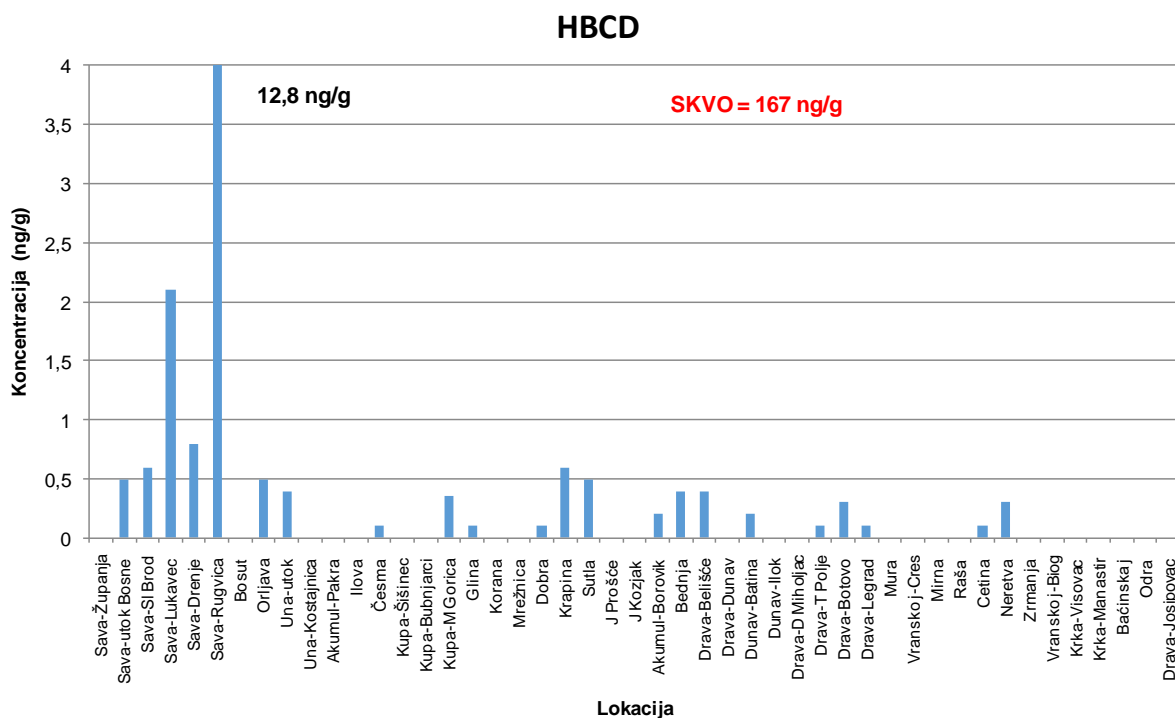


Slika 5.2.2.3.1. Raspodjela polibromiranih difeniletera (PBDE) u uzorcima mišića riba prikupljenih na postajama monitoringa površinskih kopnenih voda 2019. (koncentracije su izražene na mokru težinu uzorka).



Slika 5.2.2.3.2 Raspodjela polibromiranih difeniletera (PBDE) u uzorcima mišića riba prikupljenih na postajama monitoringa površinskih kopnenih voda 2019. (koncentracije su izražene na sadržaj lipida).

Druga skupina organobromovih usporivača gorenja koji su praćeni u slatkovodnim ribama obuhvaća glavne izomere heksabromociklododekana (α -, β - i γ -) pri čemu se kao relevantni uzorak uzima cijela riba, a mjerodavna koncentracija za procjenu sukladnosti sa SKVO iskazuje se kao suma svih izomera. Iako su vrijednosti log Kow za izomere HBCD (5,07-5,47) nešto niže od onih za najčešće izomere PBDE-a, može se očekivati njihova značajna akumulacija u bioti. Treba, međutim naglasiti, da u ribama snažno dominira α -izomer. Koncentracije HBCD izmjerene u mišiću riba u okviru ovog monitoringa prikazane su u Tablici 5.2.1, dok je raspodjela u istraživanim vodnim tijelima prikazana na slici 5.2.2.3.3. Kao i za prethodno opisane prioritete tvari, izmjerene koncentracije HBCD variraju u širokom rasponu od $<0,1$ do $12,8$ ng/g sa srednjom vrijednošću od $0,53$ ng/g. Budući da je unos HBCD u prirodne vode vezan uz industrijsku primjenu, očekuje se da njegova geografska raspodjela u našim površinskim vodama izravno odrazi antropogene pritiske na pojedinim lokacijama odnosno vodnim tijelima. Rezultati na slici 5.2.2.3.3 u dobrom su suglasju s tom pretpostavkom. Najviše razine zabilježene su na lokacijama na rijeci Savi, posebno nizvodno ispusta grada Zagreba u Rugvici ($12,8$ ng/g). Nešto niže koncentracije nađene su u ostalim većim rijekama (Drava, Dunav) te na lokacijama manjih rijeka koje karakteriziraju povećani antropogeni unosi iz industrijskih izvora (Kupa – Mala Gorica, Orpljava, Una-utok, Krapina, Sutla, Bednja i Neretva). Ipak, sve te koncentracije su 10-100 puta niže od kriterija SKVO za HBCD u ribama (167 ng/g). Tu treba istaknuti da su razine HBCD i PBDE u ribama sličnog reda veličine, ali je značaj opterećenja HBCD-om puno manji zbog velike razlike (>10000 puta) u strogosti SKVO.

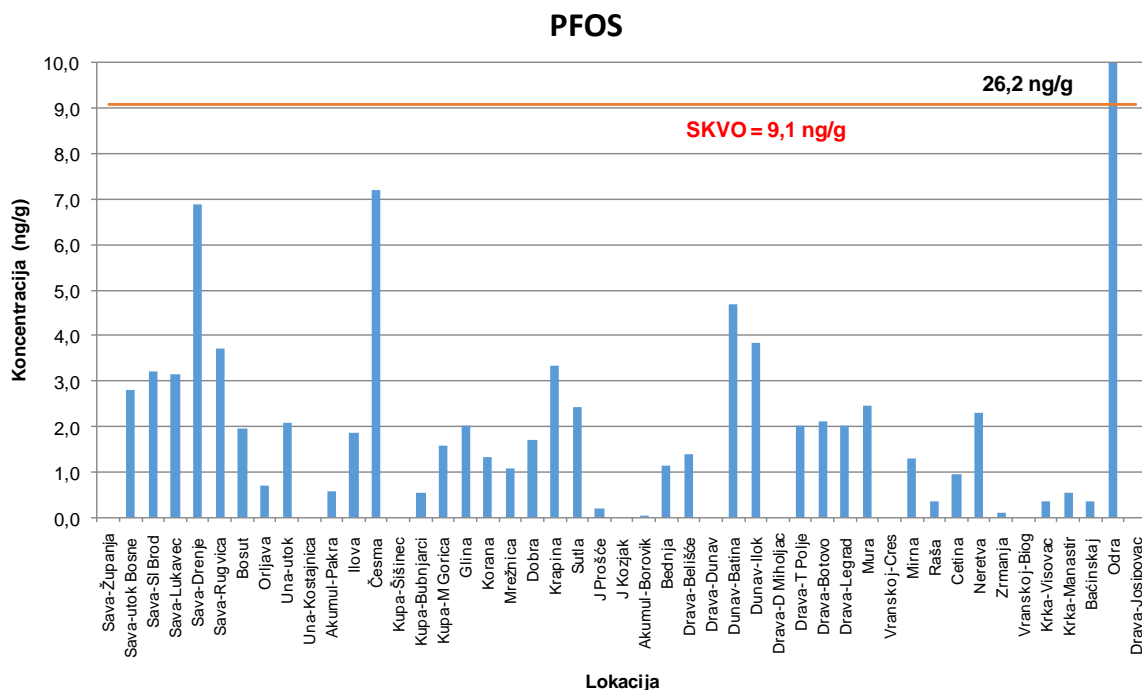


Slika 5.2.2.3.3. Raspodjela heksabromciklododekana (HBCD) u uzorcima cijele ribe prikupljenim na postajama monitoringa površinskih kopnenih voda 2019. (koncentracije su izražene na mokru težinu uzorka).

5.2.2.4 Polifluorirani spojevi

Perfluoroktansulfonska kiselina (PFOS) pripada u polarne POPS-ove industrijskog porijekla i odnedavno je pridodana na popis Stockholmske konvencije s ciljem da se njezina upotreba i unošenje u okoliš što više reduciraju. Molekula PFOS sadrži fluorirani alkilni lanac koji joj daje izrazita lipofilna svojstva ($\log K_{ow} = 4,49$), dok joj sulfonska skupina osigurava vrlo dobru topljivost u vodi i visoku polarnost. Određivanje PFOS u mišiću slatkovodnih riba pokazalo je njihovu široku rasprostranjenost u vodama RH. Kao i kod ostalih prioritarnih tvari, koncentracije PFOS jako variraju ovisno o lokaciji uzorkovanja. Koncentracije su se kretale u rasponu od $<0,1$ do $26,2$ ng/g sa srednjom vrijednošću od $2,5$ ng/g. Prema dobivenim rezultatima PFOS pripadaju u one prioritarnne tvari kod kojih se okolišne razine u našim vodama približavaju propisanoj vrijednosti SKVO ($9,1$ ng/g) ili je čak u nekim uzorcima i premašuju. Pojedinačni rezultati su dani u Tablici 5.2.1, a na slici 5.2.2.4.1 prikazana je raspodjela kopnenim površinskim vodama RH. Kao što je već opisano za HBCD, i za raspodjelu PFOS-a vrijedi zapažanje da su povišene razine zabilježene na lokacijama koje su izložene povećanim antropogenim pritiscima iz industrijskih izvora. Očekivano, značajne koncentracije (2 ng/g) koje premašuju 20% vrijednosti SKVO izmjerene su u Savi, Dravi i Dunavu, ali i u nekim manjim rijekama (Česma, Krapina, Sutla, Neretva i Odra). Posebno

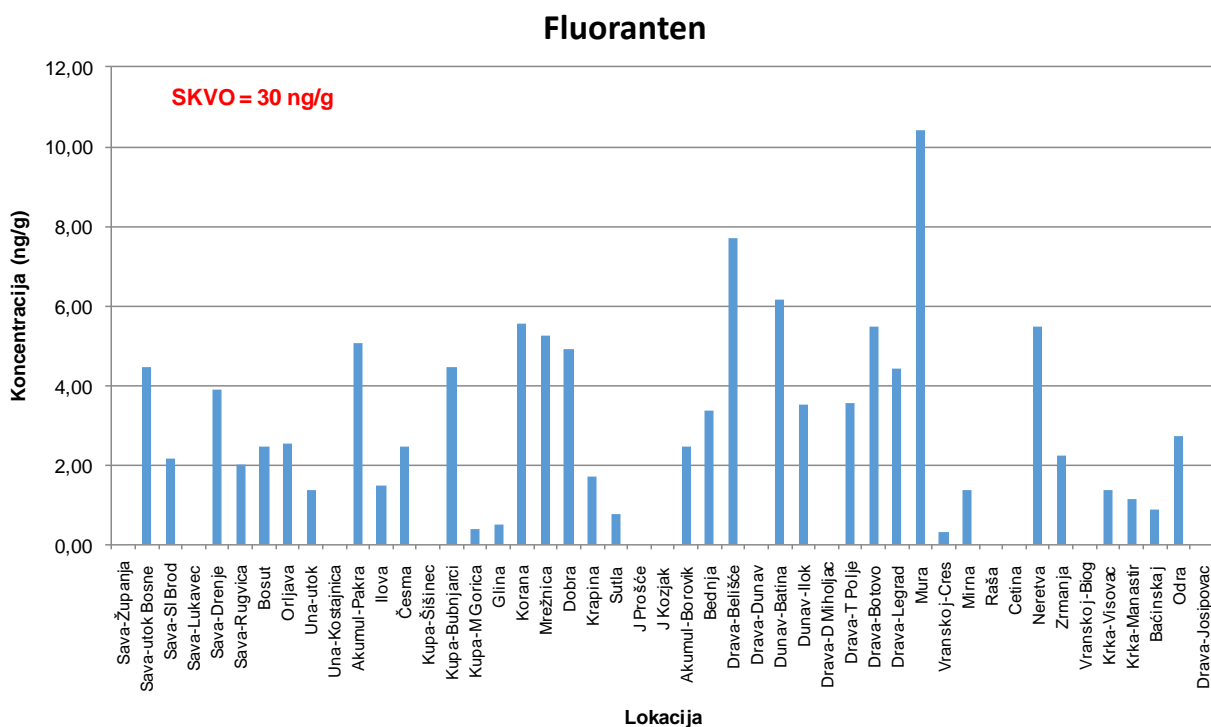
treba istaknuti koncentraciju u rijeci Odri (26,2 ng/g) koja znatno premašuje propisani kriterij SKVO. Zasadu ovo onečišćenje ne možemo povezati s nekim specifičnim izvorom na toj lokaciji. U čistim područjima, u koja prije svega pripadaju naša jezera, koncentracija PFOS je vrlo niska što potvrđuje dobru koreliranost s industrijskim antropogenim unosima.



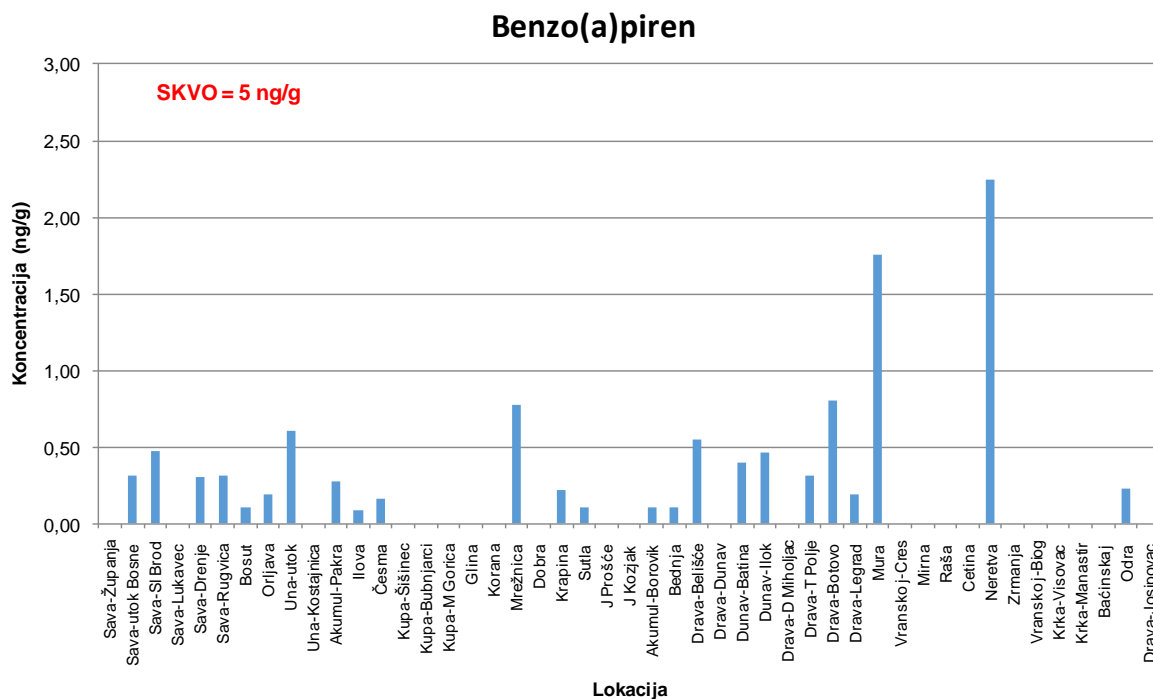
Slika 5.2.2.4.1 Raspodjela perfluoroktansulfonske kiseline (PFOS) u uzorcima mišića riba prikupljenih na postajama monitoringa površinskih kopnenih voda 2019.

5.2.2.5 Policiklički aromatski ugljikovodici

Policiklički aromatski ugljikovodici važna su i vrlo rasprostranjena skupina POPS-ova koji u okoliš ulaze prije svega nenamjernom proizvodnjom, tj. pirolitičkim procesima prilikom sagorijevanja fosilnih goriva te otpadnih materijala prirodnog i biosintetskog porijekla. Zbog različitih puteva unošenja, koji uključuju i atmosferske unose, PAH-ove možemo često detektirati i na lokacijama koje su udaljene od izravnih antropogenih izvora. Procjena opterećenja PAH-ovima počiva na određivanju dvaju predstavnika PAH-ova, fluorantena (Flu) i benzo(a)pirena (BaP) u mekom tkivu mekušaca. Rezultati određivanja ovih dvaju pokazatelja dani su u Tablici 5.2.1, dok je geografska raspodjela u različitim površinskim kopnenim vodama prikazana na slikama 5.2.2.5.1 i 5.2.2.5.2. Koncentracija Flu u mekušcima hrvatskih površinskih voda kretala se u rasponu od 0,30 do 10,4 ng/g sa srednjom vrijednošću od 3,3 ng/g, dok je razina BaP bila nešto niža (od <0,1-2,2 ng/g; srednja vrijednost 0,32 ng/g). Koncentracije PAH-ova u analiziranim uzorcima mekušaca općenito su dosta niske te niti jedan uzorak nije premašivao SKVO za Flu (30 ng/g) i BaP (5 ng/g). Ipak, između pojedinih lokacija postoje značajne razlike koje jasno upućuju na blizinu antropogenih unosa PAH-ova. Koncentracije Flu koje premašuju 10% kriterija SKVO izmjerene su u rijekama koje su i za druge prioritete tvari pokazale povišene razine prema čistim područjima.



Slika 5.2.2.5.1. Raspodjela policikličkog aromatskog ugljikovodika fluorantena u uzorcima mekušaca prikupljenih na postajama monitoringa površinskih kopnenih voda 2019.



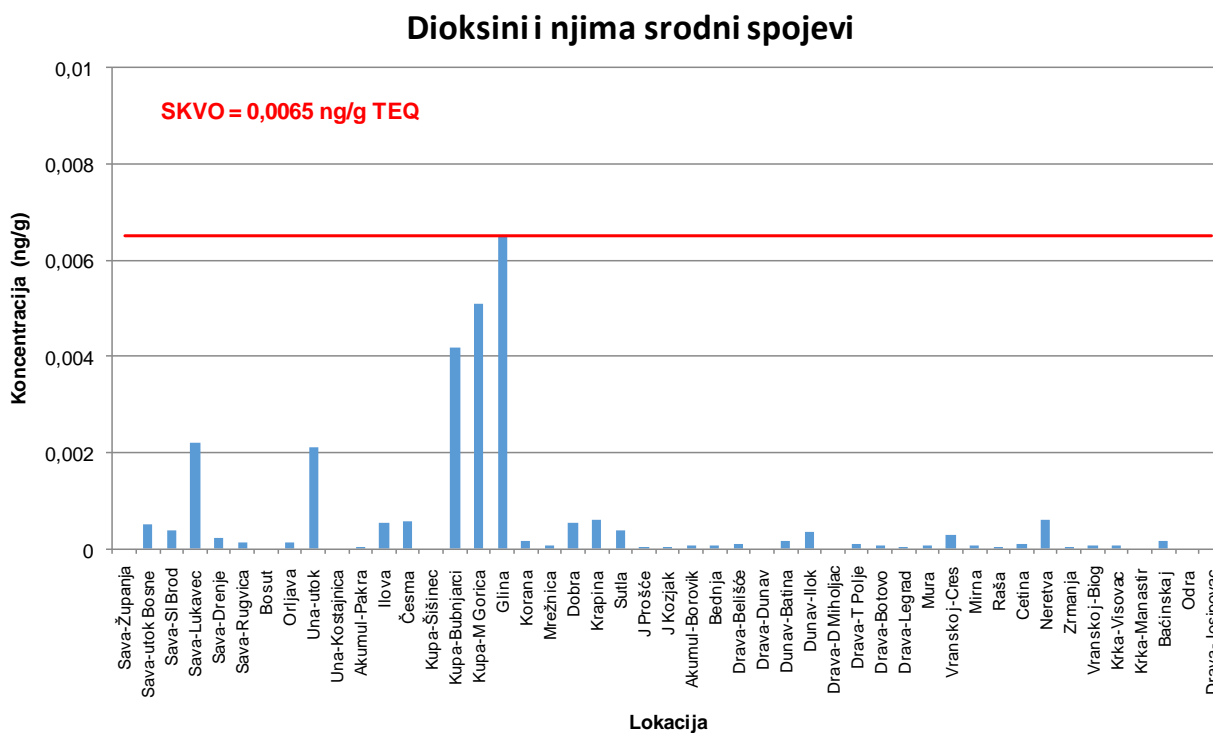
Slika 5.2.2.5.2. Raspodjela policikličkog aromatskog ugljikovodika benzo(a)pirena u uzorcima mekušaca prikupljenih na postajama monitoringa površinskih kopnenih voda 2019.

To su naše veće rijeke Sava, Drava, Dunav, Mura, Kupa i Neretva, ali povišene razine izmjerene su i na manje očekivanim lokacijama kao što su Korana, Mrežnica i Dobra. Slična ocjena stanja može se dobiti i na temelju analiza BaP (slika 5.2.2.5.2). Najviše koncentracije zabilježene su u rijeci Muri i Neretvi koje su dostizale 30-40% propisane vrijednosti SKVO.

5.2.2.6 Dioksini i njima srodni spojevi

Dioksini i njima srodni spojevi pripadaju među najtoksičnije organske spojeve koji zbog izrazite postojanosti i bioakumulativnosti predstavljaju veliku opasnost za okoliš. Dioksini nemaju nikakvu poznatu upotrebu, već u okoliš dospijevaju kao rezultat nenamjerne proizvodnje, primjerice spaljivanjem otpada, posebno onog koji sadrži druge klorirane spojeve. Osim samih polikloriranih dibenzo-p-dioksina ova skupina uključuje i njima po ekotoksikološkim svojstvima srodne poliklorirane dibenzofurane i koplanarne poliklorirane bifenile. Slijedom toga kriterij SKVO za ovu skupinu nije, kao što je najčešće uobičajeno, zbroj koncentracija analiziranih spojeva ove skupine, već se opterećenje iskazuje kao suma toksičnih ekvivalenata (TEQ) uz upotrebu odgovarajućih faktora toksičnosti. Zbog ekstremne toksičnosti dioksinških spojeva, SKVO koji je propisan Okvirnom direktivom o vodama je vrlo strog (0,0065 ng/g). Rezultati određivanja dioksina i njima srodnih spojeva dani su u Tablici 5.2.1, a na slici 5.2.2.6.1 prikazana je njihova raspodjela u različitim površinskim kopnenim vodama u RH. Rezultati su pokazali da je sadržaj dioksina i njima srodnih spojeva u većini prikupljenih uzoraka nizak (raspon <0,00001 do 0,0065 ng/g TEQ; srednja vrijednost: 0,00068 ng/g TEQ) te niti jedan uzorak ne premašuje SKVO. Zanimljivo je, ipak, ukazati da su najviše razine određene u uzorcima iz rijeke Kupe i Gline, a nešto niže u Savi kod Lukavca i Uni na ušću u rijeku Savu. Povišene koncentracije u Kupi mogu se povezati s činjenicom da je u toj rijeci značajno povišeno opterećenje polikloriranim bifenilima koji vjerojatno potječu s deponije opasnog otpada u susjednoj Sloveniji (Picer i sur. 1995).

Zbog pretpostavljenog utjecaja deponije otpada u Republici Sloveniji na unos PCB-a u rijeku Kupu, na transgraničnoj postaji Kupa.Bubnjarci načinjena je i analiza na 6 PCB-a koji nisu uključeni u analizu dioksina i njima srodnih spojeva. Određivanje je kao i za organoklorove pesticide načinjeno u mišiću ribe. Utvrđeno je da je razina PCB-a na toj lokaciji dosta visoka (107,8 ng/g) što ukazuje da je proces autopurifikacije rijeke vrlo spor ili da još uvijek nije potpuno zaustavljen unos PCB-a. Budući da za ne postoji kriterij SKVO za analiziranih 6 PCB-a, nije moguće dati dublju ocjenu situacije. Međutim, treba ukazati da je na istoj lokaciji zabilježena i vrlo visoka koncentracija PBDE-a (1,5 ng/g) koji su po svojoj kemijskoj strukturi vrlo slični PCB-ima. Stoga ovoj lokaciji treba posvetiti posebnu pozornost u planiranju budućih monitoring aktivnosti.



Slika 5.2.2.6.1. Raspodjela dioksina i njima srodnih spojeva u uzorcima mišića riba prikupljenih na postajama monitoringa površinskih kopnenih voda 2019. Rezultati su izraženi u ekvivalentima toksičnosti (TEQ) ukupnih polikloriranih dibenzo-p-dioksina, polikloriranih dibenzofurana i polikloriranih bifenila sličnih dioksinima.

5.2.3. Opaske o čimbenicima koji utječu na rezultate monitoringa biote

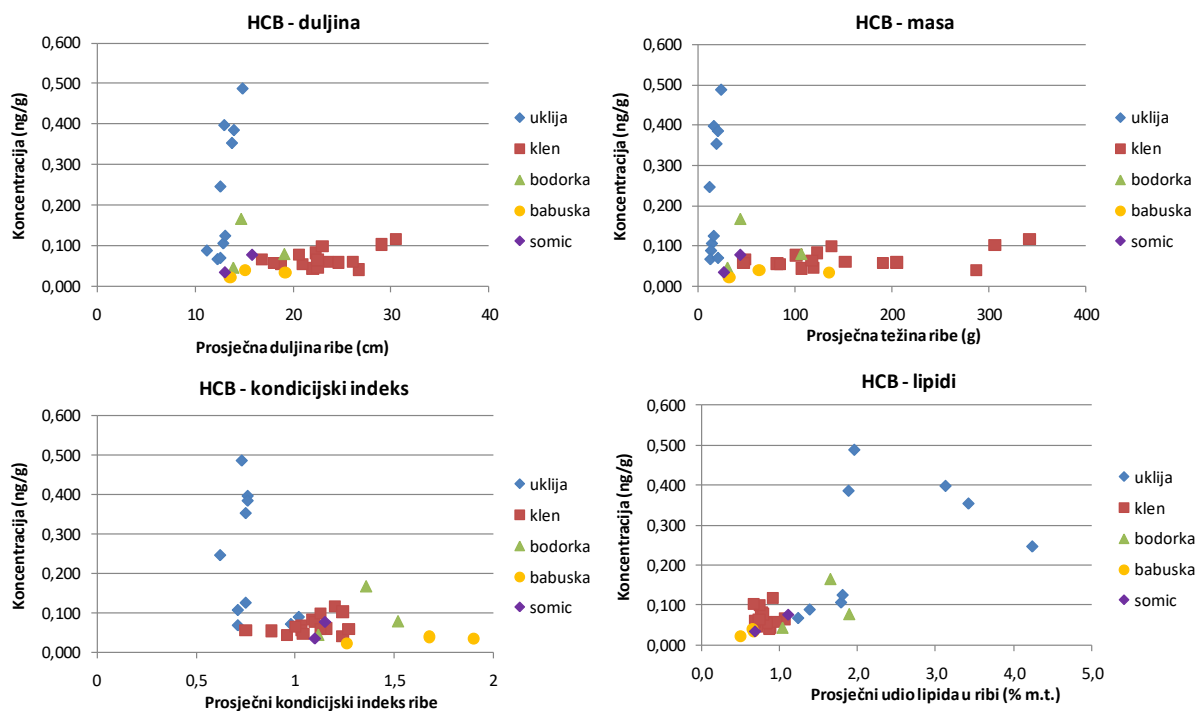
Važno je naglasiti da ocjena sukladnosti izmjerenih koncentracija prioritarnih tvari u bioti s propisanim vrijednostima SKVO, koje su na temelju ekotoksikoloških učinaka definirane u Okvirnoj direktivi o vodama Europske unije te u važećoj hrvatskoj legislativi (2000/60/EC; NN 96/2019), treba biti načinjena s velikim oprezom, uzimajući u obzir različite čimbenike koji mogu utjecati na rezultat. Nažalost, u realnim uvjetima nije uvijek moguće zadovoljiti kriterije visokostandardiziranog monitoringa u pogledu dostupnosti odabranih vrsta te ujednačenih biometrijskih podataka i kondicijskog indeksa. Ti su problemi od posebne važnosti kada se radi o usporedbi antropogenog utjecaja na različitim lokacijama i ocjeni vremenskih trendova. Prema preporukama Okvirne direktive EU o vodama (EZ 2014), za usporedbu različitih vodnih tijela moguće je koristiti normalizaciju na standardnu suhu masu, količinu masti i trofički nivo. Međutim, istraživanja u zemljama koje već više od 10 godina sustavno provode monitoring biote pokazala su da takva normalizacija nije dostatna i da je za uočavanje trendova najvažnije provoditi visoko standardizirani višegodišnji monitoring

(Fliedner i sur., 2016a). Uspješnost takvog monitoringa stoga ponajviše ovisi o izboru i dostupnosti odabranih vrsta riba i mekušaca odgovarajućih biometrijskih značajki.

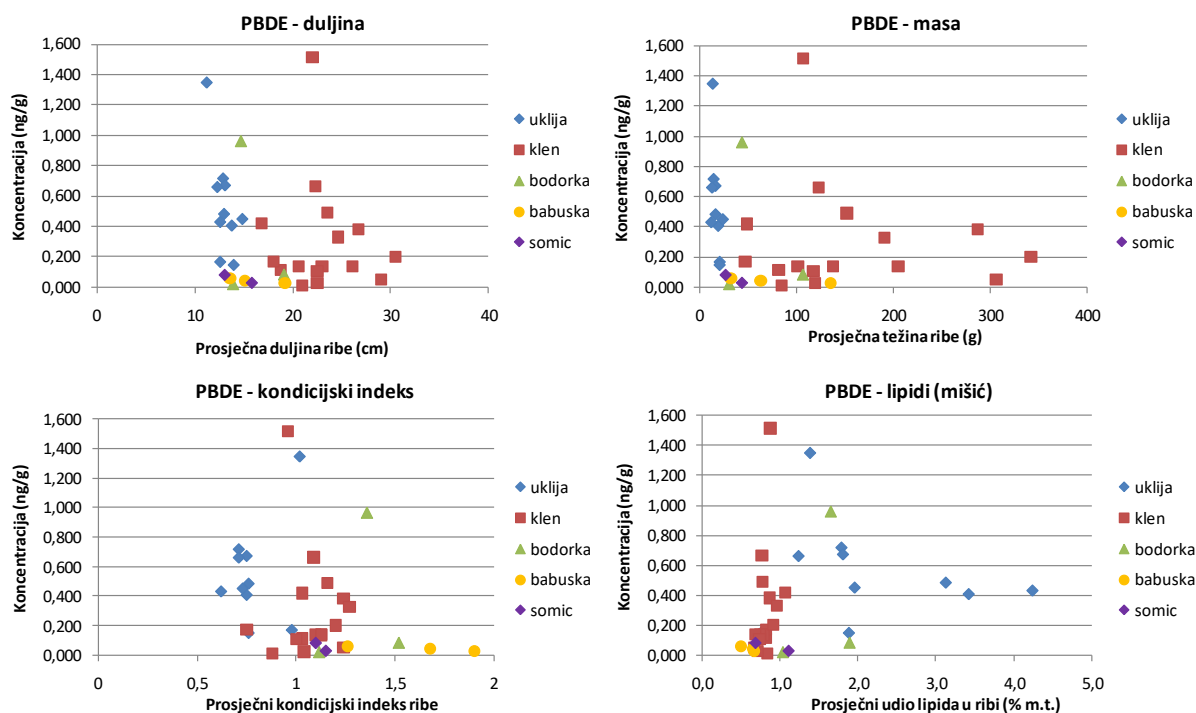
Analiza rezultata višegodišnjeg monitoringa (1990.-2014.) prioritetnih tvari u njemačkim rijekama (Fliedner i sur., 2016b) pokazala je da u pogledu bioakumulacije tih zagađivala postoje značajne razlike između različitih vrsta riba, koje proizlaze iz njihovog različitog načina prehrane, trofičke razine i starosti. Zbog izrazite bioakumulacije i spore eliminacije, prioritetne tvari (od kojih većina pripada u skupinu POPS-ova) se akumuliraju u ribama tijekom njihovog cijelog životnog vijeka. Brojne studije su pokazale da koncentracija prioritetnih tvari doista raste s veličinom, odnosno starošću riba. Stoga taj pokazatelj treba uzimati u obzir kod interpretacije rezultata. Međutim, osim starosti, na akumulaciju zagađivala utječe i fiziološki status riba te kondicijski indeks koji upućuje na stupanj ishranjenosti riba. U tom kontekstu potrebno je naglasiti, općepoznatu činjenicu da se organske prioritetne tvari prvenstveno akumuliraju u masnom tkivu te je normalizacija na postotak masti uobičajen postupak koji osigurava bolju usporedivost rezultata.

Opseg i glavni ciljevi ovog jednogodišnjeg monitoringa prioritetnih tvari u bioti ne dopuštaju detaljnu analizu mogućeg utjecaja izbora vrsta i biometrijskih pokazatelja na ishod ocjene stanja okoliša, međutim, smatramo da je potrebno u ovom poglavlju dokumentirati neka zapažanja koja bi trebala poslužiti kao osnova za buduće aktivnosti na realizaciji praćenja kakvoće površinskih kopnenih voda na temelju analize uzorka biote. Prije svega, pokazalo se da je u realnim uvjetima vrlo teško ostvariti standardni monitoring u pogledu dostupnosti jedne preferentne vrste (klen). Uzorak klena bio je dostupan samo na 16 lokacija pri čemu je prosječna veličina jedinki u kompozitnom uzorku značajno varirala od 10,5 do 29 cm. Da bi se dobio uzorak riba na svim odabranim lokacijama (41) bilo je nužno prikupljati čak 10 različitih vrsta riba, što znatno otežava egzaktnu usporedbu razina onečišćenja na različitim lokacijama.

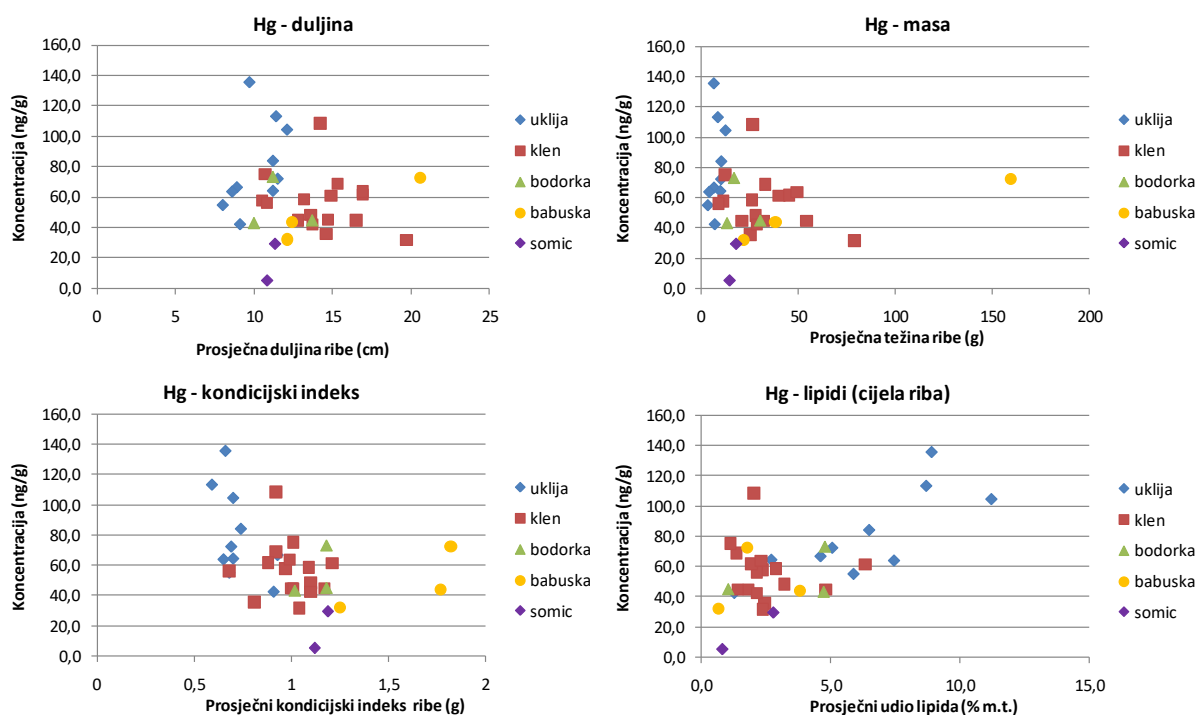
Ovisnost koncentracija prioritetnih tvari o biometrijskim pokazateljima ilustrirana je za dvije prioritetne organske tvari iz skupine POPS-ova (HCB i PBDE) te za Hg kao anorgansku prioritetnu tvar. Na slikama 5.2.3.1, 5.2.3.2 i 5.2.3.3 prikazana je ovisnost koncentracija odabranih prioritetnih tvari o prosječnoj duljini riba, prosječnoj masi riba, kondicijskom indeksu i postotnom udjelu masti za pet najzastupljenijih vrsta riba (klen, uklija, bodorka, babuška i patuljasti somić). Kao što je vidljivo iz grafičkih prikaza, nije utvrđena jasna korelacija izmjerenih razina prioritetnih tvari niti sa jednim biometrijskim pokazateljem, što je dijelom razumljivo jer su uzorci prikupljeni na lokacijama s vrlo različitim antropogenim utjecajem. Ipak, treba ukazati da je za HCB i Hg uočljiv određeni trend povećanja koncentracije s udjelom lipida. U grafičke prikaze korelacija nije uključen uzorak jegulje s lokacije Cetina-Radmanove Mlinice koji pokazuje izrazito povišene koncentracije lipofilnih POPS-ova zbog visokog udjela lipida, što je prikazano i raspravljeno u prethodnom poglavlju (slike 5.2.2.2.2 i 5.2.2.3.2).



Slika 5.2.3.1. Korelacija koncentracije heksaklorbenzena (HCB) u mišiću ribe i biometrijskih pokazatelja



Slika 5.2.3.2. Korelacija koncentracije polibromiranih difeniletera (PBDE) u mišiću ribe i biometrijskih pokazatelja.



Slika 5.2.3.3. Korelacija koncentracije žive (Hg) u cijeloj ribi i biometrijskih pokazatelja

Međutim, treba ukazati da je uočeno grupiranje podataka koje se pokazalo za pojedine vrste koje su uzorkovane na većem broju lokacija (klen i uklija), a koje se može povezati s varijabilnošću udjela masti (lipida) u tim vrstama. Dok je udio lipida u uzorcima klena bio vrlo stabilan ($0,8 \pm 0,1$ %), udio lipida u uzorcima uklija varirao je u širokom rasponu od 0,8 do 4,2 %. To pokazuje da je za usporedbu lokacija (vodnih tijela) bitno načiniti normalizaciju na udio lipida. Posebno je zanimljiva razlika u obrascu ovisnosti HCB-a i PBDE-a o biometrijskim pokazateljima. Čini se da kod HCB-a prevladavaju difuzni izvori unošenja kao što su ispiranje tla i atmosferski unos, tako da odnosi koncentracija na pojedinim lokacijama u značajnoj mjeri ovise o sadržaju lipida u ribama (primjer uklije). Nasuprot tome, kod PBDE-a, blizina pretpostavljenih antropogenih izvora nadvladava učinak povišenog udjela lipida te tako koncentracija PBDE-a bolje odražava lokalne antropogene pritiske. Međutim, treba naglasiti da PBDE na svim ispitivanim lokacijama, od kojih su neke vrlo daleko od izravnih antropogenih unošenja, premašuje SKVO (poglavlje 5.2.2.3.), što ukazuje na važnost difuznih izvora. Sličan se zaključak može izvesti i za Hg koja, također, u gotovo svim uzorcima premašuje SKVO (poglavlje 5.2.1).

5.3. Prioritetne i onečišćujuće tvari u sedimentima površinskih kopnenih voda RH

Kao što je napomenuto u uvodnim napomenama za evaluaciju stupnja onečišćenja sedimenta primijenjeni su norveški kriteriji koji počivaju na procjeni mogućih štetnih učinaka u zagađenim sedimentima (Bakke i sur. 2010). Ukratko, klasifikacija opterećenja sedimenta onečišćujućim toksičnim tvarima načinjena je podjelom na pet stupnjeva: I stupanj – prirodna razina (pozadinsko onečišćenje); II stupanj – blago povišene razine kod kojih ne dolazi do ekotoksičnih učinaka (razina niža od vrijednosti PNEC – procijenjena koncentracija kod koje se ne očekuju štetni učinci); III stupanj – umjereno zagađenje; zagađenje kod kojega se mogu očekivati štetni učinci kod stalne dugotrajne (kronične) izloženosti (>PNEC-kronično); IV stupanj – jako povišena razina kod koje se očekuju štetni učinci i kod kraće povremene (sporadične) izloženosti (>PNEC-akutno); V stupanj – vrlo jako zagađenje – razine koje premašuju vrijednosti PNEC - akutno 2-10 puta. U skladu s tim, kategorije I i II smatraju se nezagađenim, a kategorije III-V zagađenim sedimentima. Međutim, važno je istaknuti da su ti kriteriji izvedeni za morski sediment te njihovu primjenu na slatkovodne sedimente treba promatrati u tom kontekstu. Kao mjerodavne vrijednosti za ocjenu stanja u odnosu na organske pokazatelje uzete su njihove koncentracije (maseni udjeli) u cijelom sedimentu (frakcija <2 mm), dok je za anorganske onečišćujuće tvari mjerodavna bila njihova koncentracija u sitnoj frakciji (<63 µm). Međutim, treba naglasiti da je, zbog već spomenutih razlika u tipu sedimenta na različitim lokacijama, koje su opažene već prilikom prikupljanja uzoraka, za punu interpretaciju podataka i razumijevanje raspodjele u različitim vodnim tijelima potrebno uzeti u obzir prateće pokazatelje koji karakteriziraju uzorkovane sedimente, posebno granulometrijski sastav sedimenta i sadržaj organskog ugljika.

5.3.1. Karakterizacija sedimenta

Kao prateći parametri za karakterizaciju sedimenta analizirani su granulometrijski sastav, koncentracija aluminijska (Al), ukupnog fosfora (P), ukupnog dušika (N) i ukupnog organskog ugljika (TOC). Koncentracija Al analizirana je na 47 postaja u frakciji sedimenta <2 mm (ukupni sediment) i u frakciji sedimenta <0,63 mm (fina frakcija). Koncentracija TOC-a mjerena je na 47 postaja u ukupnom sedimentu, a koncentracija ukupnog N i P na 20 postaja u ukupnom sedimentu. Svi rezultati određivanja pratećih parametara u sedimentu prikazani su u Tablici 5.3.1.1.

Tablica 5.3.1.1. Rezultati određivanja pomoćnih pokazatelja u sedimentu površinskih kopnenih voda tijekom 2019. (NP – nije primjenjivo – nije predviđeno programom)

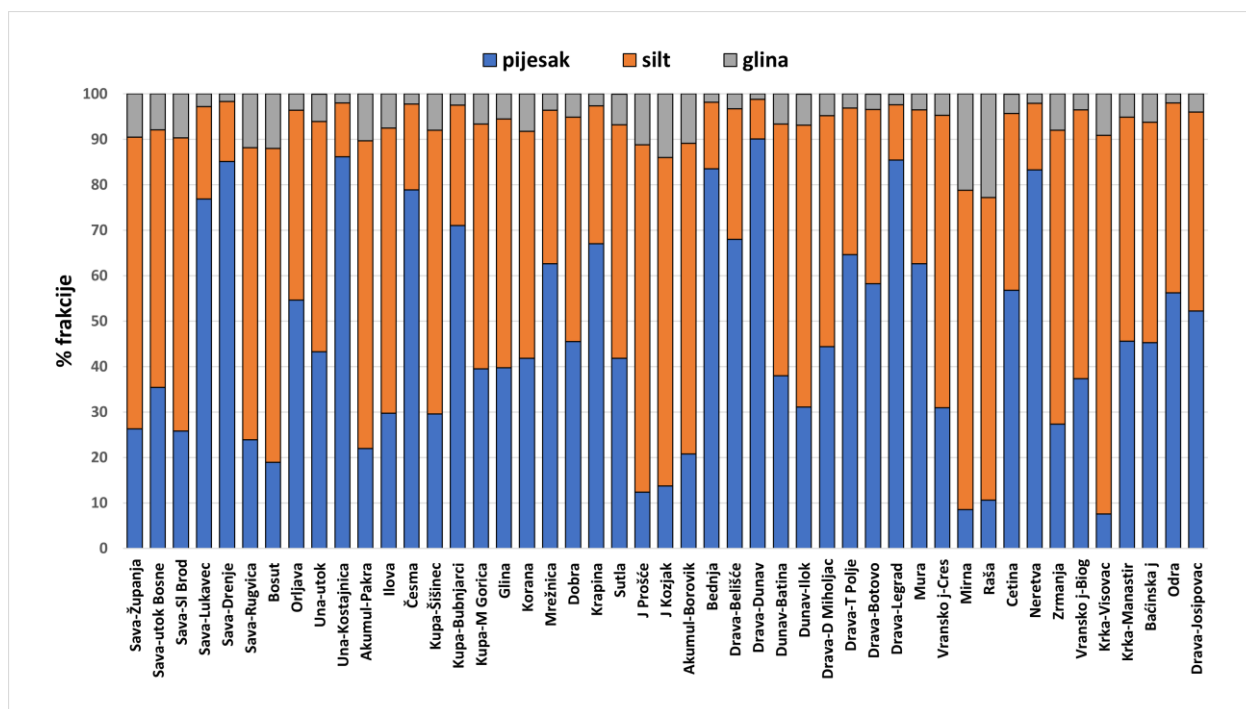
Redni broj	Lokacija	Pokazatelj								
		ukupni dušik (frakcija <2 mm)	ukupni fosfor (frakcija <2 mm)	TOC (frakcija <2 mm)	granulometrija			srednja veličina čestica (Mz)	Al frakcija <2 mm	Al frakcija <63 µm
		(%)	(mg/kg)	(%)	pijesak (%)	silt (%)	glina (%)	(µm)	(%)	(%)
1	Sava, nizvodno od Županje	0,178	789	2,1	26,3	64,2	9,5	59	5,4	6,6
2	Sava, nizvodno od utoka Bosne	NP	NP	2,0	35,4	56,7	7,9	105	5,5	7,1
3	Sava, nizvodno od Slavonskog Broda	NP	NP	1,4	25,8	64,5	9,7	50	5,9	7,1
4	Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec	0,018	364	0,5	76,9	20,3	2,8	214	2,2	6,5
5	Sava, Drenje-Jesenice	0,038	373	1,0	85,1	13,2	1,7	335	2,2	6,5
6	Sava, Rugvica	0,105	652	1,9	23,9	64,3	11,8	59	5,7	8,0
7	Bosut, Apševci	NP	NP	0,6	18,9	69,1	12	53	5,5	6,0
8	Orljava, most u Pleternici	NP	NP	0,9	54,6	41,8	3,6	172	5,7	6,9
9	Una, most na utoku	NP	NP	1,7	43,3	50,6	6	104	3,6	6,3
10	Una, Hrvatska Kostajnica	0,025	318	0,3	86,2	11,8	2	407	2,0	4,3
11	Akumulacija Pakra, Banova Jaruga	NP	NP	1,6	22	67,7	10,3	65	6,5	8,5
12	Ilova, Veliko Vukovje	NP	NP	0,7	29,7	62,8	7,5	85	6,3	8,5
13	Česma, Obedišće	0,007	431	0,4	78,9	18,9	2,2	291	2,9	2,3
14	Kupa, Šišinec	0,0168	677	1,6	29,6	62,4	8	57	5,1	7,6

Redni broj	Lokacija	Pokazatelj								
		ukupni dušik (frakcija <2 mm)	ukupni fosfor (frakcija <2 mm)	TOC (frakcija <2 mm)	granulometrija			srednja veličina čestica (Mz)	Al frakcija <2 mm	Al frakcija <63 μm
					pijesak (%)	silt (%)	glina (%)			
(%)	(mg/kg)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(μm)	(%)	(%)	
15	Kupa, Bubnjarci			1,6	71	26,5	2,5	222	3,0	5,7
16	Kupa, Mala Gorica	NP	NP	0,4	39,5	53,9	6,6	113	1,7	6,0
17	Glina, Glina	NP	NP	1,7	39,7	54,8	5,5	81	4,1	6,7
18	Korana, Velemerić	0,128	412	1,6	41,8	50	8,2	106	4,4	6,4
19	Mrežnica, Mostanje	NP	NP	3,8	62,6	33,8	3,6	270	2,6	3,9
20	Dobra, Gornje Pokupje	NP	NP	2,2	45,5	49,4	5,1	130	3,0	5,4
21	Krapina, Kupljenovo	NP	NP	0,7	67	30,4	2,6	401	3,2	8,2
22	Sutla, Harmica	NP	NP	0,9	41,8	51,4	6,7	126	3,8	6,7
23	Plitvička jezera, Prošćansko jezero	NP	NP	3,1	12,4	76,4	11,2	31	1,6	1,8
24	Plitvička jezera, jezero Kozjak	NP	NP	2,6	13,7	72,3	14	40	1,4	1,5
25	Akumulacija Borovik	NP	NP	0,6	20,8	68,3	10,9	65	7,6	7,5
26	Bednja, Mali Bukovec	NP	NP	0,3	83,5	14,7	1,8	350	3,1	6,9
27	Drava, Belišće	NP	NP	0,7	68	28,7	3,3	168	4,8	8,2
28	Drava, prije utoka u Dunav	<0,01	366	0,2	90,1	8,7	1,2	255	3,8	7,9
29	Dunav, Batina, granični profil	NP	NP	1,5	38	55,4	6,6	106	4,6	7,0
30	Dunav, Ilok - most	0,142	797	1,4	31,1	62	6,8	65	5,2	6,8
31	Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc	0,079	701	1,2	44,4	50,8	4,8	80	5,5	7,9

Redni broj	Lokacija	Pokazatelj								
		ukupni dušik (frakcija <2 mm)	ukupni fosfor (frakcija <2 mm)	TOC (frakcija <2 mm)	granulometrija			srednja veličina čestica (Mz)	Al frakcija <2 mm	Al frakcija <63 μm
					pijesak (%)	silt (%)	glina (%)			
32	Drava, Terezino Polje-Barč	0,021	627	0,4	64,6	32,3	3,1	150	5,3	8,1
33	Drava, Botovo-Ortilos	NP	NP	2,2	58,2	38,4	3,3	128	6,2	7,6
34	Drava, Legrad	NP	NP	0,2	85,4	12,2	2,3	262	4,0	8,0
35	Mura, Goričan	0,021	490	0,6	62,6	33,9	3,5	136	4,9	9,0
36	Jezero Vrana, Cres, oko 250 m od obale	NP	NP	3,6	30,9	64,4	4,7	69	4,2	4,6
37	Mirna, Portonski most	0,067	369	0,7	8,5	70,3	21,2	24	5,1	5,6
38	Raša, most Potpićan	0,104	427	1,5	10,6	66,6	22,8	25	4,7	5,1
39	Cetina, Radmanove mlinice	0,223	738	3,4	56,8	38,9	4,2	249	0,5	1,5
40	Neretva, Metković	0,046	255	0,7	83,3	14,6	2,1	222	2,2	3,7
41	Zrmanja, Berberov Buk	0,068	376	0,9	27,3	64,7	8	62	3,9	6,3
42	Vransko jezero, motel	NP	NP	4,6	37,3	59,2	3,5	86	6,0	5,2
43	Visovačko jezero, Visovac	0,201	392	1,9	7,6	83,3	9,1	17	2,3	5,1
44	Krka, Manastir	NP	NP	2,6	45,6	49,3	5,1	104	1,4	2,0
45	Baćinska jezera, jezero Crniševo	NP	NP	1,5	45,3	48,5	6,2	113	0,3	0,6
46	Odra II, Čička poljana	NP	NP	4,9	56,2	41,8	2	172	3,1	3,6
47	Drava rkm 29-33	0,042	652	0,7	52,2	43,8	4	118	5,4	7,4

5.3.1.1. Granulometrijska analiza sedimenta

Granulometrijske karakteristike uzoraka sedimenta prikazane su u Tablici 5.3.1.1.1. i na Slici 5.3.1.1.1. U Tablici su navedeni osnovni granulometrijski parametri: udio pijeska (čestice 63 μm – 2 mm), silta (2 – 63 μm) i gline (< 2 μm); prosječna veličina čestica (Mz) i tip sedimenta prema Shepardu nakon što je iz uzoraka uklonjen šljunak (Poppe & Eliason, 2008). Rezultati analize pokazuju izrazitu raznolikost uzoraka. Najsitnozrnatiiji su uzorci 23 (Prošće), 24 (Kozjak), 37 (Mirna), 38 (Raša) i 43 (Visovac), kategorizirani kao silt ili glinoviti silt s rasponom Mz od 16 – 42 μm . Taloženje sitnog sedimenta tipično je za jezerske okoliše bez velikog riječnog unosa poput Prošća, Kozjaka i Visovca, dok sedimenti Raše i Mirne potječu od trošenja flišnih naslaga koje su bogate glinovitim materijalom. Velik dio uzoraka (njih 23) spada u kategoriju pjeskoviti silt, tj. sadrže najveći udio čestica od 2 – 63 μm . Međutim, unatoč sličnoj kategorizaciji, postoje razlike i unutar same kategorije na što ukazuje veliki raspon prosječne veličine čestica (Mz) od 50,2 – 129,6 μm . Slično je i s preostalim, najkrupnozrnatiijim uzorcima koji su u kategoriji siltozni pijesak (11 uzoraka; raspon Mz = 106 – 401) i pijesak (8 uzoraka; raspon Mz = 214 – 407). Zanimljivo je primijetiti da uzorci kategorizirani kao pijesak, koji sadrže > 75% te frakcije, nemaju uvijek i najveću prosječnu veličinu čestica. Na taj parametar, osim ukupnog udjela pijeska, utječe i udio čestica krupnog, odnosno sitnog pijeska. Tako da su prema rezultatima prosječne veličine čestica (Mz > 300 μm), najkrupnozrnatiiji sedimenti na lokacijama 5 (Sava Drenje), 10 (Una Kostajnica), 21 (Krapina) i 26 (Bednja), a koji uglavnom odražavaju snažnije hidrodinamske uvjete.



Slika 5.3.1.1.1. Udio pijeska, silta i gline u sedimentu na 47 postaja slatkovodnog monitoringa.

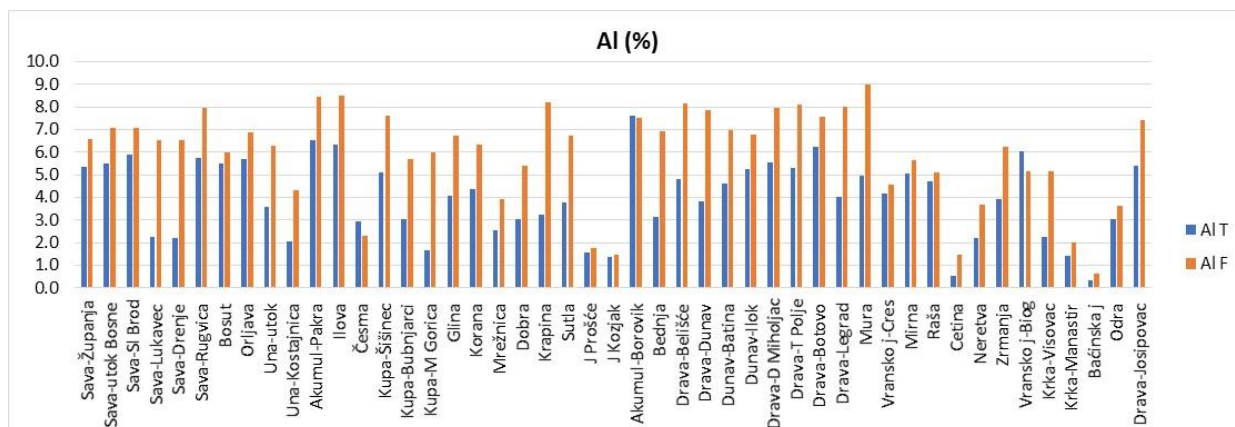
Tablica 5.3.1.1.1. Granulometrijske karakteristike sedimenata na 47 postaja slatkovodnog monitoringa.

Br.	Postaja	% pijeska	% silta	% gline	Mz (µm)	Tip sedimenta
1	Sava nizv. od Županje	26.3	64.2	9.5	59.2	Pjeskoviti silt
2	Sava nizvodno od utoka Bosne	35.4	56.7	7.9	105.1	Pjeskoviti silt
3	Sava nizvodno od Sl. Broda	25.8	64.5	9.7	50.2	Pjeskoviti silt
4	Sava Lukavec	76.9	20.3	2.8	214.4	Pijesak
5	Sava Drenje	85.1	13.2	1.7	334.5	Pijesak
6	Sava Rugvica	23.9	64.3	11.8	59.3	Pjeskoviti silt
7	Bosut	18.9	69.1	12.0	52.5	Pjeskoviti silt
8	Orljava	54.6	41.8	3.6	171.9	Siltozni pijesak
9	Una most na utoku	43.3	50.6	6.0	104.4	Pjeskoviti silt
10	Una Kostajnica	86.2	11.8	2.0	407.4	Pijesak
11	Banova jaruga	22.0	67.7	10.3	64.8	Pjeskoviti silt
12	Ilova	29.7	62.8	7.5	85.2	Pjeskoviti silt
13	Česma	78.9	18.9	2.2	290.7	Pijesak
14	Kupa Šišinec	29.6	62.4	8.0	57.4	Pjeskoviti silt
15	Kupa Bubnjarci	71.0	26.5	2.5	221.8	Siltozni pijesak
16	Kupa Mala Gorica	39.5	53.9	6.6	113.1	Pjeskoviti silt
17	Glina	39.7	54.8	5.5	81.4	Pjeskoviti silt
18	Korana	41.8	50.0	8.2	106.3	Pjeskoviti silt
19	Mrežnica	62.6	33.8	3.6	270.2	Siltozni pijesak
20	Dobra	45.5	49.4	5.1	129.6	Pjeskoviti silt
21	Krapina	67.0	30.4	2.6	401.1	Siltozni pijesak
22	Sutla	41.8	51.4	6.7	126.2	Pjeskoviti silt
23	Prošće	12.4	76.4	11.2	31.0	Silt
24	Kozjak	13.7	72.3	14.0	40.2	Glinoviti silt
25	Akumulacija Borovik	20.8	68.3	10.9	64.8	Pjeskoviti silt
26	Bednja	83.5	14.7	1.8	349.9	Pijesak
27	Drava Belišće	68.0	28.7	3.3	168.0	Siltozni pijesak
28	Drava prije utoka u Dunav	90.1	8.7	1.2	254.8	Pijesak
29	Dunav Batina	38.0	55.4	6.6	105.8	Pjeskoviti silt
30	Dunav Ilok	31.1	62.0	6.8	65.3	Pjeskoviti silt
31	Drava Donji Miholjac	44.4	50.8	4.8	79.7	Pjeskoviti silt
32	Drava Terezino Polje	64.6	32.3	3.1	150.4	Siltozni pijesak
33	Drava Botovo	58.2	38.4	3.3	127.5	Siltozni pijesak
34	Drava Legrad	85.4	12.2	2.3	262.0	Pijesak
35	Mura	62.6	33.9	3.5	136.2	Siltozni pijesak

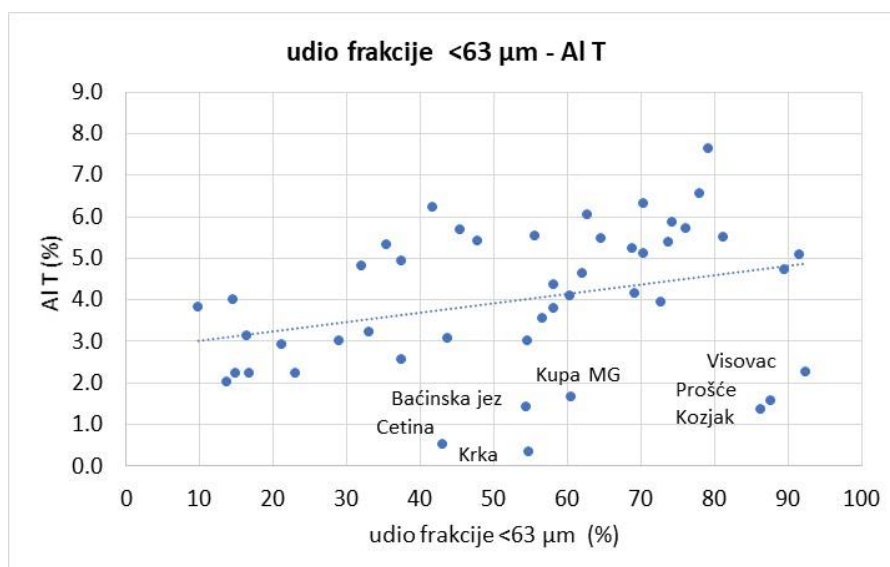
Br.	Postaja	% pijeska	% silta	% gline	Mz (μm)	Tip sedimenta
36	Cres, jezero Vrana	30.9	64.4	4.7	68.9	Pjeskoviti silt
37	Mirna	8.5	70.3	21.2	24.2	Glinoviti silt
38	Raša	10.6	66.6	22.8	25.2	Glinoviti silt
39	Cetina	56.8	38.9	4.2	248.9	Siltozni pijesak
40	Neretva	83.3	14.6	2.1	221.8	Pijesak
41	Zrmanja	27.3	64.7	8.0	61.5	Pjeskoviti silt
42	Vransko jezero Zadar	37.3	59.2	3.5	85.9	Pjeskoviti silt
43	Visovac	7.6	83.3	9.1	16.9	Silt
44	Krka	45.6	49.3	5.1	104.1	Pjeskoviti silt
45	Baćinska jezera	45.3	48.5	6.2	113.1	Pjeskoviti silt
46	Odra	56.2	41.8	2.0	172.2	Siltozni pijesak
47	Drava Josipovac xxxx	52.2	43.8	4.0	118.3	Siltozni pijesak

5.3.1.2. Raspodjela aluminija (Al) u sedimentu

Na slici 5.3.1.2.1. prikazana je raspodjela koncentracija aluminija (Al) u frakciji sedimenta <2 mm (ukupni sediment) i u frakciji sedimenta <63 μm (fina frakcija) na 47 postaja uključenih u monitoring sedimenta. Koncentracije Al u ukupnom sedimentu varirale su od 0,33% do 7,63% (prosječno 3,99%), a u finoj frakciji od 0,62% do 9,0% (prosječno 5,95%). Fina frakcija sedimenta očekivano sadrži više koncentracije aluminija koji je pretežno vezan za najfiniju, glinovitu frakciju sedimenta, zbog čega i razlika u sadržaju aluminija između fine frakcije i ukupnog sedimenta generalno raste sa opadanjem udjela fine frakcije u sedimentu. Međutim, premda je udio fine frakcije u sedimentu u promatranom setu uzoraka generalno koreliran sa sadržajem aluminija u ukupnom sedimentu (Slika 5.3.1.2.1.), ima postaja koje značajno odstupaju od te korelacije. Naime, fina frakcija sedimenta u većini vodenih sustava ukazuje na udio čestica glinovitog terigenog materijala s visokim sadržajem aluminija. Postaje kod kojih je udio fine frakcije sedimenta visok, a koncentracija aluminija niska nalaze se u sustavu Plitvičkih jezera (Prošće, Kozjak), rijeke Krke (Visovac, Krka), Baćinskih jezera, rijeke Cetina i Kupe Mala Gorica (Slika 5.3.1.2.2.). Svi ti sustavi (osim Kupe) karakterizirani su s autigenom precipitacijom kalcita, koji se taloži iz vodenog stupca u sediment u obliku vrlo finih čestica koje sadrže zanemarivu koncentraciju aluminija, te su u tim sedimentima koncentracije Al vrlo niske (Slika 5.3.1.2.1.). Dakle, za karakterizaciju riječnih i jezerskih sedimenata potrebno je i određivanje granulometrijskog sastava i udjela Al, kako bi se mogli intepretirati podaci o raspodjeli zagađivala u sedimentu.



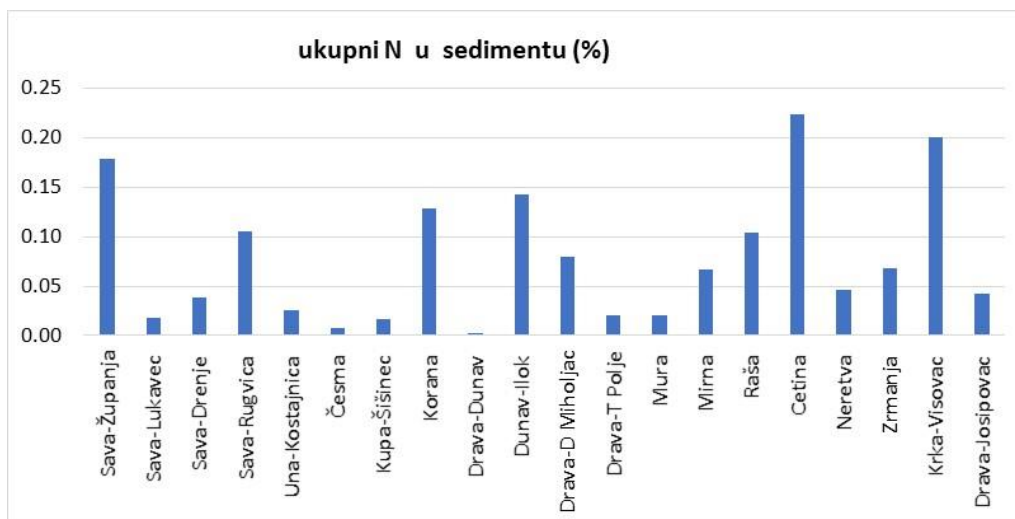
Slika 5.3.1.2.1. Raspodjela koncentracije aluminija (Al) u frakciji sedimenta <2 mm (totalni sediment, Al T) i frakciji sedimenta <63 μm (fina frakcija, Al F) na 47 postaja slatkovodnog monitoringa.



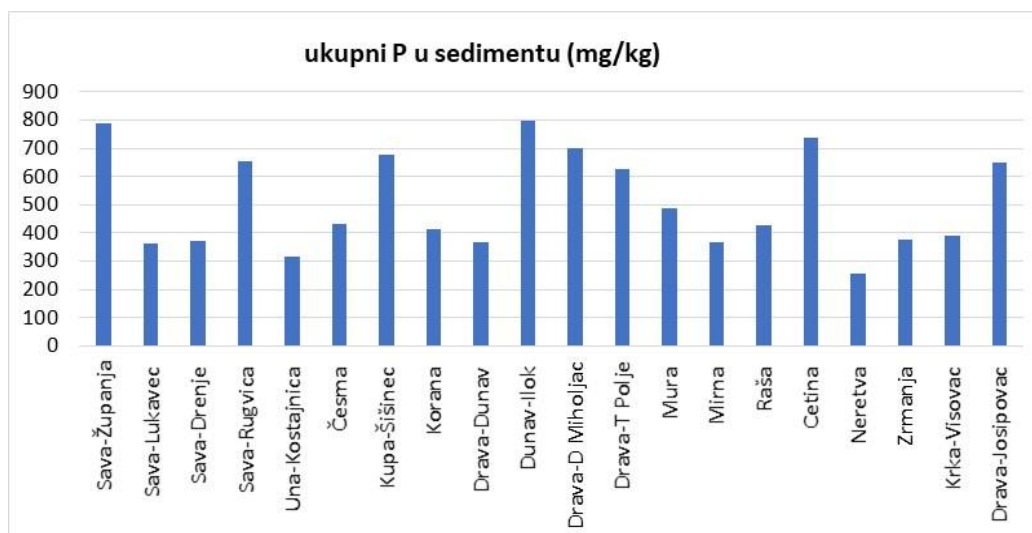
Slika 5.3.1.2.2. Korelacija između udjela fine frakcije sedimenta (silt + glina) i koncentracije aluminija u frakciji sedimenta <2 mm (Al-T).

5.3.1.3. Raspodjela ukupnog dušika (N) i fosfora (P) u sedimentu

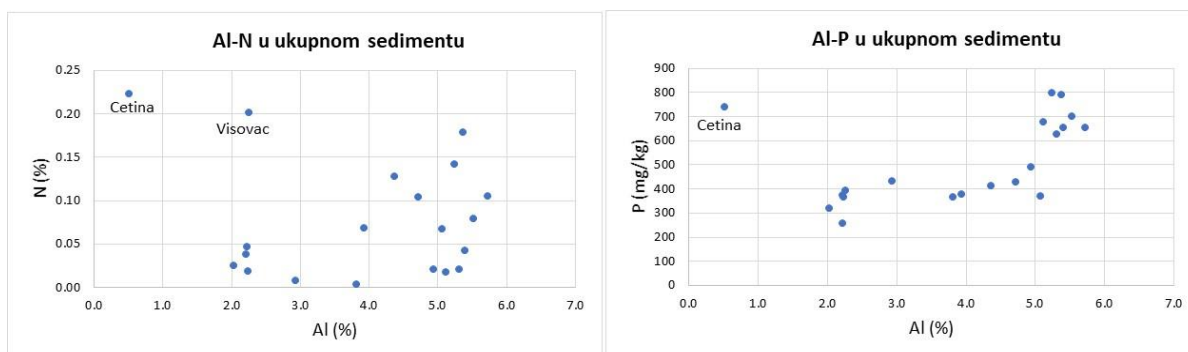
Na slikama 5.3.1.3.1. i 5.3.1.3.2. prikazane su raspodjele ukupnog dušika i fosfora u sedimentu na 20 lokacija slatkovodnog monitoringa uzorkovanih u 2019. godini. Koncentracije ukupnog dušika kretale su se u rasponu od <0,003% do 0,223% (prosječno 0,077%) i bile su najviše na postajama Sava-Županja, Cetina i Visovac. Koncentracije ukupnog fosfora kretale su se u rasponu od 225-797 mg/kg (prosječno 510 mg/kg) i bile su najviše na postajama Sava-Županja, Dunav-Ilok i Cetina. Nproporcionalno visoke koncentracije P i N, s obzirom na sadržaj Al (slika 5.3.1.3.3.) utvrđene su u sedimentima rijeke Cetine (P i N) i Visovca (samo N).



Slika 5.3.1.3.1. Raspodjela ukupnog dušika u frakciji sedimenta <2 mm (totalni sediment) na 20 postaja slatkovodnog monitoringa.



Slika 5.3.1.3.2. Raspodjela ukupnog fosfora u frakciji sedimenta <2 mm (totalni sediment) na 20 postaja slatkovodnog monitoringa.



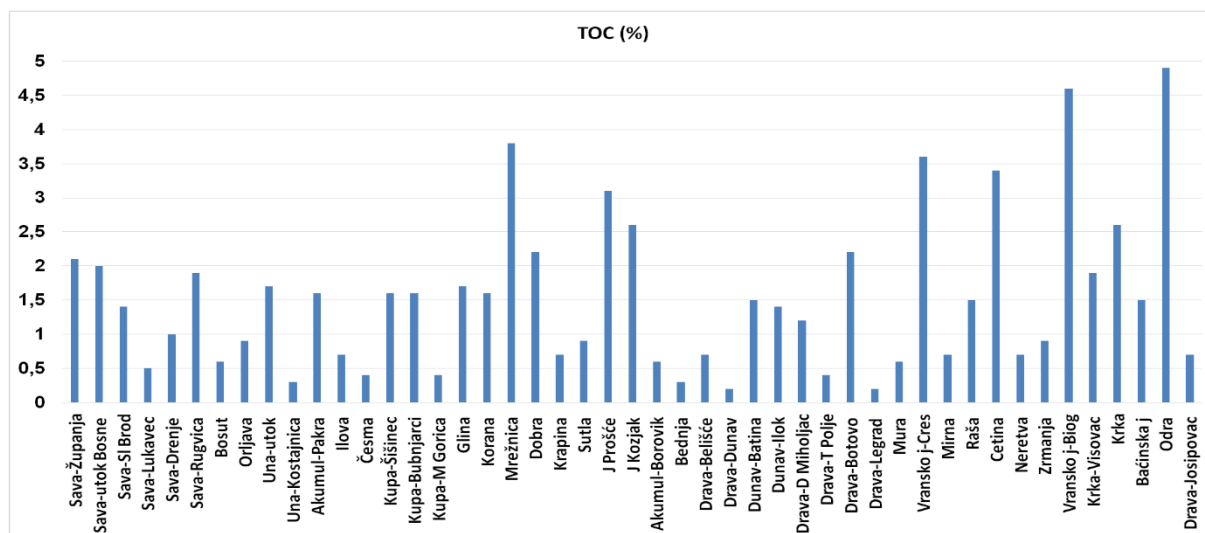
Slika 5.3.1.3.3. Korelacije između koncentracije dušika i aluminija, te fosfora i aluminija u frakciji sedimenta <2 mm (ukupni sediment).

5.3.1.4. Raspodjela ukupnog organskog ugljika (TOC) u sedimentu

Na slici 5.3.1.4.1. prikazana je raspodjela koncentracija ukupnog organskog ugljika (TOC) u frakciji sedimenta <2 mm (ukupni sediment) uzorkovanih u 2019. godini, na 47 postaja površinskih kopnenih voda. Razine TOC-a kretale su se u rasponu od 0,2% do 4,9% (prosječno 1,5%). Najniže koncentracije TOC-a uočene su na postajama: Una most na utoku, Bednja, Drava prije utoka u Dunav, Drava-Legrad i Česma, dok su najveće vrijednosti izmjerene na postajama sa sporijom izmjenom vode: Mrežnica, Jezero Vrana-Cres, Mirna, Cetina, Vransko jezero-Zadar i Odra te jezero Prošće i Kozjak – Plitvička jezera.

Izrazito visoke koncentracije TOC-a, u odnosu na prosječne vrijednosti, uočene su na postajama Odra (4,9 %) i Vransko jezero - Biograd (4,6 %). Postignute vrijednosti TOC-a u sedimentu rijeke Odre, u skladu su s aluvijalnim nanosima i poplavnim močvarnim područjem što karakterizira ovu lokaciju. Istraživanja u Vranskom jezeru-Biograd, u ljetu 2017. (neobjavljeni podaci Ciglenečki i sur.), detektirala su pojavu reduktivnih uvjeta u pridnom sloju jezera najvjerojatnije uslijed fizičko-kemijske stratifikacije i pojačane razgradnje organske tvari nastale primarnom produkcijom u površinskom sloju, što vjerojatno govori u prilog pojačanoj akumulaciji organske tvari u sedimentu. Slične karakteristike obilježavaju sezonski i trajno anoksične sustave poput slatkovodnog jezera Visovac (Ciglenečki i suradnici, 2015), te morskih jezera Mir u NP Telašćica, i Rogozničkog jezera (Orlović-Leko i sur., 2016, te neobjavljeni podaci Ciglenečki i sur.). Koncentracije TOC-a u sedimentu na postaji Prošće (3,1%) potvrđuju rezultate rada Horvatinčić i sur. (2018) koji su ukazali na povećanu primarnu produkciju u površinskim slojevima sedimenta, u najdubljim točkama jezera (40 m dubine), a koja se bilježi posljednjih desetljeća u korelaciji s blagim porastom temperature vode.

Prema podacima iz literature, povećanje koncentracije TOC u sedimentu može biti i posljedica antropogenih utjecaja, npr. uslijed odlaganja industrijskog otpada, otpuštanja otpadnih voda i slično (Chen i sur. 2009), što vjerujemo da nije slučaj s istaknutim postajama u ovom monitoringu. Naime, niti jedan od sustava koji pokazuje maksimalne vrijednosti TOC nije primjer za jaki antropogeni utjecaj već se prvenstveno radi o tipičnim lentičkim tzv. ujezerenim sustavima sa slabom izmjenom vode koji imaju sasvim druge fizičko-kemijske i biološke karakteristike od lotičkih sustava koje obilježava stalno protjecanje vode.



Slika 5.3.1.4.1. Raspodjela koncentracija TOC u frakciji sedimenta <2 mm na 47 postaja slatkovodnog monitoringa.

5.3.2. Prioritetne i onečišćujuće anorganske tvari

Od anorganskih tvari (metala i organometala) u sedimentu su analizirane prioritetne tvari kadmij (Cd), olovo (Pb), nikal (Ni), živa (Hg) i tributilkositar (TBT) te onečišćujuće tvari bakar (Cu), cink (Zn), krom (Cr) i arsen (As). Projektni zadatak je uključivao određivanje Hg u sedimentu na ukupno 46 lokacija, dok je predviđeni broj lokacija za ostale anorganske tvari bio manji. Cr, Cu i Zn trebalo je odrediti na 20 lokacija, Cd, Pb i Ni i TBT na 19, a As na 10. Međutim, zbog jednostavnosti prikaza, u ovom su izvještaju za Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, Ni i As prikazani i opisani rezultati na 20 lokacija. Analize metala rađene su u finoj frakciji sedimenta (<63 μm), dok je analiza TBT-a napravljena u ukupnom sedimentu (frakcija <2 mm). Sumarni rezultati određivanja prioritetnih i onečišćujućih anorganskih tvari u sedimentu prikazani su u Tablici 5.3.2.1.

Table 5.3.2.1. Rezultati određivanja anorganskih prioriternih i onečišćujućih tvari u sedimentu.

R. br	Lokacija	Klasifikacija sedimenta prema norveškim propisima (gornja granica kategorije u mg/kg) : I / II/ III/ IV*								
		30/46/ 120/840	20/52/76/ 580	70/560/ 5900/ 59000	35/51/55 /220	150/360/590 /4500	0,25/2,6/15/ 140	30/83/100/ 720	0,15/0,63/0,86/ 2	1,0/5,0/20 /100
		Ni	As	Cr	Cu	Zn	Cd*	Pb*	Hg*	TBT
		mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)
1	Sava, nizvodno od Županje	142	12,4	211	36	215	0,40	43,6	0,241	<1,0
2	Sava, nizvodno od utoka Bosne	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,209	NP
3	Sava, nizvodno od Slavenskog Broda	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,345	NP
4	Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec	45	7,9	94	36	174	0,44	50,0	0,349	<1,0
5	Sava, Drenje-Jesenice	52	11,3	102	37	179	0,66	48,0	0,414	<1,0
6	Sava, Rugvica	66	17,4	118	33	184	0,21	47,1	0,268	<1,0
7	Bosut, Apševci	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,063	NP
8	Orljava, most u Pleternici	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,102	NP
9	Una, most na utoku	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,176	NP
10	Una, Hrvatska Kostajnica	73	7,4	97	27	164	0,51	36,5	0,183	<1,0
11	Akumulacija Pakra, Banova Jaruga	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,065	NP
12	Ilova, Veliko Vukovje	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,059	NP
13	Česma, Obedišće	18	3,0	29	10	127	0,45	12,1	0,071	<1,0
14	Kupa, Šišinec	51	10,1	169	28	161	0,33	36,9	0,151	<1,0
15	Kupa, Bubnjarci	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,117	NP
16	Kupa, Mala Gorica	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,103	NP
17	Glina, Glina	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,139	NP
18	Korana, Velemerić	59	9,0	105	20	128	0,19	26,0	0,054	<1,0

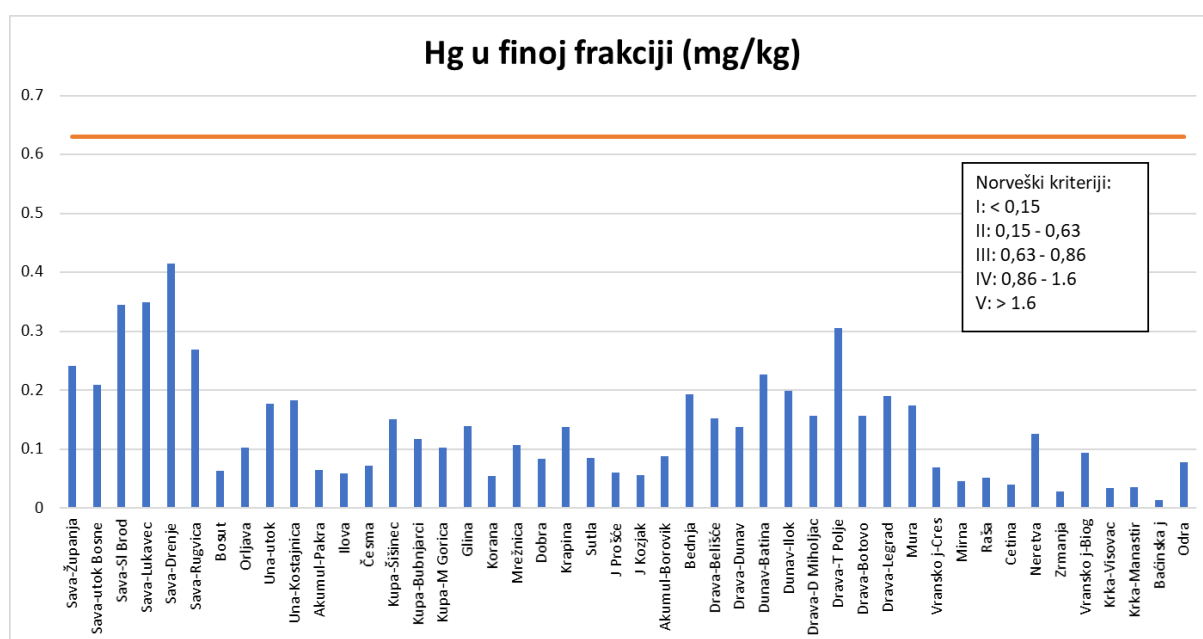
R. br	Lokacija	Klasifikacija sedimenta prema norveškim propisima (gornja granica kategorije u mg/kg) : I / II/ III/ IV*								
		30/46/ 120/840	20/52/76/ 580	70/560/ 5900/ 59000	35/51/55 /220	150/360/590 /4500	0,25/2,6/15/ 140	30/83/100/ 720	0,15/0,63/0,86/ 2	1,0/5,0/20 /100
		Ni	As	Cr	Cu	Zn	Cd*	Pb*	Hg*	TBT
		mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)
19	Mrežnica, Mostanje	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,107	NP
20	Dobra, Gornje Pokupje	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,083	NP
21	Krapina, Kupljenovo	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,138	NP
22	Sutla, Harmica	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,085	NP
23	Plitvička jezera, Prošćansko jezero	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,06	NP
24	Plitvička jezera, jezero Kozjak	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,056	NP
25	Akumulacija Borovik	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,087	NP
26	Bednja, Mali Bukovec	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,193	NP
27	Drava, Belišće	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,152	NP
28	Drava, prije utoka u Dunav	54	20,6	97	35	278	0,64	94,7	0,137	<1,0
29	Dunav, Batina, granični profil	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,227	NP
30	Dunav, Ilok - most	48	14,9	87	34	203	0,38	50,3	0,198	<1,0
31	Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc	55	18,5	99	36	316	0,67	105,5	0,157	<1,0
32	Drava, Terezino Polje-Barč	58	18,2	119	42	325	0,89	115,7	0,305	<1,0
33	Drava, Botovo-Ortilos	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,157	NP
34	Drava, Legrad	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,19	NP
35	Mura, Goričan	75	18,3	118	59	313	0,26	418,2	0,174	<1,0
36	Jezero Vrana, Cres, oko 250 m od obale	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,068	NP
37	Mirna, Portonski most	92	6,9	128	30	93	0,12	17,8	0,046	<1,0
38	Raša, most Potpićan	91	6,5	109	28	110	0,09	19,0	0,051	<1,0

R. br	Lokacija	Klasifikacija sedimenta prema norveškim propisima (gornja granica kategorije u mg/kg) : I / II/ III/ IV*								
		30/46/ 120/840	20/52/76/ 580	70/560/ 5900/ 59000	35/51/55 /220	150/360/590 /4500	0,25/2,6/15/ 140	30/83/100/ 720	0,15/0,63/0,86/ 2	1,0/5,0/20 /100
		Ni	As	Cr	Cu	Zn	Cd*	Pb*	Hg*	TBT
		mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)	mg/kg (< 63 µm)
39	Cetina, Radmanove mlinice	25	1,9	44	14	71	0,37	11,7	0,04	<1,0
40	Neretva, Metković	41	6,2	85	29	134	0,24	35,1	0,126	<1,0
41	Zrmanja, Berberov Buk	34	8,7	61	18	71	0,44	30,6	0,028	<1,0
42	Vransko jezero, motel	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,093	NP
43	Visovačko jezero, Visovac	39	8,6	64	25	205	0,74	25,1	0,034	<1,0
44	Krka, Manastir	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,035	NP
45	Baćinska jezera, jezero Crniševo	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,013	NP
46	Odra II, Čička poljana	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,077	NP
47	Drava rkm 29-33	54	19,5	108	37	269	0,87	92,2	NP	NP

Ni – nikal, As – arsen. Cr – krom, Cu – bakar, Zn – cink; Cd – kadmij i njegovi spojevi; Pb – olovo i njegovi spojevi; Hg – ukupna živa, TBT – tributilkositar; NP – nije primjenjivo (nije uključeno u program).

5.3.2.1. Ukupna živa u sedimentu

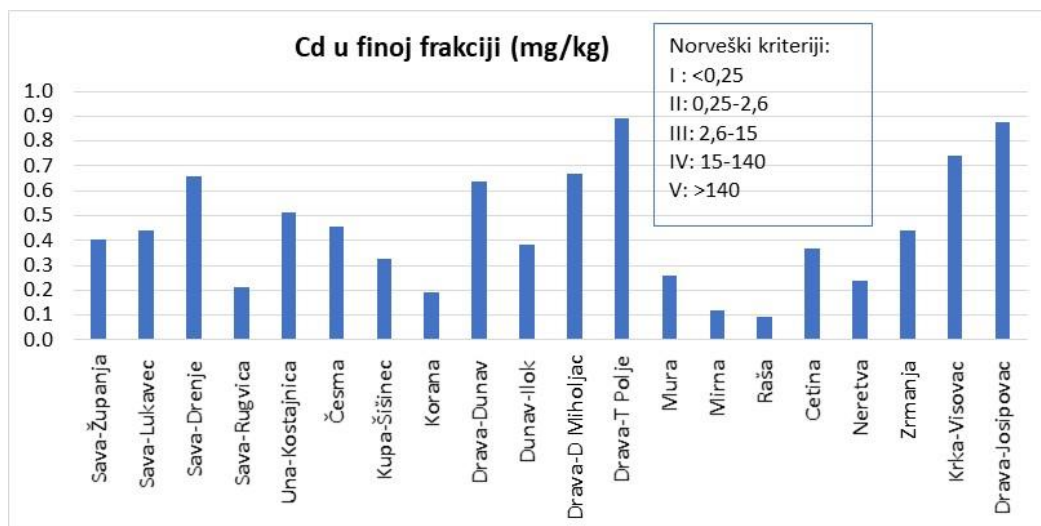
Raspodjela ukupne žive u finoj frakciji sedimenta na 46 odabranih postaja prikazana je na slici 5.3.2.1.1. Maseni udjeli Hg kretali su se u rasponu od 0,013 mg/kg do 0,414 mg/kg (prosječno 0,135 mg/kg), a sve tri najviše vrijednosti izmjerene su u uzorcima sedimenta rijeke Save (Drenje, Lukavec i Slavonski Brod). Najniži udjeli Hg izmjereni su u sedimentima Baćinskih jezera te u rijekama Zrmanji i Krki. Sve izmjerene vrijednosti masenih udjela Hg unutar su granica I i II kategorije (<0,63 mg/kg) prema Bakkeu i sur. (2010), kod kojih se ne očekuju značajni štetni učinci te se sedimenti na svih 46 lokacija mogu smatrati nezagađenim s obzirom na živu.



Slika 5.3.2.1.1. Raspodjela koncentracije žive u frakciji sedimenta <63 μm (fina frakcija) na 46 postaja slatkovodnog monitoringa. Smeđa crta - granica između I i II kategorije prema norveškim kriterijima (Bakke i sur., 2010).

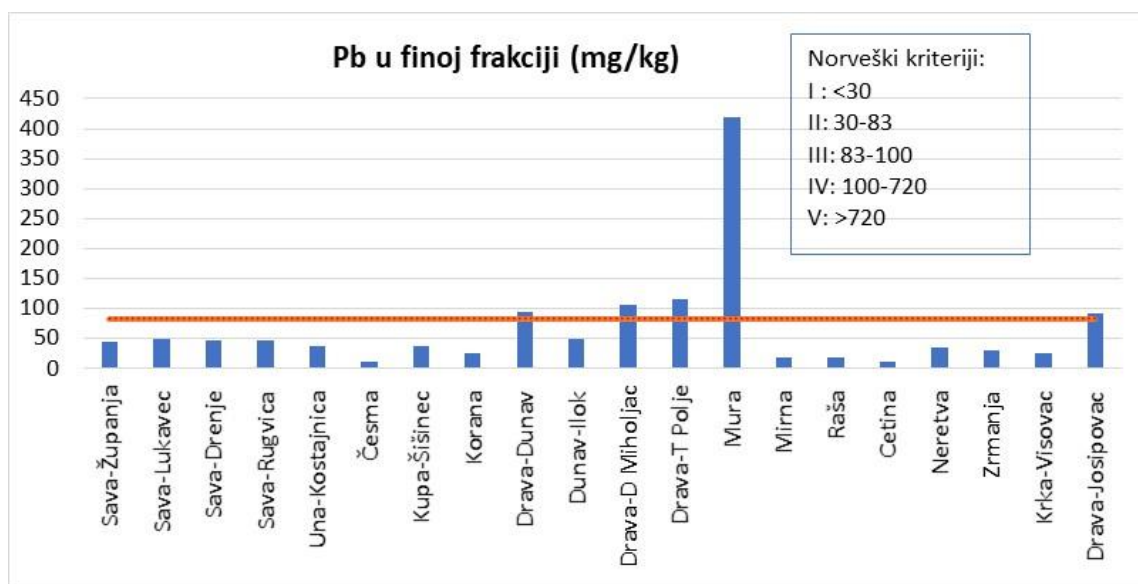
5.3.2.2. Raspodjela onečišćujućih toksičnih metala (Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Pb, As) u sedimentu

Raspodjela kadmija (Cd) u finoj frakciji sedimenta na 20 odabranih postaja prikazana je na slici 5.3.2.2.1. koncentracije Cd su se kretale u rasponu od 0,09-0,89 mg/kg (prosječno 0,45 mg/kg), a najviše koncentracije izmjerene su u rijeci Dravi (Terezino Polje i Josipovac) te u jezeru Visovac. Niti jedna od izmjerenih koncentracija nije prelazila gornju granicu II kategorije prema Bakke i sur. (2010) koja bi ukazivala na moguće štetne učinke. Ipak, korelacija između Cd i Al (slika 5.3.2.2.8.) ukazuje da na lokacijama s najvišim koncentracijama Cd (Drava, Krka-Visovac) postoji umjereni antropogeni unos tog metala.



Slika 5.3.2.2.1. Raspodjela koncentracije Cd u frakciji sedimenta <63µm (fina frakcija) na 20 postaja slatkovodnog monitoringa.

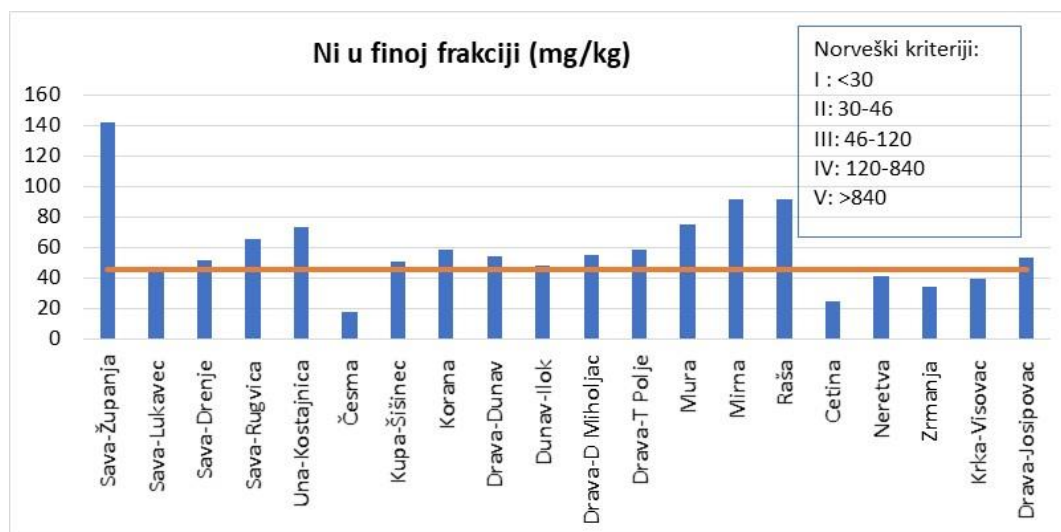
Raspodjela olova (Pb) u finoj frakciji sedimenta na 20 odabranih postaja prikazana je na slici 5.3.2.2.2. Koncentracije Pb su se kretale u rasponu od 11,7-418 mg/kg (prosječno 65,8 mg/kg), a najviše koncentracije izmjerene su u rijeci Dravi i Muri. Olovo u sedimentu rijeke Drave na sve četiri lokacije ulazi u III kategoriju (Bakke i sur., 2010) u kojoj se mogu očekivati toksični efekti kod kronične izloženosti, a u rijeci Muri u IV kategoriju gdje se mogu očekivati toksični efekti i kod kratkotrajnije (akutne) izloženosti.



Slika 5.3.2.2.2. Raspodjela koncentracije olova (Pb) u frakciji sedimenta <63µm (fina frakcija) na 20 postaja slatkovodnog monitoringa.

Za većinu uzoraka koncentracije Pb pokazuju dobru korelaciju sa Al (slika 5.3.2.2.8.), a koncentracije iznad korelacijskog pravca za grupu uzoraka iz rijeke Drave, a naročito iz rijeke Mure, potvrđuju da se radi o značajnom antropogenom unosu Pb u te sedimente.

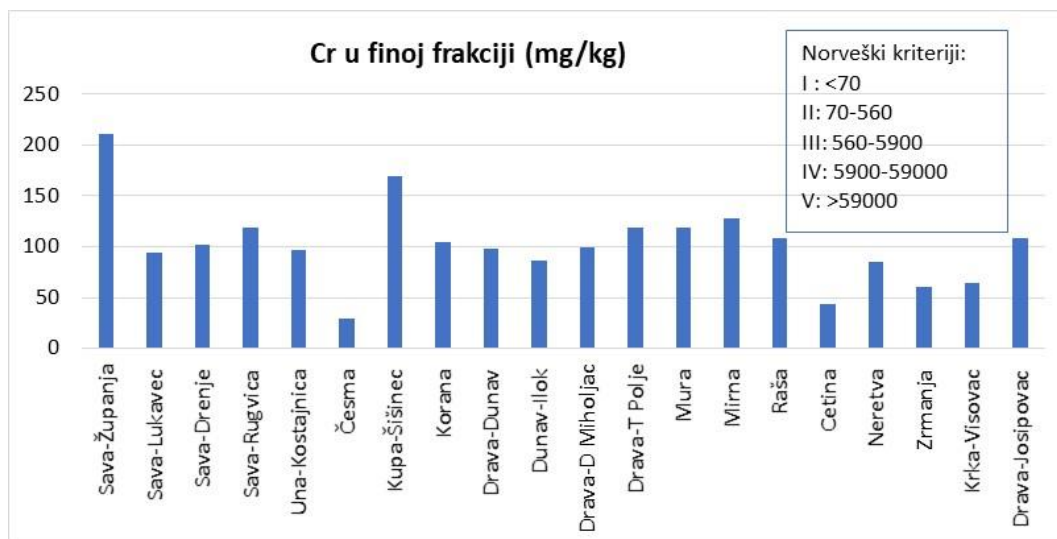
Raspodjela nikla (Ni) u finoj frakciji sedimenta na 20 odabranih postaja prikazana je na slici 5.3.2.2.3. Koncentracije Ni su se kretale u rasponu od 18,3-142 mg/kg (prosječno 58,7 mg/kg), a najviše koncentracije izmjerene su u rijeci Savi (kod Županje i Rugvice), Uni kod Kostajnice, Muri, Mirni i Raši. Na 12 postaja Ni ulazi u III kategoriju prema Bakkeu i sur. (2010), a na jednoj postaji (Sava kod Županje) u IV kategoriju gdje se mogu očekivati toksični efekti kod akutne izloženosti. Odstupanje od korelacijskog pravca Ni-Al (slika 5.3.2.2.8.) najviše je uočljivo za postaje Sava - Županja, Mirna, Raša i Una - Kostajnica, gdje očitito postoji antropogeni unos Ni u te riječne sustave.



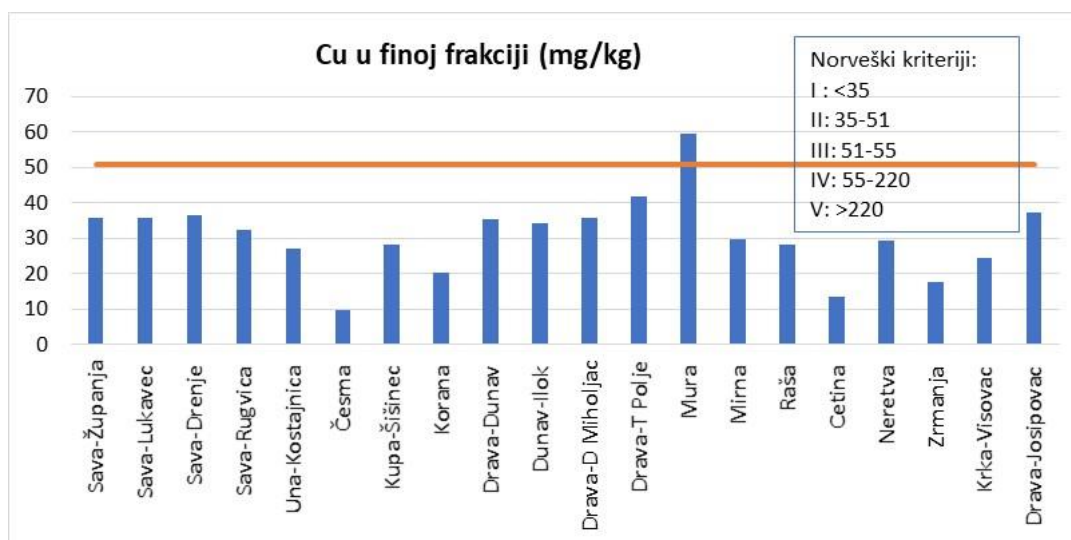
Slika 5.3.2.2.3. Raspodjela koncentracije nikla u frakciji sedimenta <63 μ m (fina frakcija) na 20 postaja slatkovodnog monitoringa.

Raspodjela kroma (Cr) u finoj frakciji sedimenta na 20 odabranih postaja prikazana je na slici 5.3.2.2.4. Koncentracije Ni su se kretale u rasponu od 29,4-210 mg/kg (prosječno 102 mg/kg), a najviše koncentracije izmjerene su u rijeci Savi kod Županje i Kupi kod Šišinca. Niti jedna od izmjerenih koncentracija Cr nije prelazila gornju granicu za II kategoriju, te se sedimenti na svim postajama mogu smatrati nezagađenim kromom. Međutim, iz korelacijskog pravca Cr-Al (slika 5.3.2.2.8.) uočljivo je da na dvije postaje gdje su koncentracije Cr najviše postoji umjereni antropogeni unos tog metala.

Raspodjela bakra (Cu) u finoj frakciji sedimenta na 20 odabranih postaja prikazana je na slici 5.3.2.2.5. Koncentracije Cu su se kretale u rasponu od 9,6-59,4 mg/kg (prosječno 30,7 mg/kg), a najviša koncentracija izmjerena je u rijeci Muri. Samo na toj lokaciji koncentracija Cu prelazi u III kategoriju zagađenja gdje se mogu očekivati toksični efekti kod kronične izloženosti, dok se ostali sedimenti mogu smatrati nezagađenim s obzirom na Cu. Na antropogeni unos Cu na toj lokaciji ukazuju i relativno mala odstupanja od korelacijskog pravca Cu-Al (slika 5.3.2.2.8.). Dakle, na većini lokacija antropogeni unos Cu nije uočljiv.

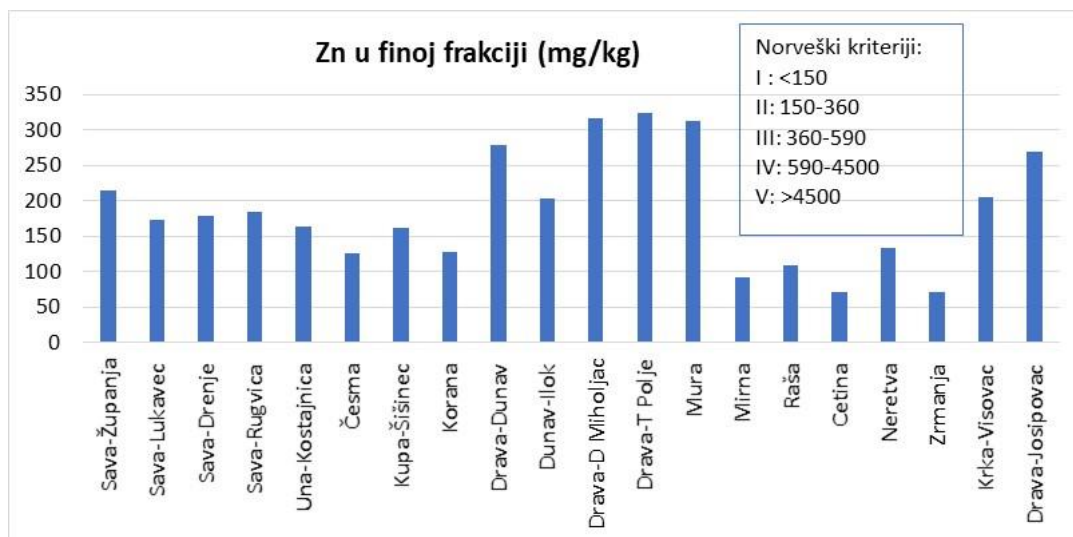


Slika 5.3.2.2.4. Raspodjela koncentracije kroma u frakciji sedimenta <math><63\mu\text{m}</math> (fina frakcija) na 20 postaja slatkovodnog monitoringa.



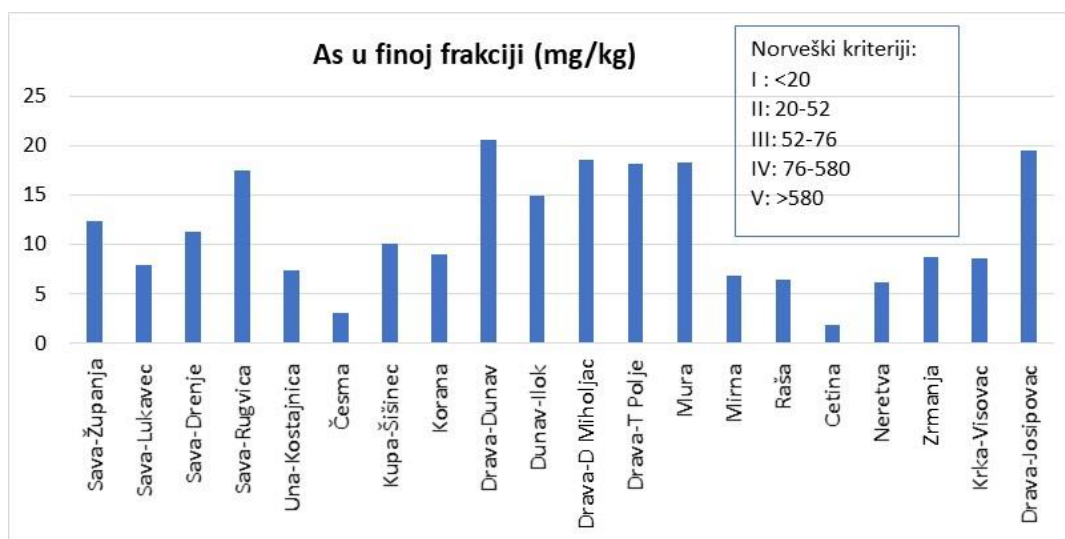
Slika 5.3.2.2.5. Raspodjela koncentracije bakra u frakciji sedimenta <math><63\mu\text{m}</math> (fina frakcija) na 20 postaja slatkovodnog monitoringa.

Raspodjela cinka (Zn) u finoj frakciji sedimenta na 20 odabranih postaja prikazana je na slici 5.3.2.2.6. Koncentracije Zn su se kretale u rasponu od 71-325 mg/kg (prosječno 186 mg/kg), a najviše koncentracije izmjerene su u rijeci Dravi, i to na sve četiri promatrane postaje, te u rijeci Muri. Niti jedna koncentracija Zn nije prelazila gornju granicu za II kategoriju zagađenja, te se sedimenti na svih 20 lokacija mogu smatrati nezagađenim s obzirom na cink. Koncentracije Zn su relativno dobro korelirane s Al (slika 5.3.2.2.8.) te ni postaje sa najvišim sadržajem Zn ne pokazuju značajnije odstupanje od te korelacije.



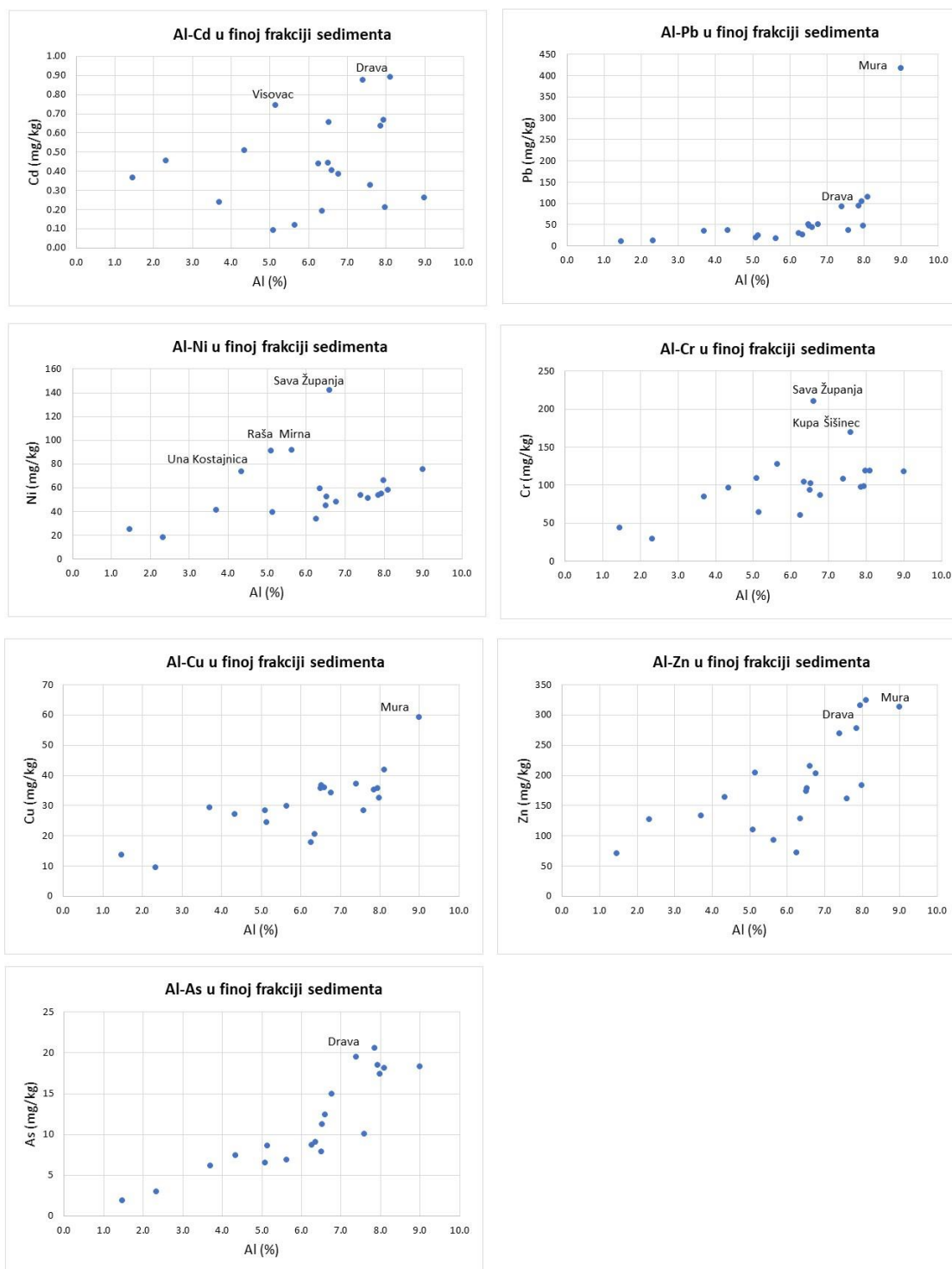
Slika 5.3.2.2.6. Raspodjela koncentracije cinka u frakciji sedimenta <63µm (fina frakcija) na 20 postaja slatkovodnog monitoringa.

Raspodjela arsena (As) u finoj frakciji sedimenta na 20 odabranih postaja prikazana je na slici 5.3.2.2.7. Koncentracije As su se kretale u rasponu od 1,93-20,5 mg/kg (prosječno 11,4 mg/kg), a najviše koncentracije izmjerene su u rijeci Dravi na postajama prije utoka u Dunav i kod Josipovca. Niti jedna koncentracija As nije prelazila gornju granicu za II kategoriju zagađenja, te se sedimenti na svih 20 lokacija mogu smatrati nezagađenim s obzirom na arsen. Koncentracije As su relativno dobro korelirane s Al (5.3.2.2.8.) i niti jedna lokacija ne pokazuje značajnije odstupanje od te korelacije.



Slika 5.3.2.2.7. Raspodjela koncentracije arsena u frakciji sedimenta <63µm (fina frakcija) na 20 postaja slatkovodnog monitoringa.

Zaključno možemo reći da je u ispitivanim vodotocima kemijsko stanje sedimenata u pogledu većine anorganskih prioritetnih i onečišćujućih tvari relativno dobro, a prema korištenim kriterijima, na zagađenim lokacijama najintenzivnije je onečišćenje niklom (na 13 postaja), olovom (na 5 postaja) i bakrom (na 1 postaji).



Slika 5.3.2.2.8. Korelacija između koncentracije ispitivanih metala i aluminija u finoj frakciji sedimenta.

5.3.2.3. Tributilkositar (TBT) u sedimentu

Organokositrovi spojevi (OTC) prisutni su u vodenom okolišu zbog toga što se upotrebljavaju kao biocidi u protuobraštajnim bojama za brodove. Tributilkositar (TBT) karakterizira vrlo visoka toksičnost, tako da već kod koncentracije TBT-a u vodi od 1 ng/L dolazi do toksičnih

efekata na vodene organizme. Zbog toga se TBT nalazi na listi prioriternih tvari u okviru Europske direktive o vodama, a od siječnja 2008. njegova upotreba u protuobraštajnim bojama u potpunosti je zabranjena u Europskim zemljama i u Hrvatskoj (NN 10/08). Prema postojećoj regulativi u Hrvatskoj (NN 96/19) zagađenje okoliša treba kontrolirati praćenjem koncentracije TBT-a u vodi, te su definirane vrijednosti za PGK (0,2 ngTBT/L) i MGK (1,5 ngTBT/L). Za ocjenu stupnja zagađenja sedimenta TBT-om ne postoji evropska niti hrvatska regulativa, ali su u literaturi dostupni kriteriji za ocjenu sedimenta koji se koriste u Norveškoj (Bakke i sur, 2010). U tom dokumentu su definirane dvije skale za ocjenu stupnja zagađenja sedimenta TBT-om, jedna koja je namijenjena za ocjenu vezanu za upravljanje okolišem (I: <1; II: 1-5; III: 5-20; IV: 20-100; V: >100 μg TBT/kg), i druga koja je bazirana na očekivanim štetnim efektima, gdje su koncentracije TBT-a puno niže (II: <0,002; III: 0,002-0,016; IV: 0,016-0,032; V: >0,032 μg TBT/kg). S obzirom da su današnji sedimenti još uvijek značajno zagađeni TBT-om, ocjena se ne može raditi prema toj drugoj skali, nego se radi prema prvoj.

Koncentracije TBT-a su u svih 19 analiziranih uzoraka sedimenta kopnenih voda bile niže od granice detekcije metode (1 $\mu\text{g}/\text{kg}$), tako da ti rezultati nisu posebno opisivani u ovom izvještaju. Činjenica da TBT nije određen u riječnim i jezerskim sedimentima ukazuje da u tim vodenim sustavima nema intenzivnijeg broskog prometa, ili, ako ga ima, da se ne koriste protuobraštajne boje na bazi TBT-a. Premda je korištenje TBT-a u bojama za brodove zabranjeno već više od deset godina, priobalni sedimenti hrvatskog Jadrana još uvijek pokazuju značajno zagađenje TBT-om, mahom kao posljedica zagađenja u prošlosti. Za razliku od morskih sedimenata, riječni sedimenti zbog njihovog stalnog prijenosa, slabo ukazuju na zagađenje u prošlosti, pa je to možda i dodatan razlog da TBT nije nađen u tim sedimentima.

5.3.3. Prioritetne organske tvari u sedimentu

U skladu s projektnim zadatkom, u sedimentu su na 46 lokacija praćeni svi organski pokazatelja uključeni u obvezni monitoring biote (organoklorovi pesticidi, heksaklorbutadien, polibromirani difenileteri, heksabromciklododekan, dioksini i njima slični spojevi, policiklički aromatski ugljikovodici, perfluoroktansulfonska kiselina). Osim toga, na manjem broju odabranih lokacija monitoring je, osim navedenih prioriternih organskih tvari, uključivao i određivanje dodatnih organoklorove POPS-ova (pentaklorbenzen, heksaklorcikloheksan, poliklorirane bifenile - PCB i kratkolančastih kloralkana (C10-C13), industrijskog aditiva dietilheksilftalata (DEHP) i pesticida kvinoksifena. Svi rezultati određivanja prioriternih organskih tvari u sedimentu prikazani su u Tablicama 5.3.3.1. i 5.3.3.2.

Tablica 5.3.3.1. Rezultati određivanja organskih prioriternih i onečišćujućih tvari u sedimentu (veličinska frakcija <2 mm). Kategorije za ocjenu prema Bakke i sur. (2010).

R. br.	Lokacija	Klasifikacija sedimenta prema norveškim propisima (gornja granica kategorije u mg/kg) : I / II/ III/ IV*										
		5/17/190 /1900	1,2/31/ 100/1000	8/170/ 1300/2600	6/420/ 830/4200	- /2/7800/ 16000	0,5/17/ 61/610	- /49/66/ 660	0,17/220/ 630/3100	0,3/86/ 310/610	-/1,1/2,2/ 11	0,01/0,03/ 0,1/0,5
		PCB	antracen	fluoranteni	PAH-BaP	PBDE	HCB	HCBD	PFOS	HBOD	HpC+HpCE	PCDD/PCDF
	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg TEQ	
1	Sava, nizvodno od Županje	20,1	52,7	589,1	213,9	0,47	0,6	0,2	0,1	3,9	<0,1	0,00122
2	Sava, nizvodno od utoka Bosne	NP	NP	333,9	164,1	0,32	0,5	0,1	0,6	3,9	0,1	0,00039
3	Sava, nizvodno od Slavenskog Broda	NP	NP	33,9	30,5	0,89	1,7	0,1	1	2,2	<0,1	0,0009
4	Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec	10,1	5,2	15,9	16,1	0,12	0,1	<0,1	0,1	0,5	<0,1	0,00011
5	Sava, Drenje-Jesenice	3,5	4,3	26,5	12,7	0,12	0,4	<0,1	<0,1	1,7	<0,1	0,00007
6	Sava, Rugvica	6,4	8,2	79,9	54,1	0,51	0,8	<0,1	0,5	3,3	<0,1	0,00051
7	Bosut, Apševci	NP	NP	3,3	2,3	0,02	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,00005
8	Orljava, most u Pleternici	NP	NP	27,3	13,7	0,15	<0,1	0,1	<0,1	0,4	<0,1	<0,00005
9	Una, most na utoku	NP	NP	26,0	15,3	0,13	0,2	0,1	0,35	0,3	<0,1	0,00028
10	Una, Hrvatska Kostajnica	2,9	2,4	24,5	20,8	0,06	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,00005
11	Akumulacija Pakra, Banova Jaruga	NP	NP	10,0	11,8	0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,00005
12	Ilova, Veliko Vukovje	NP	NP	27,1	23,3	<0,02	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,00005
13	Česma, Obedišće	4,6	1,0	10,9	14,6	<0,02	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,00005
14	Kupa, Šišinec	34,3	4,6	57,3	59,4	1,08	2,6	0,2	0,4	<0,1	<0,1	0,0022
15	Kupa, Buhnjarci	NP	NP	21,8	13,9	0,30	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,00045

R. br.	Lokacija	Klasifikacija sedimenta prema norveškim propisima (gornja granica kategorije u mg/kg) : I / II/ III/ IV*										
		5/17/190 /1900	1,2/31/ 100/1000	8/170/ 1300/2600	6/420/ 830/4200	- /2/7800/ 16000	0,5/17/ 61/610	- /49/66/ 660	0,17/220/ 630/3100	0,3/86/ 310/610	-/1,1/2,2/ 11	0,01/0,03/ 0,1/0,5
		PCB	antracen	fluoranteni	PAH-BaP	PBDE	HCB	HCBD	PFOS	HBOD	HpC+HpCE	PCDD/PCDF
		µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
16	Kupa, Mala Gorica	NP	NP	38,0	34,5	0,03	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,00007
17	Glina, Glina	NP	NP	9,3	9,4	0,11	<0,1	0,1	<0,1	0,4	<0,1	<0,00005
18	Korana, Velemerić	3,4	0,5	4,0	0,6	<0,02	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,00005
19	Mrežnica, Mostanje	NP	NP	144,3	89,8	0,37	0,8	0,2	<0,1	1,4	0,1	0,0005
20	Dobra, Gornje Pokupje	NP	NP	14,3	14,0	0,11	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,00005
21	Krapina, Kupljenovo	NP	NP	22,7	12,1	0,07	<0,1	<0,1	0,25	0,1	0,1	0,00006
22	Sutla, Harmica	NP	NP	6,4	4,5	0,16	<0,1	<0,1	0,25	0,7	<0,1	<0,00005
23	Plitvička jezera, Prošćansko jezero	NP	NP	108,3	99,0	0,03	0,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,00133
24	Plitvička jezera, jezero Kozjak	NP	NP	100,0	107,3	0,11	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,0035
25	Akumulacija Borovik	NP	NP	3,7	1,9	<0,02	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,00005
26	Bednja, Mali Bukovec	NP	NP	8,9	7,1	0,04	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	<0,00005
27	Drava, Belišće	NP	NP	35,2	28,5	0,07	0,1	<0,1	<0,1	1,8	<0,1	<0,00005
28	Drava, prije utoka u Dunav	5,2	1,1	7,8	8,1	0,02	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,00005
29	Dunav, Batina, granični profil	NP	NP	290,3	141,0	0,22	0,4	0,1	2,8	3,1	<0,1	0,00042
30	Dunav, Ilok - most	9,3	9,1	103,0	75,6	0,22	0,3	<0,1	0,8	2,2	<0,1	0,00044
31	Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc	8,0	5,5	56,3	41,5	0,14	0,2	<0,1	<0,1	0,8	<0,1	<0,00005
32	Drava, Terezino Polje-Barč	3,6	2,5	18,0	13,7	0,04	0,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	<0,00005
33	Drava, Botovo-Ortilos	NP	NP	91,0	41,5	0,29	0,3	<0,1	0,25	3	0,1	0,0001

R. br.	Lokacija	Klasifikacija sedimenta prema norveškim propisima (gornja granica kategorije u mg/kg) : I / II/ III/ IV*										
		5/17/190 /1900	1,2/31/ 100/1000	8/170/ 1300/2600	6/420/ 830/4200	- /2/7800/ 16000	0,5/17/ 61/610	- /49/66/ 660	0,17/220/ 630/3100	0,3/86/ 310/610	-/1,1/2,2/ 11	0,01/0,03/ 0,1/0,5
		PCB	antracen	fluoranteni	PAH-BaP	PBDE	HCB	HCBD	PFOS	HBCD	HpC+HpCE	PCDD/PCDF
		µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg TEQ
34	Drava, Legrad	NP	NP	5,2	3,1	0,02	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,00005
35	Mura, Goričan	8,1	6,5	122,6	45,1	0,09	0,2	<0,1	<0,1	0,6	0,1	0,00059
36	Jezero Vrana, Cres, oko 250 m od obale	NP	NP	62,7	34,0	0,09	0,3	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,0006
37	Mirna, Portonski most	9,6	1,3	9,3	4,2	<0,02	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,00005
38	Raša, most Potpićan	13,8	4,6	22,0	24,5	0,36	0,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,00006
39	Cetina, Radmanove mlinice	8,6	1,0	8,0	3,9	0,05	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	<0,00005
40	Neretva, Metković	27,2	2,6	21,8	20,9	0,26	<0,1	<0,1	0,25	6,6	<0,1	0,002
41	Zrmanja, Berberov Buk	10,5	0,3	7,3	2,6	<0,02	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,00005
42	Vransko jezero, motel	NP	NP	77,2	34,5	0,08	0,3	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	0,00096
43	Visovačko jezero, Visovac	9,2	1,5	14,6	12,3	0,07	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,0003
44	Krka, Manastir	NP	NP	46,5	22,3	0,07	0,1	0,1	<0,1	0,7	<0,1	0,00012
45	Baćinska jezera, jezero Crniševo	NP	NP	12,2	9,0	0,04	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,00005
46	Odra II, Čička poljana	NP	NP	1047,1	598,4	0,15	0,1	<0,1	5,6	0,6	<0,1	0,00006
47	Drava rkm 29-33	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	0,4	NP	NP

PCB – poliklorirani bifenili; PAH-BaP – poliaromatski ugljikovodici – benzo(a)piren; PBDE – polibromirani difenileteri; HCB – heksaklorbenzen; HCBD – heksaklorbutadien; PFOS – perfluoroktansulfonska kiselina; HBCD – heksabromciklododekan; HpC/HpCE – heptaklor i heptaklorepoksid; PCDD/PCDF – dioksini i njima srodni spojevi; NP – nije primjenjivo (nije predviđeno programom)

Table 5.3.3.2 . Rezultati određivanja organskih onečišćujućih tvari u sedimentu (veličinska frakcija < 2 mm). Kategorije za ocjenu prema Bakke i sur. (2010).

R.br.	Lokacija	Klasifikacija sedimenta prema norveškim propisima (gornja granica kategorije u mg/kg) : I / II/ III/ IV*						
		nema	nema	-/1,1/2,2/11	-/400/800/4000	nema	nema	- /1000/2800/5600
		DEHP	HCH	lindan	PeCB	dikofol	kvinksofen	kloralkani C10-C13
		µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg		µg/kg
1	Sava, nizvodno od Županje	206.9	1.2	0,8	0.3	<0.1	<0,1	18
2	Sava, nizvodno od utoka Bosne	NP	NP	NP	NP	<0.1	0.7	NP
3	Sava, nizvodno od Slavenskog Broda	NP	NP	NP	NP	0.1	<0,1	NP
4	Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec	75.9	0.7	0,4	<0.1	<0.1	1.2	33
5	Sava, Drenje-Jesenice	43.4	0.6	0,3	0.1	<0.1	<0,1	21
6	Sava, Rugvica	142.2	0.7	0,3	0.2	<0.1	0,1	41
7	Bosut, Apševci	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
8	Orljava, most u Pleternici	NP	NP	NP	NP	<0.1	0.4	NP
9	Una, most na utoku	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
10	Una, Hrvatska Kostajnica	61.1	0.2	0,1	<0.1	<0.1	<0,1	4.6
11	Akumulacija Pakra, Banova Jaruga	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
12	Ilova, Veliko Vukovje	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
13	Česma, Obedišće	63.0	0.7	0,6	<0.1	<0.1	<0,1	8.2

R.br.	Lokacija	Klasifikacija sedimenta prema norveškim propisima (gornja granica kategorije u mg/kg) : I / II/ III/ IV*						
		nema	nema	-/1,1/2,2/11	-/400/800/4000	nema	nema	- /1000/2800/5600
		DEHP	HCH	lindan	PeCB	dikofol	kvinoksifen	kloralkani C10-C13
		µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg		µg/kg
14	Kupa, Šišinec	181.2	1.0	0,7	0.6	0.1	<0,1	40
15	Kupa, Bubnjarci	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
16	Kupa, Mala Gorica	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
17	Glina, Glina	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
18	Korana, Velemerić	57.8	0.7	0,4	0.1	<0.1	<0,1	10
19	Mrežnica, Mostanje	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
20	Dobra, Gornje Pokupje	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
21	Krapina, Kupljenovo	NP	NP	NP	NP	<0.1	0.1	NP
22	Sutla, Harmica	NP	NP	NP	NP	<0.1	0.2	NP
23	Plitvička jezera, Prošćansko jezero	NP	NP	NP	NP	0.1	<0,1	NP
24	Plitvička jezera, jezero Kozjak	NP	NP	NP	NP	0.1	<0,1	NP
25	Akumulacija Borovik	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
26	Bednja, Mali Bukovec	NP	NP	NP	NP	<0.1	0.8	NP
27	Drava, Belišće	NP	NP	NP	NP	<0.1	0.1	NP
28	Drava, prije utoka u Dunav	59.9	<0.1	<0,1	<0.1	<0.1	<0,1	7.1

R.br.	Lokacija	Klasifikacija sedimenta prema norveškim propisima (gornja granica kategorije u mg/kg) : I / II/ III/ IV*						
		nema	nema	-/1,1/2,2/11	-/400/800/4000	nema	nema	- /1000/2800/5600
		DEHP	HCH	lindan	PeCB	dikofol	kvinoksifen	kloralkani C10-C13
		µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg		µg/kg
29	Dunav, Batina, granični profil	NP	NP	NP	NP	0.1	0.1	NP
30	Dunav, Ilok - most	110.9	0.6	0,4	0.2	<0.1	0.1	38
31	Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc	75.3	1.0	0,5	0.1	<0.1	0.3	34
32	Drava, Terezino Polje-Barč	33.6	0.3	0,2	<0.1	<0.1	<0,1	6
33	Drava, Botovo-Ortilos	NP	NP	NP	NP	<0.1	0.1	NP
34	Drava, Legrad	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
35	Mura, Goričan	90.9	1.3	0,4	<0.1	0.1	0.6	13
36	Jezero Vrana, Cres, oko 250 m od obale	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
37	Mirna, Portonski most	37.3	0.8	0,4	<0.1	<0.1	<0,1	32
38	Raša, most Potpićan	75.2	1.4	1,4	0.1	0.1	1.4	37
39	Cetina, Radmanove Mlinice	173.7	0.9	0,7	<0.1	<0.1	<0,1	25
40	Neretva, Metković	539.2	0.9	0,3	<0.1	<0.1	<0,1	43
41	Zrmanja, Berberov Buk	74.6	0.6	0,4	<0.1	<0.1	<0,1	17
42	Vransko jezero, motel	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
43	Visovačko jezero, Visovac	68.1	0.9	0,7	<0.1	<0.1	<0,1	16

R.br.	Lokacija	Klasifikacija sedimenta prema norveškim propisima (gornja granica kategorije u mg/kg) : I / II/ III/ IV*						
		nema	nema	-/1,1/2,2/11	-/400/800/4000	nema	nema	- /1000/2800/5600
		DEHP	HCH	lindan	PeCB	dikofol	kvinksofen	kloraklani C10-C13
		µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg		µg/kg
44	Krka, Manastir	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
45	Baćinska jezera, jezero Crniševo	NP	NP	NP	NP	<0.1	<0,1	NP
46	Odra II, Čička poljana	NP	NP	NP	NP	0.1	<0,1	NP
47	Drava rkm 29-33	NP	NP	NP	NP	NP	0.1	NP

DEHP - dietilheksilftalat; HCH – heksaklorcikloheksan; lindan – γ -HCH; PeCB – pentaklorbenzen; dikofol; kvinksofen; kloraklani C10-C13; NP – nije primjenjivo (nije predviđeno programom).

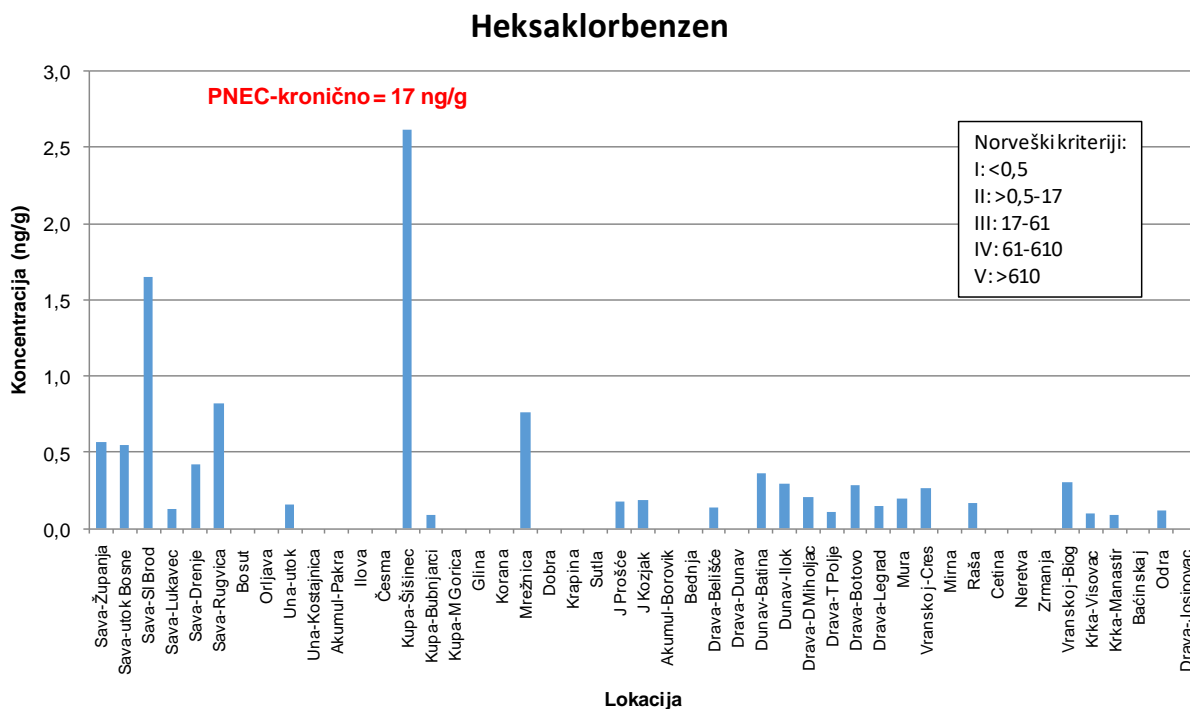
5.3.3.1. Organoklorovi insekticidi i njima srodni spojevi

Organoklorovi pesticidi i njima srodni spojevi, obuhvaćeni monitoringom onečišćenja sedimenta, uključivali su heksaklorbenzen, heptaklor i heptaklorepoksid, heksaklorbenzen, pentaklorbenzen, heksaklorcikloheksan, heksaklorbutadien. Pri tom su prioritetne tvari analizirane na 46 lokacija, a dodatni pokazatelji na odabranih 19 lokacija (Tablice 5.3.3.1. i 5.3.3.2). Raspodjela za svaki pojedini pokazatelj u različitim vodnim tijelima uz evaluaciju prema norveškim kriterijima (Bakke et al. 2010) dana je u grafičkim prikazima koji su dio ove rasprave.

Što se tiče heptaklora i heptaklorepoksida, koncentracije ovih prioritetnih tvari su u svim uzorcima bile vrlo niske, uglavnom niže od granice određivanja (0,1 ng/g). Tek je nekoliko uzoraka sadržavalo detektabilne koncentracije heptaklora (0,1 ng/g) i to uzorci s lokacija naših većih rijeka (Drava-Botovo, Sava-utok Bosne; Mura; Krapina). Ovi rezultati nisu prikladni za grafičko prikazivanje, ali se može kratko sažeti zaključak da provedene analize heptaklora ne ukazuju na značajnije unose tog visokotoksičnog pesticida. Rezultati analize sedimenta zapravo još jednom potvrđuju opažanja o relativno slaboj prisutnosti heptaklora u kopnenim površinskim vodama, koja su već raspravljena kod analiza biote. Nadalje, dobiveni rezultati potvrđuju prethodna opažanja o vrlo ograničenoj rasprostranjenosti heptaklora u našim prijelaznim i priobalnim vodama (Rezultati sustavnog ispitivanja kakvoće prijelaznih i priobalnih voda u 2018. i 2019. godini na području sjevernog te srednjeg i južnog Jadrana, studeni 2020). Usporedba s norveškim kriterijima za ocjenu stupnja onečišćenja sedimenta nije moguća jer ova prioritetna tvar nije navedena u tom propisu.

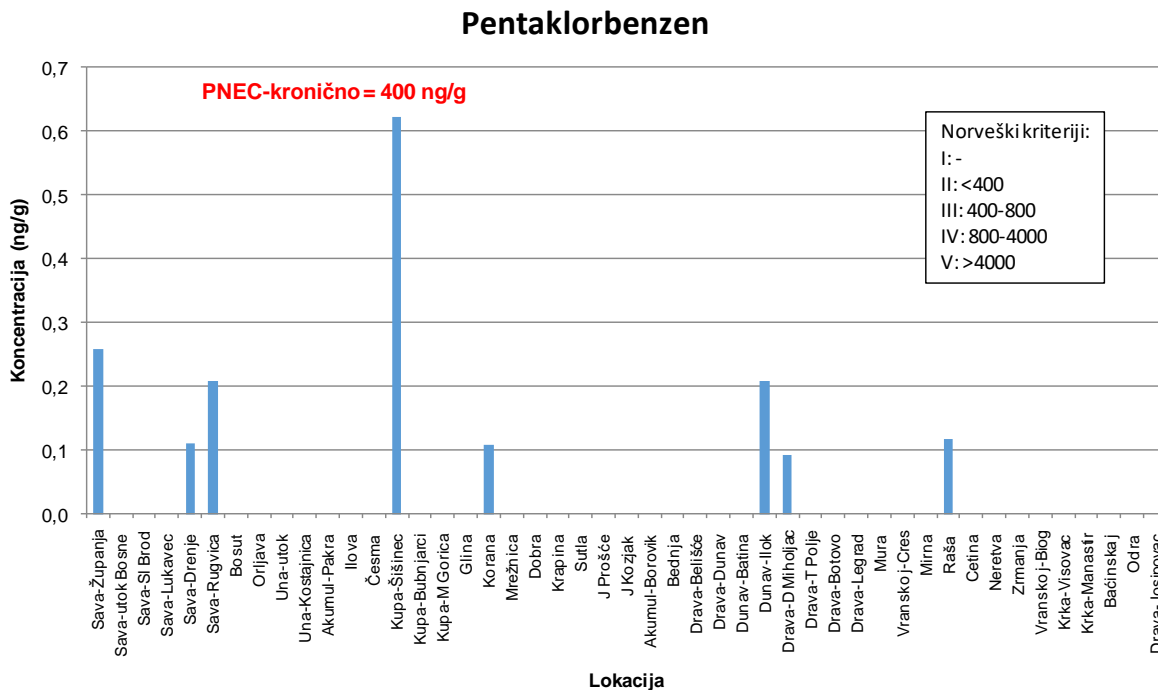
Ostatci heksaklorbenzena (HCB) u našim slatkovodnim sedimentima mnogo su češće prisutni u mjerljivim koncentracijama nego heptaklor, iako su i njegove koncentracije isto tako vrlo niske. Izmjerene koncentracije bile su u rasponu od <0,1 do 2,6 ng/g sa srednjom vrijednošću od 0,24 ng/g. Prema kriterijima za ocjenu sedimenta prema Bakke i sur (2010), većina analiziranih sedimenta pripada u kategoriju nezagađenih ili blago zagađenih sedimenta kod kojih se ne očekuju toksični učinci (koncentracija <17 ng/g). Povišene koncentracije, tek malo iznad razine za potpuno nezagađeni sediment (0,5 ng/g), izmjerene su samo na nekoliko lokacija na rijeci Savi te u Kupi i Mrežnici (slika 5.3.3.1.1.).

Pentaklorbenzen je kemijski vrlo srodan heksaklorbenzenu, ali nema pesticidnu primjenu nego je po porijeklu industrijska kemikalija koja nastaje kao nusprodukt u proizvodnji ugljikova tetraklorida i benzena, a koristi se i kao međuproizvod u proizvodnji pesticida. Njegove razine u našim slatkovodnim sedimentima su još niže od razina HCB-a (raspon koncentracija <0,1 do 0,6 ng/g; srednja vrijednost 0,08 ng/g). Raspodjela pentaklorbenzena u sedimentima istraživanih površinskih voda (slika 5.3.3.1.2.) općenito se podudara s raspodjelom HCB-a, a maksimalna razina zabilježena je na lokaciji Kupa-Šišinec. U pogledu kriterija za zagađenost sedimenta prema Bakkeu i sur. (2010) (PNEC =400 ng/g), izmjerene koncentracije pentaklorbenzena su nekoliko stotina puta niže od predložene granice te pokazuju da se radi o nezagađenim sedimentima.

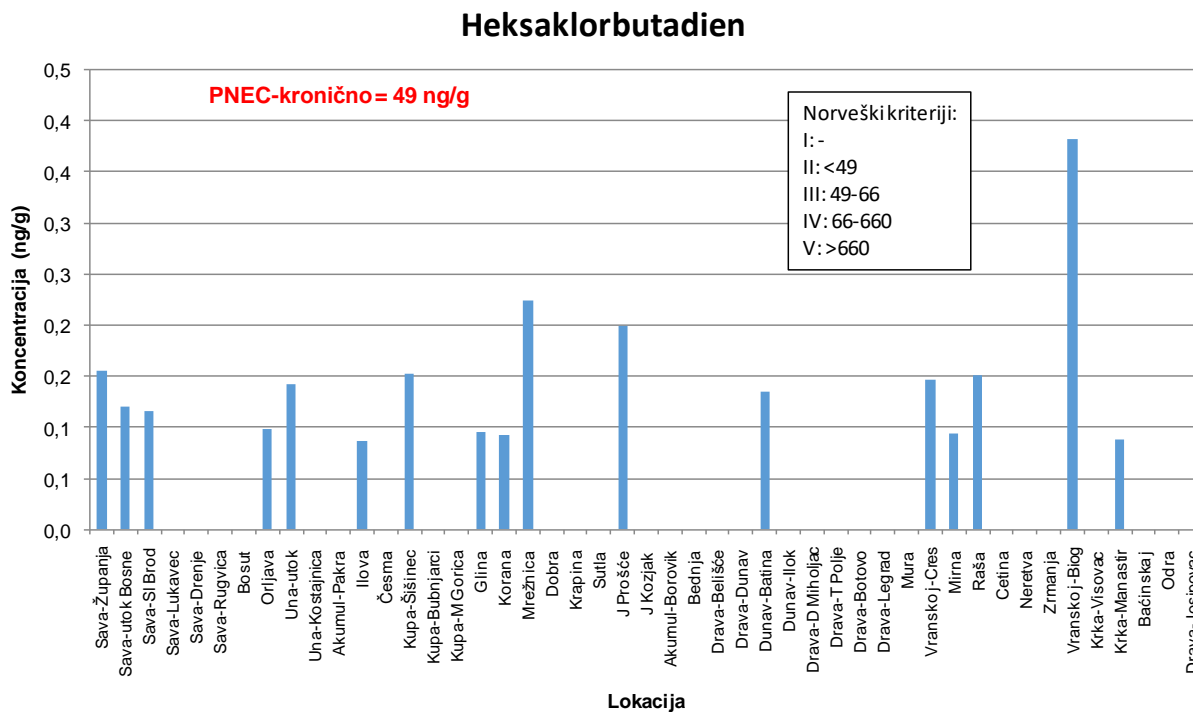


Slika 5.3.3.1.1. Raspodjela heksaklorbenzena u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

Slična situacija zabilježena je i za srodnu industrijsku kemikaliju, heksaklorbutadien, koja se često koristi kao otapalo za druge spojeve koji sadrže klor. Izmjerene koncentracije su bile vrlo niske (raspon od 0,1 do 0,4 ng/g; srednja vrijednost 0,05 ng/g) i na većini lokacija su bile ispod granice određivanja. Klasifikacija razine onečišćenja prema Bakke i sur. (2010) (PNEC = 49 ng/g) potvrđuje da se radi o vrlo niskom stupnju zagađenosti kod kojega se ne očekuju štetni učinci. Raspodjela u istraživanim kopnenim površinskim vodama prikazana na slici 5.3.3.1.3. Koncentracije HCBd su prilično ujednačene i nema indikacija o mogućim značajnijim izvorima unošenja na pojedinim lokacijama.

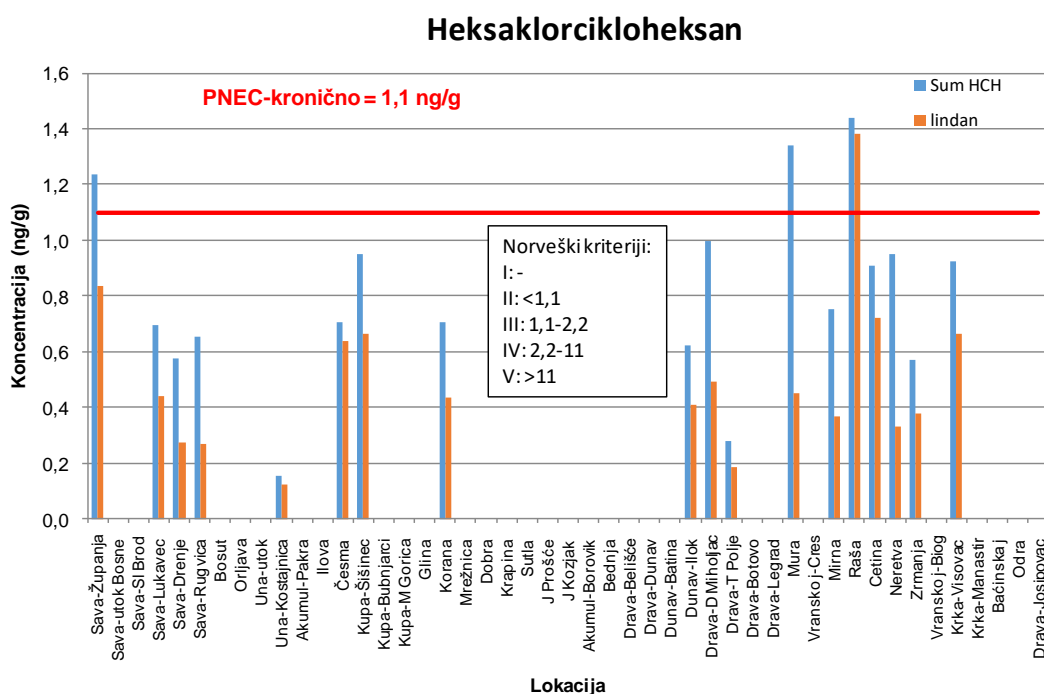


Slika 5.3.3.1.2. Raspodjela pentaklorbenzena u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.



Slika 5.3.3.1.3. Raspodjela heksaklorbutadiena u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

Organoklorov pesticid heksaklorcikloheksan (HCH) jedan je od POPS-ova koje još uvijek nalazimo u vodama Hrvatske u mjerljivim koncentracijama. Tijekom 2019. godine načinjena su mjerenja HCH u sedimentima kopnenih površinskih voda na 19 odabranih postaja. Koncentracije HCH (izražena kao zbroj α -, β - i γ -izomera) kretale su se u rasponu od <0,1 do 1,4 ng/g (srednja vrijednost 0,76 ng/g). Na slici 5.3.3.1.4. prikazana je raspodjela koncentracija HCH u odabranim vodnim tijelima. Valja napomenuti da su koncentracije u različitim rijekama dosta ujednačene i u samo nekoliko vodnih tijela detektirane su povišene razine iznad 1 ng/g (Sava-Županja, Drava D. Miholjac, Mura i Raša). Prema kriteriju koji su predložili Bakke i sur. (2010), za procjenu stupnja zagađenosti sedimenta uzima se koncentracija γ -izomera, (lindana) koji nosi većinu pesticidne aktivnosti (PNEC 1,1 ng/g). Taj izomer je u većini analiziranih sedimenata ujedno i najzastupljeniji te najviše doprinosi ukupnoj koncentraciji u velikoj većini sedimenata (slika 5.3.3.1.4.). Evaluacija zagađenja sedimenata na temelju γ -izomera pokazuje da se samo jedna lokacija (Raša) treba smatrati umjereno zagađenom, međutim, treba ukazati da, zbog relativno strogog kriterija za HCH u odnosu na druge pesticide, na mnogim lokacijama njegova koncentracija često premašuje 50%-tnu vrijednost predloženog kriterija.



Slika 5.3.3.1.4. Raspodjela heksaklorcikloheksana (HCH) u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine. Zasebno je prikazana koncentracija γ -izomera HCH lindana na koji se odnosi propisan kriterij.

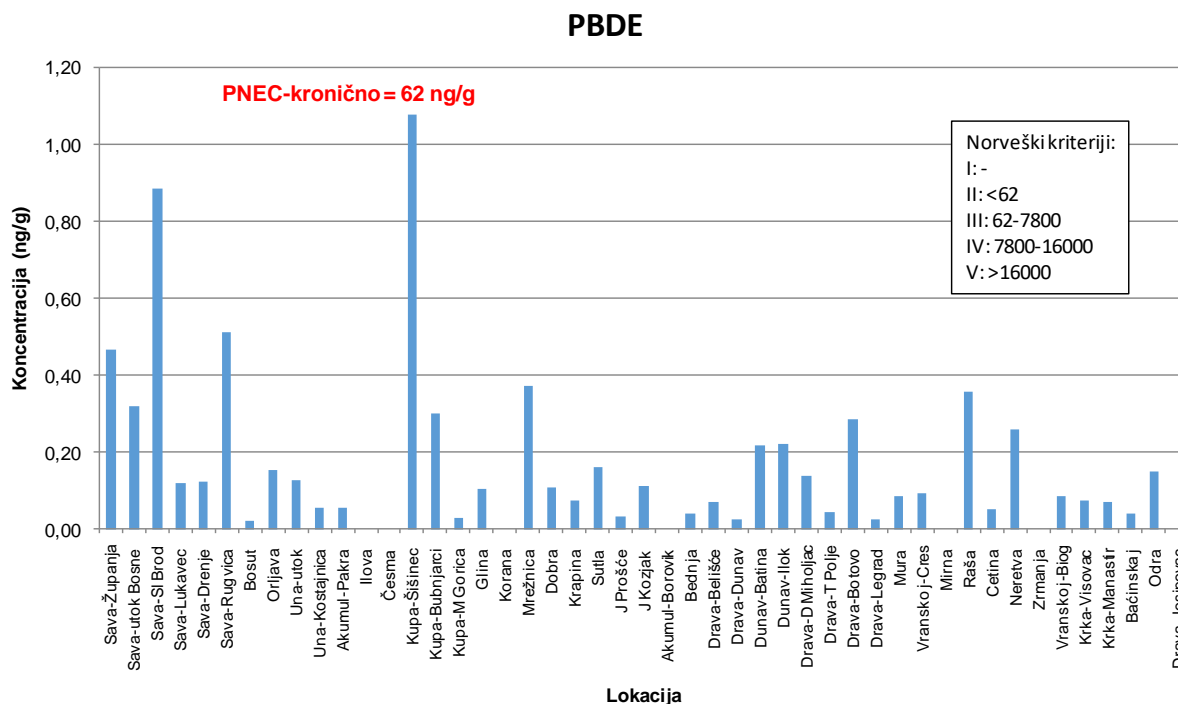
Organoklorov pesticid dikofol vrlo je srodan DDT-u, ali ima polarnija svojstva te ima nešto manji afinitet za čvrstu fazu. I dok DDT i njegove metabolite redovito možemo detektirati u našim vodenim sustavima, uključujući i morski sediment naših prijelaznih i priobalnih voda,

koncentracije dikofola su dosta niske. U svim analiziranim uzorcima (46 lokacija) u okviru ovog monitoringa koncentracije u sedimentima su bile niže od 0,5 ng/g (rezultati stoga nisu prikazivani grafički). To pokazuje da je upotreba dikofola kod nas dosta niska te ne predstavlja veći problem u pogledu kakvoće sedimenata. Dikofol nije uključen u popis pokazatelja za koje su Bakke i sur. (2010) predložili kriterij kakvoće sedimenata, vjerojatno zbog manje problematičnih ekotoksikoloških svojstava u odnosu na klasične hidrofobne POPS-ove a, osim toga, u znanstvenoj literaturi nema izvješća koja bi upućivala na njegovo moguće značajno nagomilavanje u sedimentima. Kod nas o tome, prema našim saznanjima, dosad nije bilo pouzdanih izvješća jer primijenjena metodologija često nije bila zadovoljavajuća. Poboljšana metoda primijenjena u ovom monitoringu omogućila je određivanje dikofola na razinama ispod 1 ng/g čime je potvrđeno da postojeće emisije dikofola u okoliš ne predstavljaju ozbiljniji ekološki problem.

5.3.3.2. Polibromirani usporivači gorenja

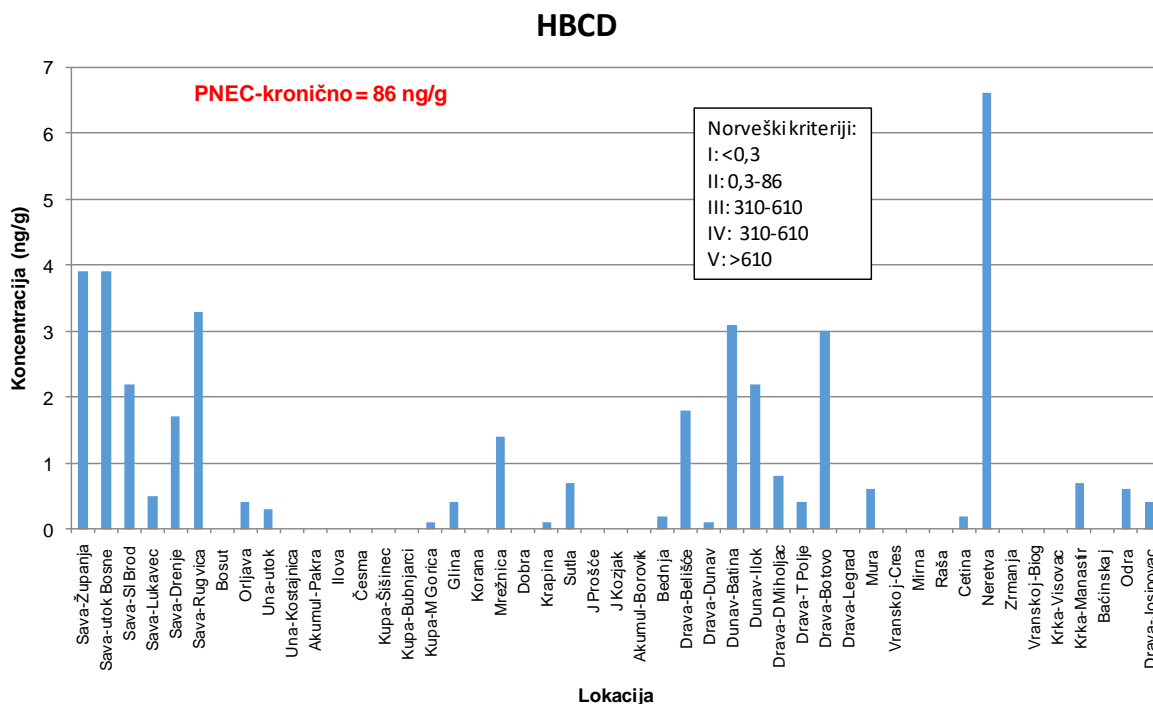
Posebna pozornost posvećena je određivanju bromiranih usporivača gorenja koji predstavljaju važnu kategoriju industrijskih kemikalija s vrlo širokom primjenom. Zbog njihove visoke ekotoksičnosti ti su spojevi uvršteni na popis POPS-ova u za koje je u okviru provedbe Stockholmske konvencije predviđen potpuni prestanak proizvodnje i upotrebe i snažna redukcija unosa u okoliš. Zbog toga je vrlo važno rano identificirati moguće nekontrolirane unose u okoliš i pružiti osnovu za eventualno poduzimanje mjera. Sedimenti su u tom kontekstu izuzetno korisna matrica jer se u njima efikasno nakupljaju prioritetne tvari visoke hidrofobnosti što olakšava njihovu detekciju u okolišu u usporedbi s vodom. Osim toga, zbog manje mobilnosti, praćenjem opterećenja sedimenata mogu se vrlo pouzdano odrediti antropogeni pritisci na pojedinim mikrolokacijama.

Polibromirani difenileteri (PBDE) određivani su na svim lokacijama na kojima su provedene analize biote. Izmjerene koncentracije bile su u rasponu od 0,02 do 1,1 ng/g uz srednju vrijednost od 0,16 ng/g. Raspodjela PBDE u različitim vodnim tijelima prikazana je na slici 5.3.3.2.1 PBDE su detektabilni gotovo u svim našim vodotocima iako koncentracije nisu ekstremno visoke. Budući da se radi o industrijskim kemikalijama, njihove su koncentracije, očekivano, najviše u rijekama koje služe kao recipijenti otpadnih voda velikih gradova i industrije, a to su prije svega naše velike rijeke Sava, Drava i, u nešto manjoj mjeri, Dunav. Međutim, treba ukazati na značajno povišenu koncentraciju u Kupi (Šišinec i Bubnjarci) te Mrežnici, Raši i Neretvi. U pogledu klasifikacije sedimenta prema Bakke i sur. (2010), izmjerene koncentracije na svim lokacijama ipak su znatno niže od predloženog kriterija za umjereno opterećeni sediment od 62 ng/g. Međutim, zbog mogućeg prijenosa PBDE iz sedimenata u biotu, treba uzeti u obzir da jedan od mogućih razloga za prekoračenje sadržaja PBDE-a u bioti, koje je utvrđeno tijekom ovog monitoringa, leži u dugotrajnoj dostupnosti ovih spojeva u sedimentima.



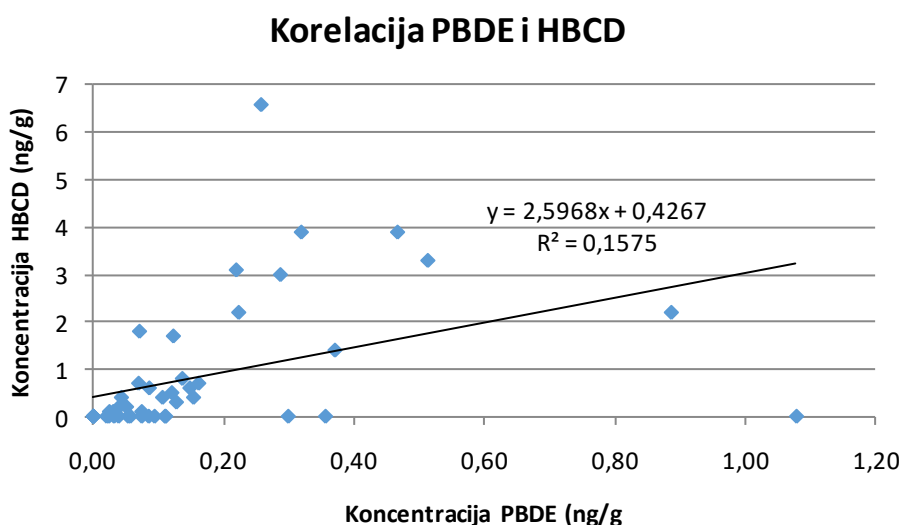
Slika 5.3.3.2.1. Raspodjela polibromiranih difeniletera (PBDE) u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

Određivanja heksabromciklododekana u sedimentima naših kopnenih površinskih voda potvrdila su široku rasprostranjenost bromiranih usporivača gorenja. Izmjerene koncentracije bile su u rasponu od <0,1 do 6,6 ng/g sa srednjom vrijednošću od 0,84 ng/g. Kao i u slučaju analiza biote, ove koncentracije predstavljaju sumu triju glavnih izomera HBCD (α -, β - i γ -) pri čemu je u najvećem broju uzoraka dominirao γ -izomer. To je zanimljivo naglasiti zato jer je raspodjela izomera u ribama potpuno drugačija s izrazitom dominacijom α -izomera. Raspodjela HBCD-a u različitim vodnim tijelima kopnenih površinskih voda RH prikazana je na slici 5.3.3.2.2. Prema prikazanoj raspodjeli čini se da koncentracija HBCD u sedimentima vrlo dobro odražava pretpostavljeni antropogeni utjecaj na praćenim lokacijama. Najviše koncentracije (>1 ng/g) nađene su u našim najvećim rijekama Savi, Dravi i Dunavu te u rijeci Mrežnici. Ipak, najviša razina zabilježena je u sedimentu Neretve kod Metkovića (6,6 ng/g). Ovakva raspodjela u suglasju je s već opisanim raspodjelama za neke druge prioritetne tvari. Nasuprot onečišćenim lokacijama, koncentracije HBCD-a u čistim sustavima, kao što su naša jezera, vrlo su niske, najčešće ispod granice detekcije (0,1 ng/g). Treba, međutim naglasiti da koncentracije u sedimentima, koji jasno pokazuju značajan lokalni unos HBCD-a, ne premašuju kriterij za značajno zagađene sedimente prema norveškom propisu (86 ng/g) te se može pretpostaviti da u ovom trenutku ne dolazi do štetnih učinaka zbog prisutnosti HBCD-a.



Slika 5.3.3.2.2. Raspodjela heksabromciklododekana u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

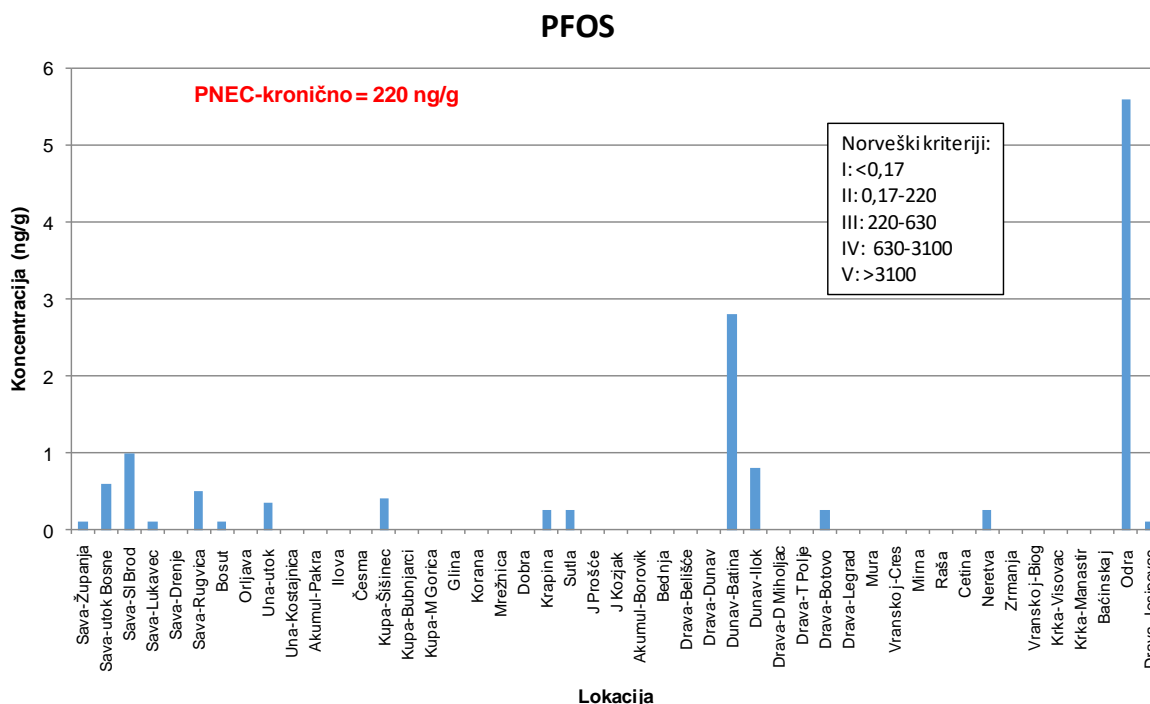
Zanimljivo je da između dviju skupina bromiranih usporivača gorenja ne postoji korelacija (slika 5.3.3.2.3.) što govori u prilog pretpostavci da im izvori često nisu identični.



Slika 5.3.3.2.3. Korelacija koncentracija polibromiranih difeniletera (PBDE) i heksabromciklododekana (HBCD) u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

5.3.3.3. Perfluoroktansulfonska kiselina (PFOS)

PFOS je važna industrijska kemikalija koja je nedavno također uključena na popis POPS-ova Stockholmske konvencije s ciljem smanjivanja emisija u okoliš. Koncentracije perfluoroktansulfonske kiseline (PFOS) u sedimentima površinskih kopnenih voda kretale su se u vrlo sličnim rasponima (<0,1 do 5,5 ng/g) kao i koncentracije HBCD-a, ali je srednja vrijednost bila tri puta niža (0,29 ng/g) zbog velikog broja lokacija na kojima je razina PFOS-a bila ispod granice detekcije (0,1 ng/g). Raspodjela PFOS-a u analiziranim sedimentima prikazana je na slici 5.3.3.3.1. Kao što se vidi u većini je sedimenta koncentracija PFOS-a izrazito niska, a malo povišene vrijednosti nađene su u uzorcima sedimenta Save i Dunava. Najviša koncentracija zabilježena je u uzorku sedimenta iz rijeke Odre (5,5 ng/g). Međutim, i ta je koncentracija oko 40 puta niža od vrijednosti PNEC za kroničnu izloženost (220 ng/g) te se može zaključiti da koncentracije PFOS izmjerene u sedimentima naših rijeka i jezera ne predstavljaju značajniji ekotoksikološki rizik.



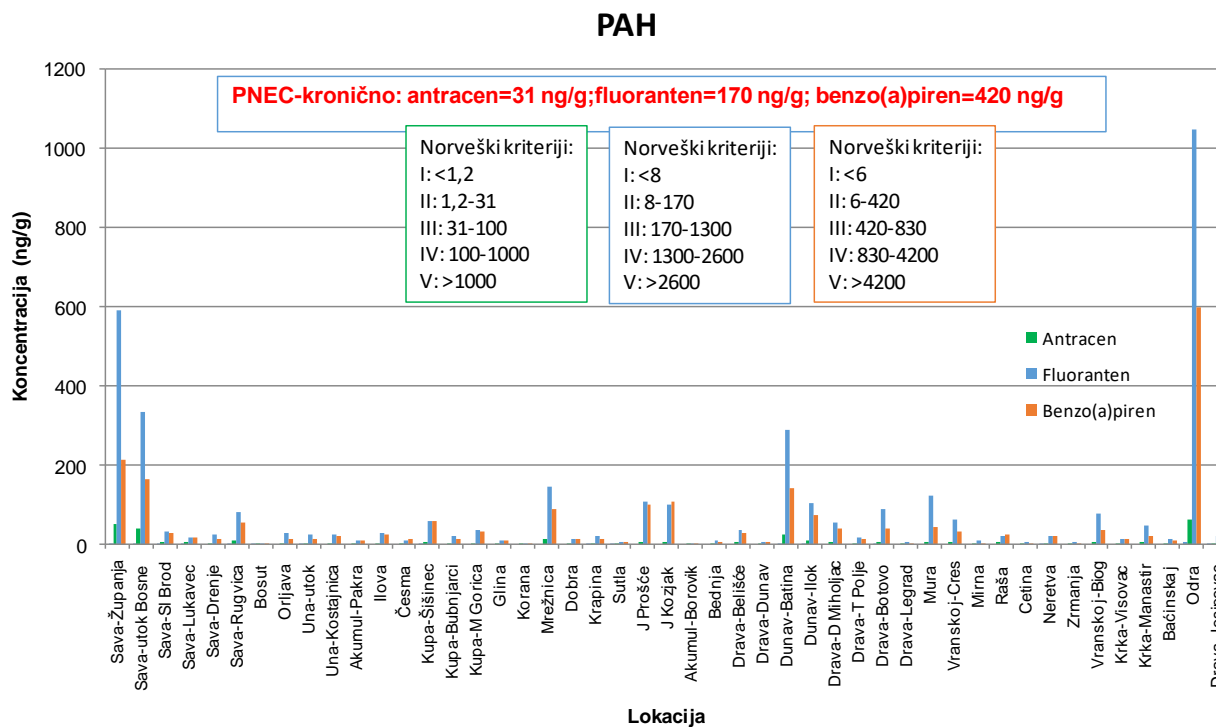
Slika 5.3.3.3.1. Raspodjela perfluoroktansulfonske kiseline (PFOS) u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

5.3.3.4. Policiklički aromatski ugljikovodici

Policiklički aromatski ugljikovodici su skupina visokotoksičnih prioritetnih tvari koja nema neku značajniju industrijsku proizvodnju i upotrebu, ali ulaze u okoliš u značajnim količinama kao posljedica nenamjerne proizvodnje pirolitičkim procesima i upotrebom nafte i njezinih derivata.

Osim toga, PAH-ovi mogu ući u okoliš i prirodnim procesima kao što su šumski požari i razni biogeokemijski procesi. Zbog toga je njihova rasprostranjenost u okolišu vrlo velika i može se reći da su PAH-ovi prisutni u svim dijelovima prirodnih ekosustava, uključujući i vode. Ipak, može se reći da prirodne razine PAH-ova uglavnom ne predstavljaju značajniju opasnost za vodeni okoliš. Međutim, zagađenje sedimenata dodatnim antropogenim unosima može dovesti do značajnog povišenja koncentracija i u konačnosti do štetnih ekotoksikoloških učinaka. Evaluacija sedimenata u ovom izvještaju načinjena je na temelju triju predstavnika PAH-ova, antracena (Ant), fluorantena (Flu) i benzo(a)pirena (BaP), koji su uvršteni u Okvirnu direktivu o vodama kao ključni pokazatelji kvalitete vodenog stupca za ovu skupinu prioriternih tvari, dok SKVO za biotu uključuje samo Flu i BaP.

Rezultati određivanja PAH-ova potvrdili su njihovu prisutnost u svim istraživanim sedimentima, a rasponi koncentracija bili su kako slijedi: Ant = 0,2-61,3 ng/g (sr. vrijednost 7 ng/g); Flu = 3,3-1047 ng/g (sr. vrijednost 81,4 ng/g); BaP = 0,6-598 ng/g (sr. vrijednost 47,4 ng/g). Na slici 5.3.3.4.1. prikazana je raspodjela antracena, fluorantena i benzo(a)pirena u sedimentima površinskih kopnenih voda prikupljenim tijekom 2019. godine.



Slika 5.3.3.4.1. Raspodjela policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

Iz prikaza je vidljivo da koncentracije PAH-ova u sedimentima značajno variraju ovisno o lokaciji pri čemu odnosi između Ant, Flu i BaP ostaju relativno stabilni. To ukazuje da sve te prioritne tvari dolaze iz sličnih izvora kao kompleksna smjesa nesupstituiranih PAH-ova, a

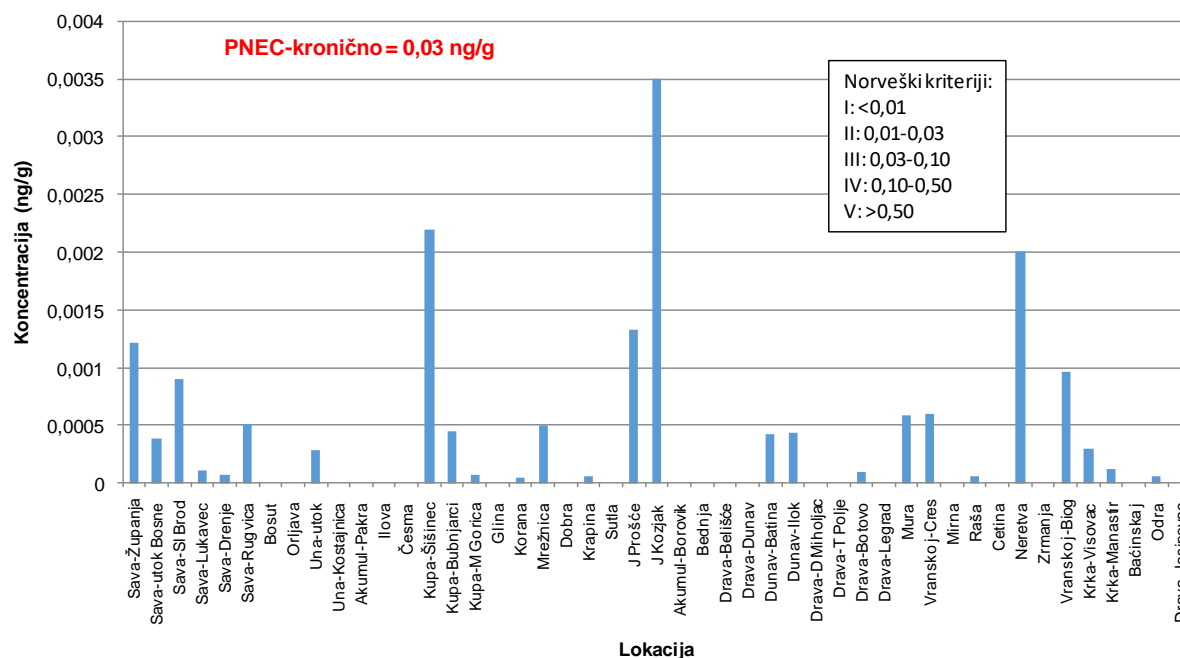
nikada kao pojedinačni spojevi. Budući da je omjer maksimalne i minimalne koncentracije u sedimentima viši od sto, povišene razine u zagađenim sedimentima s velikom vjerojatnošću odražavaju intenzitet antropogenih unosa. Tako se, primjerice, povišene koncentracije PAH-ova u sedimentima Save, Drave, Mure i Dunava definitivno mogu pripisati antropogenim čimbenicima. Međutim, treba uočiti da jezerski sedimenti (Kozjak, Prošće, Vrana-Cres), imaju više koncentracije nego mnoge hrvatske rijeke, što je posljedica granulometrijskih osobina i sadržaja organskog ugljika u takvim sustavima. Naime, jezerski sedimenti sadrže sitnozrnate sedimente s povišenim sadržajem organskog ugljika (poglavlje 5.3.1.4) koji imaju znatno povećanu sposobnost akumulacije PAH-ova. Zbog toga je usporedba razina PAH-ova i drugih njima sličnih prioritarnih tvari u sedimentima različitih vodnih tijela vrlo kompleksna i zahtijeva uključivanje podataka o značajkama sedimenata. Najviša koncentracija PAH-ova zabilježena je u sedimentu Odre koji je karakterizirao vrlo visok sadržaj organske tvari (4,9%).

Evaluacija onečišćenja sedimenata PAH-ovima na temelju norveških kriterija (PNEC-Ant= 31 ng/g; PNEC-Flu=170 ng/g; PNEC-BaP= 420 ng/g) pokazuje da se većina prikupljenih sedimenata može razvrstati u nezagađene sedimente. Prema kriteriju za Ant, na nekoliko lokacija sedimenti su klasificirani kao umjereno zagađeni (Sava-Županja, Sava-utok Bosne; Odra) te se u njima mogu očekivati štetni učinci kod kronične izloženosti. Prema kriteriju za Flu, dobije se ista klasifikacija već spomenutih sedimenata, ali u umjereno zagađene pripada i sediment Dunava kod Batine. I na kraju, prema kriteriju za BaP, samo sediment iz Odre premašuje kriterij za zagađeni sediment. Očito je da je prisutnost nižih PAH-ova vjerodostojniji pokazatelj stupnja onečišćenja sedimenata iako je najmjerodavniji kriterij zagađenja PAH-ovima za biotu izabran u okviru Okvirne direktive o vodama pentaciklički PAH BaP.

5.3.3.5. Dioksini i njima srodni spojevi

Spojevi dioksinskog tipa nemanju neku specifičnu proizvodnju i primjenu, ali ulaze u okoliš u značajnim količinama kao posljedica nenamjerne proizvodnje (npr. spaljivanja različitih organskih materijala). Rezultati određivanja dioksinskih spojeva ukazali su na dosta niski sadržaj tih prioritarnih tvari u sedimentima kopnenih površinskih voda, nadopunjavajući tako sličan uvid koji je dobiven za njihov sadržaj u bioti (Tablica 5.2.1. i poglavlje 5.2.2.6.). Izmjerene koncentracije bile su u rasponu od 0,00005 do 0,0035 ng/g (sr. vrijednost 0,00038 ng/g). Samo u rijetkim uzorcima naših rijeka koncentracija premašuje 0,001 ng/g (Sava—Županja; Kupa—Šišinec; Neretva) (slika). Zanimljivo je napomenuti da je maksimalna razina dioksina određena u uzorku sedimenata iz jezera Kozjak, što samo govori u prilog tome da blizina specifičnih antropogenih izvora očito ne igra važniju ulogu, na razine više od prosječnih (0,00038 ng/g) utječu, prije svega, granulometrijske karakteristike i sadržaj organskog ugljika. Zbog toga, rezultate za različite lokacije u kontekstu antropogenog utjecaja, treba vrlo pažljivo interpretirati, koristeći pomoćne pokazatelje. Procjena opterećenja sedimenata dioksinskim spojevima prema norveškim kriterijima (PNEC= 0,03 ng/g) potvrđuje da su njihove razine na svim lokacijama bile vrlo niske (10 puta niže od PNEC) što ih klasificira kao nezagađene.

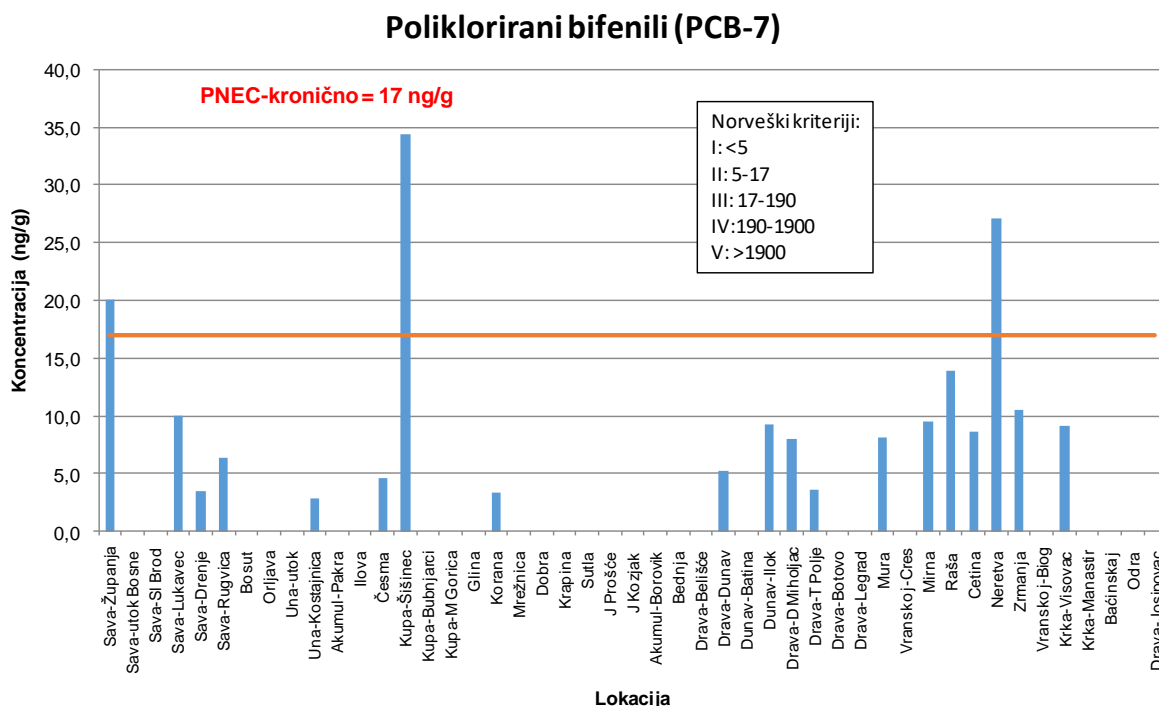
Dioksini i njima srodni spojevi



Slika 5.3.3.5.1. Raspodjela dioksina i njima srodnih spojeva u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

Treba naglasiti da skupina dioksinskih spojeva uključuje i određen broj koplarnarnih polikloriranih bifenila, koji imaju vrlo srodna ekotoksikološka svojstva polikloriranim dioksinima. Ti kongeneri PCB-a predstavljaju, međutim, samo mali dio ukupne koncentracije PCB-a u sedimentima, jer je i njihova zastupljenost u originalnim smjesama PCB-a dosta niska. Puno bolje mjerilo opterećenja PCB-ima predstavlja suma 7 glavnih (najzastupljenijih) kongenera. Zbog poznate velike rasprostranjenosti PCB-a u okolišu u RH, u okviru ovog monitoringa određena je koncentracija PCB-a kao suma tih glavnih kongenera. Kao što je bilo očekivano, rezultati su potvrdili značajnu zastupljenost PCB-a u sedimentima kopnenih površinskih voda. Nije bilo niti jedne lokacije na kojoj PCB-i nisu detektirani, a raspon koncentracija bio je od 2,9 do 34,3 ng/g (srednja vrijednost 10,4 ng/g), što je barem desetak puta više nego za slične organske spojeve. Na slici 5.3.3.5.2. prikazana je raspodjela PCB-a u sedimentima s odabranih 19 lokacija kako je predviđeno programom. Treba uočiti da jezerski sedimenti nisu obuhvaćeni ovim analizama. Povišene koncentracije (iznad 10 ng/g) određene su u sedimentima Save (Sava-Županja; Sava-Lukavec), Raše i Neretve, a maksimalna koncentracija izmjerena je u rijeci Kupi kod Šišinca. Takva raspodjela samo djelomično odražava očekivane antropogene unose pa usporedne rezultate za PCB-e treba interpretirati s oprezom. Ipak, treba napomenuti da je potvrđeno povećano opterećenje rijeke Kupe PCB-ima koje je poznato od ranije (Picer et al. 1995). Na to upućuje i povećana koncentracija u uzorku riba s transgranične lokacije Kupa-Bubnjarci. Evaluacija opterećenja sedimenata prema norveškim kriterijima (PNEC = 17

ng/g) pokazuje da nekoliko sedimenata (Kupa- Šišinec; Sava-Županja; Neretva) premašuje tu graničnu vrijednost te se mogu očekivati štetni učinci kod dulje kronične izloženosti. Ovi preliminarni rezultati sugeriraju da zagađenje PCB-ima predstavlja potencijalni problem u kopnenim površinskim vodama te bi ih trebalo sustavno pratiti na cijeloj mreži postaja.



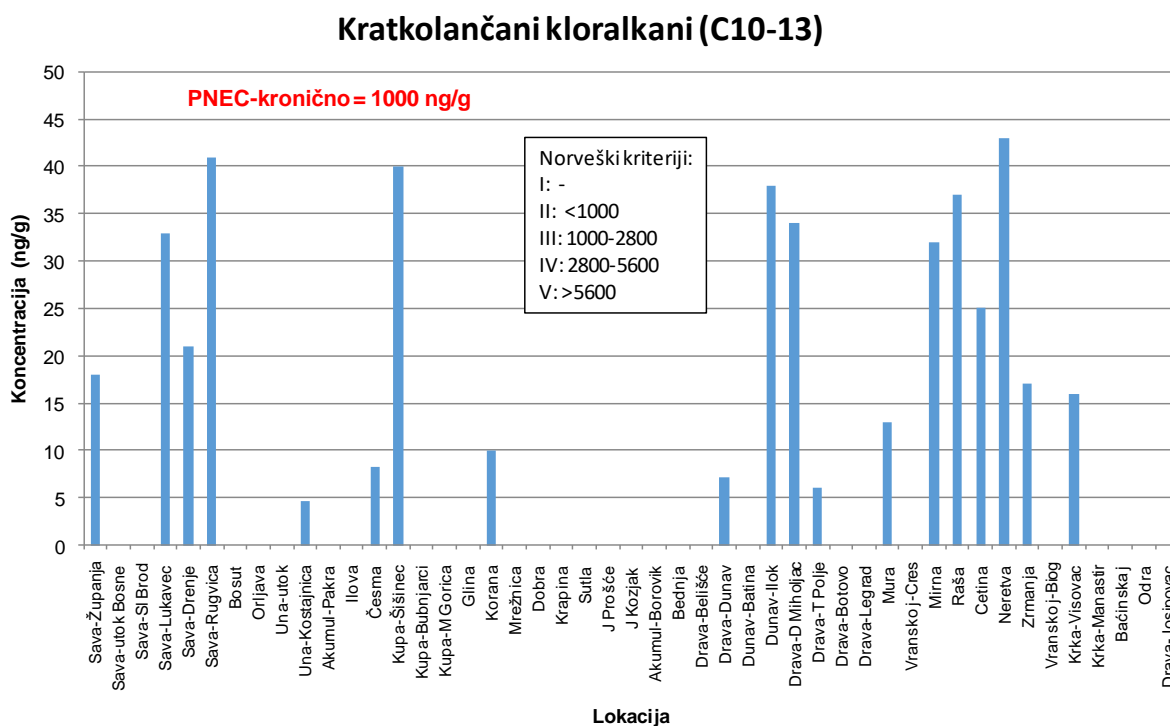
Slika 5.3.3.5.2. Raspodjela polikloriranih bifenila (PCB-7) u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

5.3.3.6. Ostali pokazatelji organskog zagađenja koji nisu uključeni u monitoring biote

U monitoring sedimenata uvrštene su i industrijske kemikalije kratkolančani kloralkani C10-C13 i dietilheksilftalat (DEHP) te pesticid kvinoksifen za koje prethodna iskustva iz monitoringa prijelaznih i priobalnih voda (Rezultati sustavnog ispitivanja kakvoće prijelaznih i priobalnih voda u 2018. i 2019. godini na području sjevernog te srednjeg i južnog Jadrana, studeni 2020). ukazuju da su neki od njih vrlo rasprostranjeni u sedimentima naših voda.

Kloralkani (C10-C13) pripadaju vrlo važnoj kompleksnoj skupini POPS-ova za koje ne postoji kriterij SKVO za biotu. Međutim, zbog izrazite lipofilnosti (tipični log Kow= 6) i otpornosti na razgradnju, ti spojevi dostižu visoke koncentracije u sedimentima. Rezultati dobiveni analizom sedimenata s 19 odabranih lokacija potvrđuju njihovu široku rasprostranjenost u našim kopnenim površinskim vodama (raspon: 4,6-43,0 ng/g; sr. vrijednost 23,4 ng/g). Na slici 5.3.3.6.1. prikazana je raspodjela kratkolančanih kloralkana u sedimentima s odabranih 19 lokacija. Kao što se vidi, nešto više koncentracije (>20 ng/g) zabilježene su našim većim rijekama, Savi (Sava-

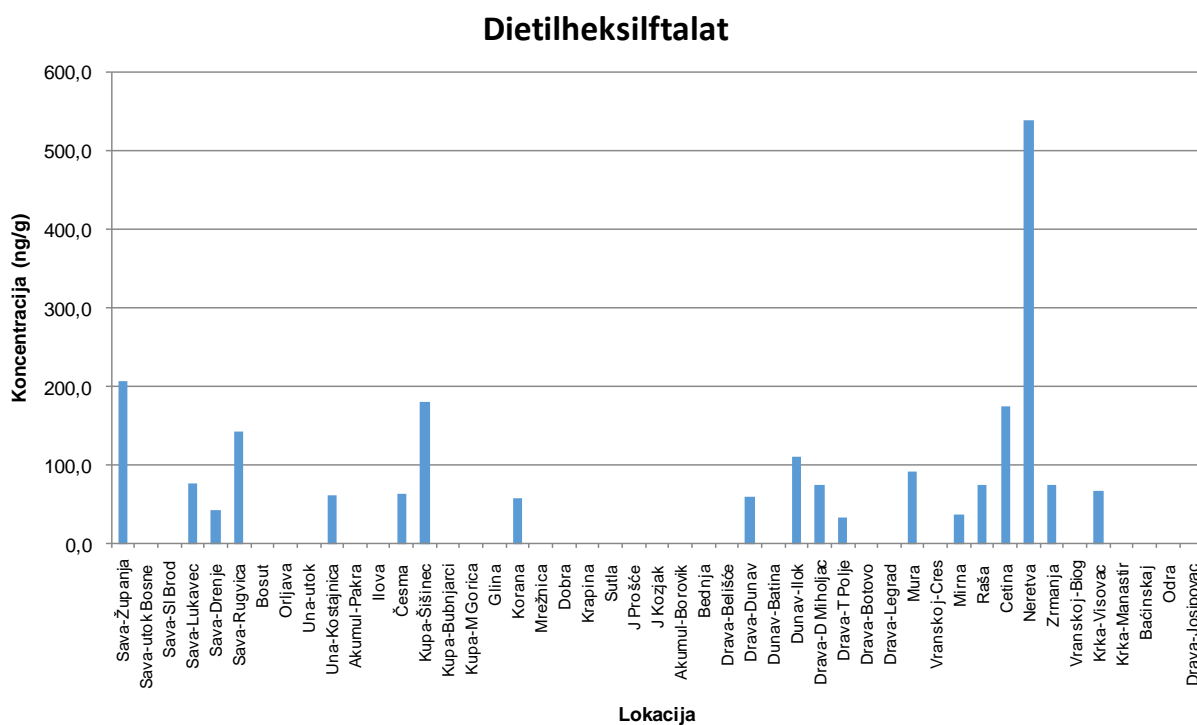
Lukavec; Sava-Rugvica), Kupi (Kupa-Šišinec), Dunavu (Dunav-Ilok) i Dravi (Drava- D. Miholjac). Treba ukazati i na povišene koncentracijama u rijekama Jadranskog sliva (Neretva, Cetina, Raša i Mirna). Međutim, sve te razine ne mogu se kategorizirati kao značajno zagađenje jer prema norveškom kriteriju vrijednost PNEC-kronično iznosi visokih 1000 ng/g. Stoga ne postoji značajna opasnost od toksičnih učinaka kratkolančanih kloralkana u sadašnjem trenutku. Inače, koncentracije kratkolančanih kloralkana vrlo su slične koncentracijama PCB-a, ali je vrijednost PNEC-a za PCB-e oko 100 puta niža, što vodi k zaključku da sa stajališta zaštite voda PCB-i predstavljaju u ovom trenutku kritičnije spojeve. Inače, u oba slučaja radi se o vrlo kompleksnim smjesama kloriranih tvari te je interpretacija izmjerenih razina dosta složena.



Slika 5.3.3.6.1. Raspodjela kratkolančanih kloralkana (C10-C13) u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

Dietilheksilftalat (DEHP) je industrijska kemikalija sa širokom primjenom kao dodatak plastikama za poboljšanje njihovih svojstava (plastifikator). Radi se, također, o prioritetoj tvari vrlo visoke lipofilnosti ($\log K_{ow} = 7,5$) s izrazitim afinitetom za vezanje na čvrstu fazu. Međutim, SKVO temeljen na koncentraciji u bioti nije predviđen u Okvirnoj direktivi o vodama. Zbog toga su podatci o rasprostranjenosti u sedimentima jako korisni za procjenu unošenja mogućeg nakupljanja u okolišu. Prethodni uvidi dobiveni u okviru monitoringa prijelaznih i priobalnih voda ukazali su da DEHP pripada među najzastupljenije prioritete tvari (Rezultati sustavnog ispitivanja kakvoće prijelaznih i priobalnih voda u 2018. i 2019., studeni 2020) pa je bilo očekivano da će biti prisutni i u slatkovodnim sedimentima. Koncentracije DEHP-a određene u 19 sedimenata s odabranih lokacija tijekom 2019. bile su u rasponu od 33,6 do 539 ng/g (sr.

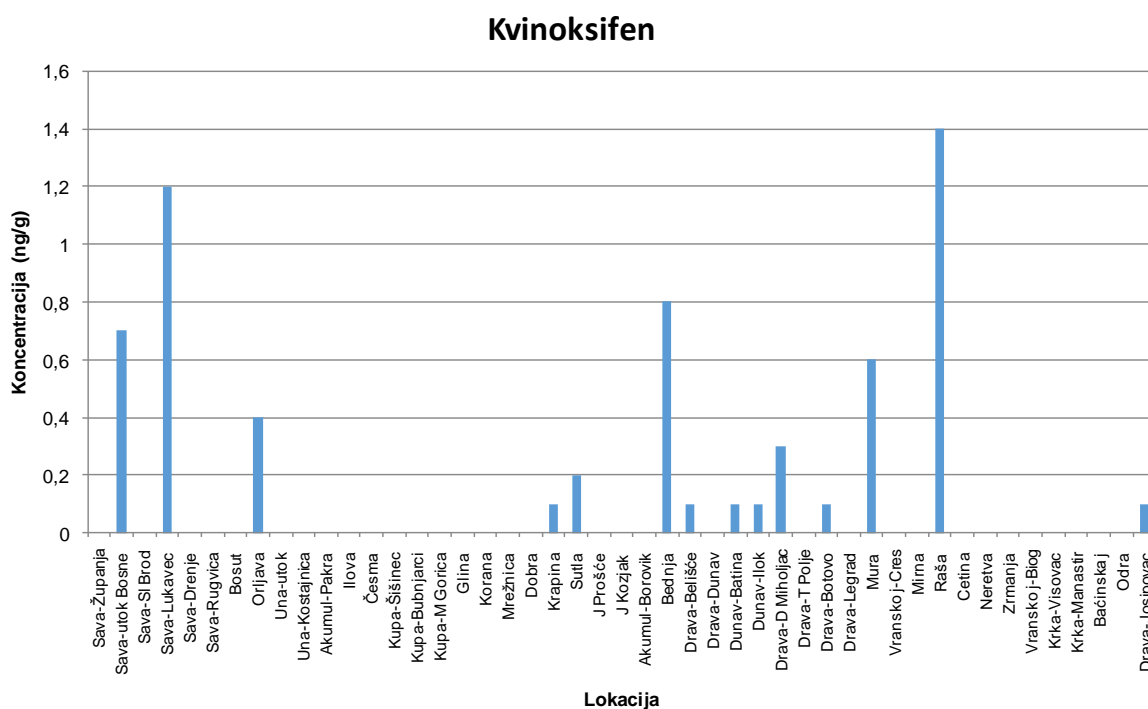
vrijednost 114,2 ng/g) što je potvrđuje da je DEHP prisutan u svim tipovima našim voda. Raspodjela koncentracija u odabranim vodotocima (19 lokacija) prikazana je na slici 5.3.3.6.2. Povišene koncentracije (>100 ng/g), koje bi mogle ukazivati na značajniji antropogeni unos, zabilježene su u rijeci Savi (Sava Županja; Sava-Rugvica), Kupi (Kupa-Šišinec), Dunavu (Dunav-Ilok), Cetini i Neretvi. Nažalost, među kriterije za ocjenu sedimenata, koje su predložili Bakke i sur. (2010), nije uvršten i kriterij za DEHP pa istraživani sedimenti ne mogu biti klasificirani u analogiji s ostalim prioriternim tvarima.



Slika 5.3.3.6.2. Raspodjela dietilheksilftalata (DEHP) u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

U nedostatku podataka za prisutnost fungicida kvinoksifena našim vodama, u ovaj monitoring uvršteno je i određivanje te prioriternne tvari u sedimentima iako se na temelju njegove lipofilnosti ($\log K_{ow} = 4,6$) ne očekuje vezanje na sedimente usporedivo s kloriranim i bromiranim prioriternnim tvari ili DEHP-om. Izmjerene koncentracije bile su u rasponu od <0,1 do 1,4 ng/g uz srednju vrijednost od 0,13 ng/g. Raspodjela kvinoksifena na mreži postaja tijekom 2019. godine prikazana je na slici 5.3.3.6.3. Koncentracije na većini lokacija bile su ispod granice detekcije (<0,1 ng/g), ali nekoliko lokacija ukazalo je na povećani unos, najvjerojatnije vezan uz poljoprivrednu primjenu kao pesticida. Izrazito povišene razine (iznad 1 ng/g) u odnosu na prosječnu (0,13 ng/g) zabilježene su u rijeci Savi (Sava-Lukavec) i Raši, a u manjoj mjeri i u Savi kod utoka Bosne, Orljavi, Bednji, Dravi kod D. Miholjca i Mirni. Kao i kod DEHP-a, u

norveškim propisima ne postoji kriterij za kvinoksifen pa se ne može načiniti procjena moguće toksičnosti u sedimentima koji sadrže povišene razine. Rezultati, međutim, potvrđuju da postoje izvori unošenja kvinoksifena koji se u nekoj mjeri, koju je u ovom trenutku nije moguće definirati, reflektiraju na kvalitetu naših kopnenih površinskih voda.

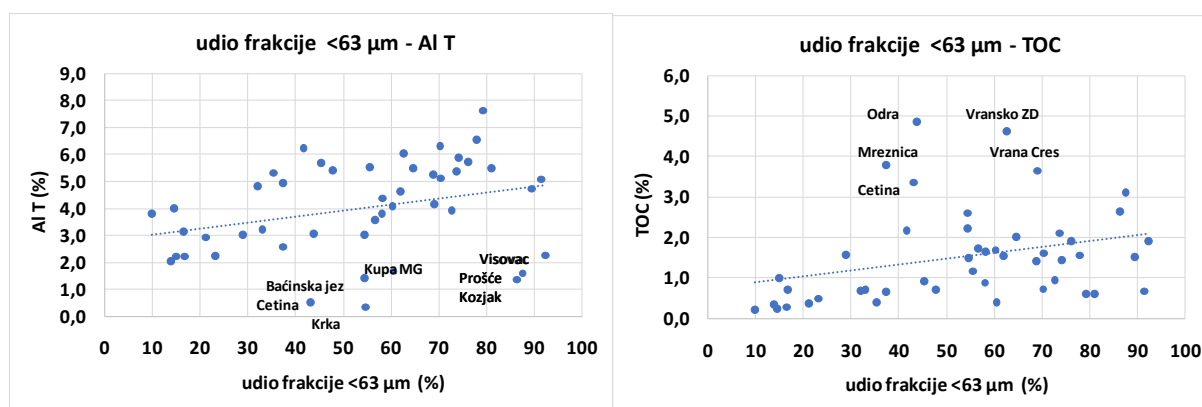


Slika 5.3.3.6.3. Raspodjela kvinoksifena u sedimentima kopnenih površinskih voda RH tijekom 2019. godine.

5.3.4. Utjecaj značajki sedimenta na stupanj onečišćenja sedimenta prioritarnim tvarima

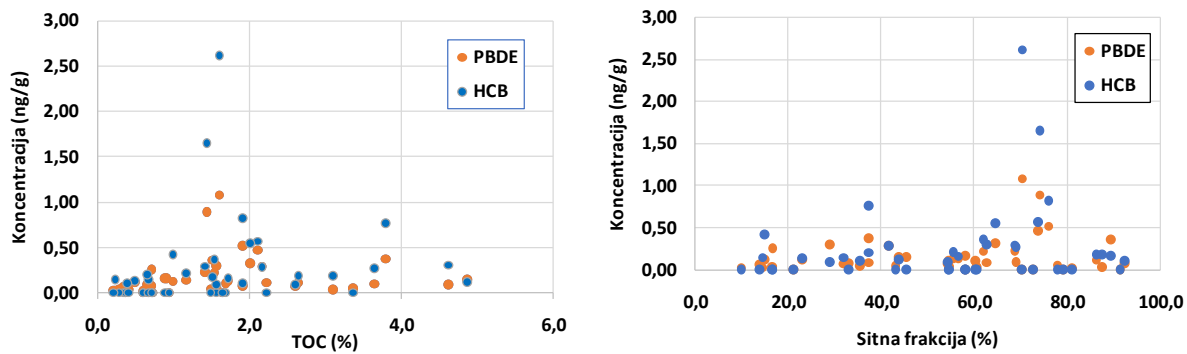
Prilikom razmatranja stupnja onečišćenja sedimenata prioritarnim tvarima važno je uzeti u obzir i osnovne značajke sedimenta, posebno granulometrijski sastav i sadržaj organskog ugljika, jer te značajke u znatnoj mjeri određuju intenzitet interakcije s prioritarnim tvarima. Zbog mnogo veće aktivne površine, sitnozrnati sedimenti imaju i znatno veći kapacitet sorpcije za razna zagađivala u usporedbi s krupnozrnatim sedimentima. Kada se radi o lipofilnim organskim zagađivalima, u koja pripada većina prioritarnih tvari, na akumulaciju u sedimentu presudno utječu fizičko-kemijska svojstva prioritarnih tvari, posebno particijski koeficijent $\log K_{ow}$. Sukladno tome, osim granulometrije, na akumulaciju prioritarnih tvari utječe i sadržaj organskog ugljika (TOC), pri čemu se akumulacija u sedimentu jako povećava s porastom sadržaja TOC-a. Ako se ti elementi ne uzmu u obzir prilikom interpretacije rezultata, mogu se često dobiti zbunjujući zaključci o stupnju izloženosti vodenog okoliša antropogenim pritiscima na pojedinim lokacijama. Kao što je u prethodnim poglavljima pokazano, jezerski sedimenti i dijelovi rijeka koje karakterizira sporije tečenje tipično sadrže sitnozrnate sedimente s povišenim udjelom

organskog ugljika te imaju visok kapacitet za akumulaciju zagađivala. Zbog toga se često događa da su koncentracije u relativno netaknutim lentičkim sustavima, poput Plitvičkih jezera, sličnog reda veličine kao one u zagađenim velikim rijekama. Neki propisi za ocjenu opterećenja sedimenta zbog toga uključuju normaliziranje izmjerenih koncentracija organskih zagađivala na sadržaj organskog ugljika čime se postiže bolja usporedivost lokacija u odnosu na antropogeni utjecaj (ICES, 2009). Postotak TOC-a koji se kao arbitrarna vrijednost uzima za normalizaciju treba odražavati tipične značajke sitnozrnatog sedimenta u nekom području. Po svome smislu, takva je normalizacija vrlo slična normalizaciji rezultata biote na postotak masti. Ta se normalizacija ne primjenjuje na anorganska zagađivala jer je njihov mehanizam vezanja na sedimente drugačiji. U raspravi o raspodjeli anorganskih prioriternih i onečišćujućih tvari pokazano je da za većinu tih pokazatelja postoji dobra korelacija sa sadržajem Al koji odražava udio sitne frakcije (silt+glina) u ukupnom uzorku (slika 5.3.2.2.8; poglavlje 5.3.2.2). Zbog bolje usporedljivosti rezultata anorganskih pokazatelja za različite lokacije preporučuje se njihovo normiranje na sadržaj Al tipičan za istraživano područje (ICES, 2009). Iznimke, za koje korelacija udjela sitne frakcije s Al ne vrijedi te normalizacija na sadržaj Al nije primjenjiva, su jezerski sustavi i naše krške rijeke (Krka, Cetina) u kojima prevladava autigena precipitacija kalcita, pri čemu nastaju sitnozrnati sedimenti vrlo siromašni aluminijem. Nasuprot tome, u lotičkim sustavima, u koje pripada većina lokacija na našim rijekama, udio sitne frakcije (<63 μm) relativno je dobro koreliran s koncentracijom Al i sadržajem TOC (slika 5.3.4.1.).



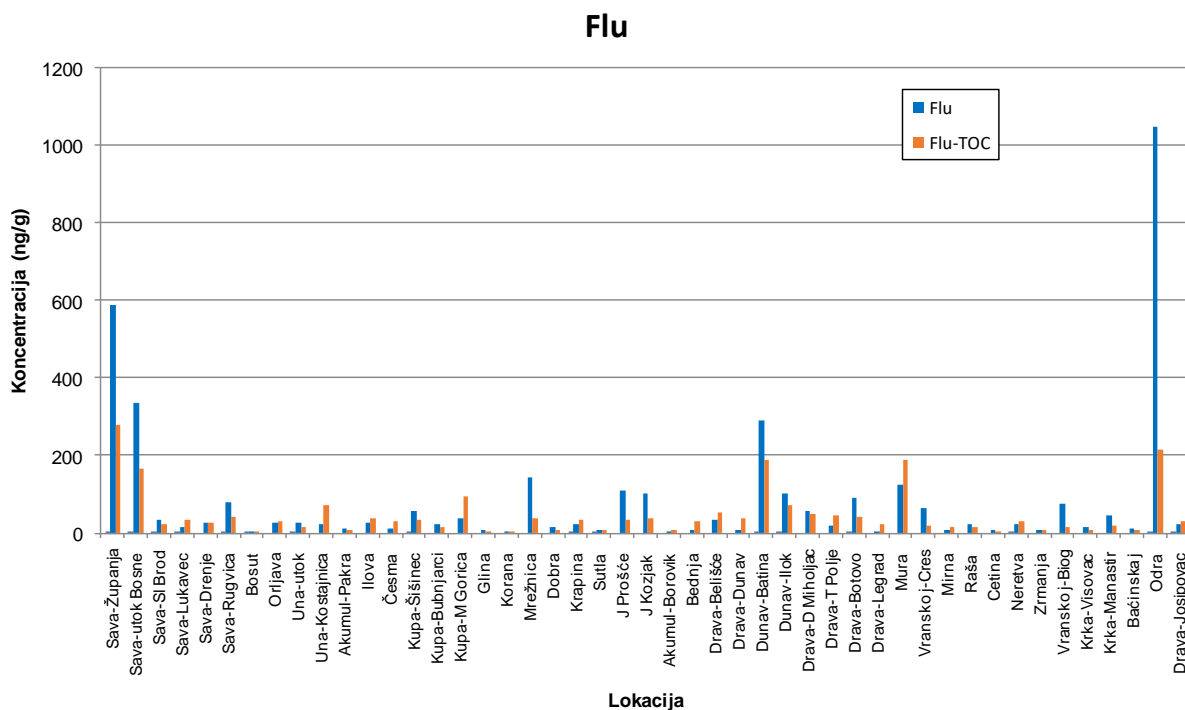
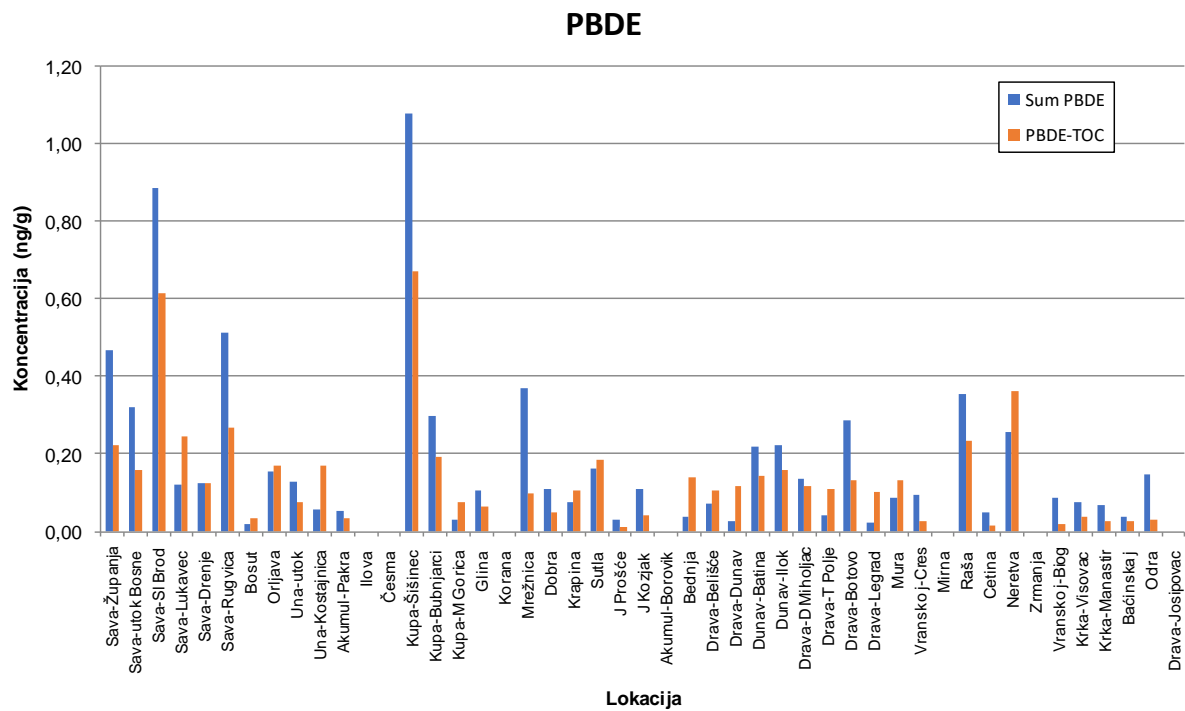
Slika 5.3.4.1. Korelacija udjela sitne frakcije sedimenta i a) sadržaja Al i b) sadržaja TOC.

Za ilustraciju utjecaja granulometrijskog sastava i sadržaja organskog ugljika na razine lipofilnih organskih prioriternih tvari na slici 5.3.4.2 prikazana je korelacija razina njihovih tipičnih predstavnika, PBDE-a i HCB-a, sa sadržajem TOC-a i udjelom sitne frakcije u originalnom uzorku. Vidi se da ne postoji čvrsta korelacijska veza razina prioriternih tvari niti sa sadržajem TOC-a niti s udjelom sitne frakcije. Međutim, slika pokazuje da se povišene koncentracije promatranih zagađivala, koje se pripisuju povećanoj izloženosti antropogenim izvorima, mogu naći samo ako je udio sitne frakcije značajan (preko 50 %), a sadržaj TOC-a premašuje 1%.



Slika 5.3.4.2. Korelacija razina PBDE-a i HCB-a sa a) sadržajem TOC-a i b) s udjelom sitne frakcije.

Na slici 5.3.4.3 prikazana je usporedba raspodjela PBDE-a i fluorantena na ispitivanim lokacijama za originalne rezultate i nakon normalizacije na sadržaj TOC od 1%. Kao što je vidljivo sa slika, normalizacija na sadržaj TOC-a pridonosi korektnijoj usporedbi pojedinih lokacija u kontekstu procjene relativnog intenziteta antropogenog utjecaja.



Slika 5.3.4.3. Usporedba raspodjela PBDE-a i fluorantena (Flu) u originalnim uzorcima (oznake sum PBDE i Flu i) i nakon normalizacije na sadržaj TOC-a od 1% (oznake PBDE-TOC i Flu-TOC).

5.4. Ocjena kemijskog stanja

Ocjena kemijskog stanja u površinskim kopnenim vodama tijekom 2019. godine načinjena je u objedinjenoj Tablici 5.4.1 u kojoj je prikazana:

- ocjena kemijskog stanja za 41 lokaciju na temelju određivanja 11 prioritetnih tvari u ribama i mekušcima

- ocjena kemijskog stanja za 47 lokacija na temelju određivanja 27 onečišćujućih i prioritetnih tvari u sedimentima.

-ukupna ocjena stanja na temelju određivanja onečišćujućih i prioritetnih tvari u bioti i sedimentu

Pri tom je ocjena kemijskog stanja na temelju analiza biote načinjena prema kriterijima Okvirne direktive o vodama i u skladu s hrvatskom regulativom (NN 96/2019), dok je ocjena kemijskog stanja u sedimentima načinjena prema norveškim propisima (Bakke i sur. 2010). Rezultati su prikazani na takav način da su crvenom bojom označene lokacije koje nisu bile sukladne sa primijenjenim kriterijima, pri čemu su za svaku lokaciju navedeni kritični pokazatelji zbog kojih je došlo do prekoračenja kriterija, a plavom bojom sve lokacije na kojima je postignuto dobro kemijsko stanje. Pri tom treba naglasiti da metoda za određivanje heptaklora i heptaklorepoksida ne zadovoljava potpuno stroge zahtjeve za određivanje te prioritetne tvari na razini SKVO pa ocjena stanja za taj pokazatelj nije potpuno pouzdana. Zbog toga ti rezultati nisu uvršteni u tablični pregled.

Rezultati monitoringa prioritetnih tvari u bioti pokazali su da samo jedna lokacija (Vransko jezero-Biograd) zadovoljava standard kakvoće okoliša (SKVO) za sve propisane pokazatelje, dok na ostalim lokacijama barem jedan od pokazatelja premašuje definirani kriterij SKVO te je stoga stanje ocijenjeno kao nezadovoljavajuće. Kritične prioritetne tvari koje doprinose nezadovoljavajućem kemijskom stanju su Hg (39 od 41), PBDE (40 od 41) te PFOS (1 od 41). Rezultati ocjene stanja za najkritičnije pokazatelje, Hg i PBDE, u skladu su s preliminarnim podacima pilot-studije provedene 2017. godine (Rezultati provedbe preliminarnog monitoringa prioritetnih tvari u bioti površinskih kopnenih voda, Zagreb, rujan 2018). Osim toga, slična je situacija utvrđena i u drugim zemljama EU (Fliedner i sur, 2016, 2018; Eljarrat i Barcelo, 2018) što ukazuje da se radi o problemu koji ima širi međunarodni kontekst. Čini se da u ovom trenutku, što se tiče PBDE-a i Hg, nije moguće postići zadovoljavajuće kemijsko stanje okoliša te neki autori smatraju da je kriterij za te dvije prioritetne tvari prestrogo postavljen. S druge strane, poseban problem za ocjenu kemijskog stanja predstavlja nedostatak adekvatne rutinske analitičke metode za određivanje HpC+HpCE s odgovarajućom granicom detekcije pa pouzdana ocjena stanja prema definiranom SKVO često nije moguća (Fliedner, 2016).

Analiza sedimenata obuhvatila je prošireni broj lokacija i pokazatelja, a ocjena kemijskog stanja prema norveškim kriterijima pokazala je pretežito dobro stanje (30 od 47 lokacija). Lokacije na kojima je utvrđeno nezadovoljavajuće stanje (17 lokacija) nalaze se prvenstveno na našim najvećim rijekama, Savi, Dravi, Dunavu i Muri, međutim nezadovoljavajuće stanje utvrđeno je i na nekim njihovim pritocima (Kupa, Una). Takva slika u skladu je s očekivanim povećanim antropogenim pritiscima na tim vodotocima..

Tablica 5.4.1. Ocjena kemijskog stanja (ND – nije postignuto dobro stanje; D – dobro stanje; NP – nije primjenjivo (uzorak mekušaca nije prikupljen))

Lokacija			Pokazatelji kemijskog stanja			Ukupna ocjena kemijskog stanja
Redni broj	Šifra	Naziv	Biota - ribe	Biota - mekušci	Sediment	
1	10001	Sava, nizvodno od Županje	nije uključeno u program		ND (Ni, PCB, antracen, fluoranten)	ND
2	10003	Sava, nizvodno od utoka Bosne	ND (Hg, PBDE)	D	ND (fluoranten)	ND
3	10005	Sava, nizvodno od Slavenskog Broda	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
4	10011	Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec	ND (Hg, PBDE)	NP	D	ND
5	10017	Sava, Drenje-Jesenice	ND (Hg, PBDE)	D	ND (Ni)	ND
6	10019	Sava, Rugvica	ND (Hg, PBDE)	D	ND (Ni)	ND
7	12002	Bosut, Apševci	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
8	13002	Orljava, most u Pleternici	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
9	14001	Una, most na utoku	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
10	14002	Una, Hrvatska Kostajnica	nije uključeno u program		ND (Ni)	ND
11	15112	Akumulacija Pakra, Banova Jaruga	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
12	15221	Ilova, Veliko Vukovje	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
13	15351	Česma, Obedišće	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
14	16003	Kupa, Šišinec	nije uključeno u program		ND (Ni, PCB)	ND
15	16008	Kupa, Bubenjarci	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
16	16202	Kupa, Mala Gorica	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
17	16221	Glina, Glina	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
18	16331	Korana, Velemerić	ND (Hg, PBDE)	D	ND (Ni)	ND
19	16451	Mrežnica, Mostanje	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
20	16571	Dobra, Gornje Pokupje	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
21	17008	Krapina, Kupljenovo	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
22	18001	Sutla, Harmica	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
23	19000	Plitvička jezera, Prošćansko jezero	ND (Hg, PBDE)	NP	D	ND
24	19001	Plitvička jezera, jezero Kozjak	ND (Hg, PBDE)	NP	D	ND
25	21030	Akumulacija Borovik	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
26	21085	Bednja, Mali Bukovec	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
27	25005	Drava, Belišće	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
28	25055	Drava, prije utoka u Dunav	nije uključeno u program		ND (Ni, Pb)	ND

Lokacija			Pokazatelji kemijskog stanja			Ukupna ocjena kemijskog stanja
Redni broj	Šifra	Naziv	Biota - ribe	Biota - mekušci	Sediment	
29	29010	Dunav, Batina, granični profil	ND (Hg, PBDE)	D	ND (fluoranten)	ND
30	29020	Dunav, Ilok - most	ND (Hg, PBDE)	D	ND (Ni)	ND
31	29111	Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc	nije uključeno u program		ND (Ni, Pb)	ND
32	29120	Drava, Terezino Polje-Barč	ND (Hg, PBDE)	D	ND (Ni, Pb)	ND
33	29130	Drava, Botovo-Ortilos	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
34	29141	Drava, Legrad	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
35	29210	Mura, Goričan	ND (Hg, PBDE)	D	ND (Ni, Cu, Pb)	ND
36	30120	Jezero Vrana, Cres, oko 250 m od obale	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
37	31010	Mirna, Portonski most	ND (Hg, PBDE)	D	ND (Ni)	ND
38	31021	Raša, most Potpićan	ND (Hg, PBDE)	NP	ND (Ni)	ND
39	40111	Cetina, Radmanove mlinice	ND (Hg, PBDE)	NP	D	ND
40	40155	Neretva, Metković	ND (Hg, PBDE)	D	ND (PCB)	ND
41	40204	Zrmanja, Berberov Buk	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
42	40311	Vransko jezero, motel	D	NP	D	D
43	40420	Visovačko jezero, Visovac	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
44	40422	Krka, Manastir	ND (PBDE)	D	D	ND
45	40520	Baćinska jezera, jezero Crniševo	ND (Hg, PBDE)	D	D	ND
46	51133	Odra II, Čička poljana	ND (Hg, PBDE, PFOS)	D	ND (fluoranten, benzo(a)piren)	ND
47	xxxx	Drava rkm 29-33	nije uključeno u program		ND (Ni, Pb)	ND

Međutim, nezadovoljavajuće stanje nađeno je i u rijekama jadranskog sliva (Mirna, Raša i Neretva) te u Odri što ukazuje na mogućnost postojanja lokalnih izvora onečišćenja. Što se tiče kritičnih pokazatelja koji uvjetuju nezadovoljavajuće kemijsko stanje u ispitivanim sedimentima, najčešće se radi o toksičnim metalima niklu (Ni) i olovu (Pb), a od organskih prioritarnih tvari najkritičniji su bili policiklički aromatski ugljikovodici (antracen, fluoranten i benzo(a)piren) te PCB-i. Treba naglasiti da je koncentracija PCB-a povišena u Kupi i Neretvi što moguće ukazuje na transgranični prijenos tog zagađivala. U kontekstu zagađenja nekih lokacija PAH-ovima, zanimljivo je napomenuti da su analize PAH-ova u mekušcima pokazale dobro kemijsko stanje u svim ispitivanim vodotocima, s tim da na 6 lokacija uzorci za analizu PAH-ova nisu bili prikupljeni.

Ukupna ocjena kemijskog stanja, koja uključuje biotu i sediment, pokazuje da u većini vodotoka kemijsko stanje ne zadovoljava postavljene kriterije (46 od 47 lokacija). Međutim, treba naglasiti da tome ponajviše doprinose razine Hg i PBDE-a u bioti i ekstremno strogi kriteriji SKVO koje propisuje Okvirna direktiva o vodama. Premda višegodišnji trendovi PBDE u slatkovodnim ribama u EU pokazuju smanjenje razina nakon uvođenja zabrane njihovog korištenja 2004. godine, u literaturi su objavljene procjene da dobro stanje za taj pokazatelj neće biti postignuto do 2021. godine (Eljatrat i Barcelo, 2018) kako je bilo predviđeno Okvirnom direktivom o vodama. Sučeni s tim pitanjima u slučaju Hg, neki su autori razmotrili načine kako bi zemlje članice mogle pristupiti problemu neispunjavanja kriterija SKVO za biotu (Vignati i sur. 2013) kao što su: korištenje SKVO koji se temelji na koncentraciji Hg u vodi, mjerenje Hg u nižim organizmima, npr. školjkašima, i definiranje novih SKVO vrijednosti primjenjivih za pojedine zemlje, ovisno o lokalnim razinama Hg u ribama (određivanje lokalnih bazičnih koncentracija). Međutim, u raspravi autori su odbacili sve te tri opcije kao neprihvatljive te su predložili pojačanje intenziteta monitoringa takvih kritičnih prioriternih tvari u bioti što bi trebalo omogućiti pouzdanije definiranje raspona koncentracija za pojedine vrste organizama i predviđanje vremenskih trendova. Tako prikupljeni uvidi mogli bi poslužiti za donošenje manje striktnih kriterija za SKVO u bioti i/ili realnijeg vremenskog okvira za njihovo postizanje.

6. ZAKLJUČCI I PREPORUKE

Monitoring prioriternih opasnih tvari u bioti i sedimentu na trend postajama površinskih kopnenih voda tijekom 2019. godine proveden je na mreži 47 postaja koja je uključivala različite tipove vodnih sustava (rijeke, akumulacije, jezera), pri čemu je posebna pozornost posvećena dobroj pokrivenosti svih hrvatskih geografskih regija i slivova. Time je stvoren okvir za višegodišnji monitoring koji omogućava stvaranje koherentnih nizova podataka za promatranje vremenskih trendova. Naglasak je stavljen na lokacije na kojima se očekuju povećani antropogeni pritisci, ali su uključena i čista referentna i zaštićena područja.

Rezultati monitoringa 11 prioriternih opasnih tvari u bioti pokazali su nezadovoljavajuće kemijsko stanje na svim ispitivanim sustavima osim u Vranskom jezeru. Takvo stanje je, prije svega, posljedica vrlo strogih kriterija SKVO za dva najkritičnija pokazatelja, Hg i PBDE, a samo u jednom slučaju (Odra) prekoračenje se odnosi na PFOS.

Treba naglasiti da ocjenu stanja i usporedbu pojedinih lokacija na temelju analiza biote ograničava nemogućnost provedbe visokostandardiziranog monitoringa, zbog nedostupnosti odgovarajućih vrsta organizama (prije svega beskralježnjaka za analizu PAH-ova), ali i značajne varijabilnosti biometrijskih značajki prikupljenih primjeraka. Da bi se dobio uzorak riba na svim odabranim lokacijama bilo je nužno prikupiti čak 10 različitih vrsta. Slične poteškoće pratile su i prikupljanje uzoraka mekušaca, za koje je prikupljeno desetak vrsta, a na 6 lokacija, nažalost, nije bilo niti školjaka niti puževa. Osim toga, za razumijevanje rezultata, pokazalo se izuzetno važnim praćenje biometrijskih pokazatelja, a posebno udjela ukupnih lipida. Normalizacija izmjerenih koncentracija prioriternih tvari na sadržaj lipida pokazala se ključnom kada se razmatraju odnosi

koncentracijskih razina na različitim lokacijama, a u budućnosti i za praćenje vremenskih trendova na standardiziranim lokacijama.

Prema preporukama Okvirne direktive o vodama (EZ, 2014), za usporedbu različitih vodnih ekosustava u kojima se prioritetne tvari određuju u različitim vrstama organizama moguće je koristiti normalizaciju na standardnu suhu masu, količinu masti i trofički nivo, međutim višegodišnje praćenje prioritetnih tvari istraživanja u EU pokazala su da takva normalizacija nije dostatna i da je za uočavanje trendova najvažnije sustavno provoditi visokostandardizirani višegodišnji monitoring (Fliedner i sur. 2016a).

Na slične probleme u pogledu poteškoća da se uspostavi visokostandardizirani monitoring ukazuje i monitoring prioritetnih i onečišćujućih tvari u sedimentima. Dodatni problem, kada se radi o ocjeni kemijskog stanja na temelju analiza sedimenata, je činjenica da ne postoji obvezujući propis na razini EU. Zbog toga je u ovoj studiji primijenjen sustav kriterija koji se primijenjuje u Norveškoj (Bakke i sur. 2010), a koji, također, počiva na ekotoksikološkim kriterijima.

Ocjena opterećenja sedimenata prioritetnim tvarima, dobivena na temelju analiza sedimenata tijekom 2019. godine, pokazala je da u ispitivanim površinskim kopnenim vodama prevladava dobro stanje (30 lokacija). Kritični pokazatelji na lokacijama na kojima stanje nije zadovoljavajuće (17 lokacija) bili su toksični metali Ni (14/17), Pb (5/17) i Cu (1/17), a od organskih zagađivala PAH-ovi (3/17) i PCB-i (1/17). Pokazalo se da na razine prioritetnih tvari mogu jako utjecati granulometrijske značajke sedimenta (udio sitne frakcije) i sadržaj organskog ugljika te određivanje popratnih pokazatelja (granulometrija, Al, i TOC) igra važnu ulogu za interpretaciju rezultata. Pri tom treba naglasiti da općenitu preporuku o potrebi normalizacije rezultata na sadržaj Al i TOC-a, radi korektnije usporedbe antropogenog opterećenja na pojedinim lokacijama i sustavnog praćenja višegodišnjih trendova, treba prilagoditi prevladavajućim značajkama sedimenata na našem području. Za definiranje optimalnih vrijednosti tih pomoćnih pokazatelja bit će, međutim, potreban višegodišnji sustavni monitoring.

7. LITERATURA

Bakke T, Kallqvist T, Ruus A, Breedveld, GD, Hylland, K. (2010) Development of sediment quality criteria in Norway. *J. Soil. Sed.* 10 (2), 172-178.

Ciglonečki I., Ahel A., Omanović D, Mikac, N., Bura Nakić E., Marguš M., Dautović J, Caktaš Šagi F, Čanković M, Bačić N. (2015), Eutrofikacijski procesi u ekosustavu rijeke Krke - područje Visovačkog jezera. U: 6. hrvatska konferencija o vodama s međunarodnim sudjelovanjem, Hrvatske vode na investicijskom valu, Biondić, D., Holjević, D., Vizner, M. (ur.). Opatija, HR, pp. 353-362.

Chen L, Huang Y, Peng X, Zhang S, Ren M, Ye Z, Wang X. (2009) PBDEs in sediments of the Beijiang River, China: Levels, distribution, and influence of total organic carbon. *Chemosphere.* 76, 226-231.

Eljarrat E, Barcelo D (2018) How do measured PBDE and HCB levels in river fish compare to the European Environmental Quality Standards? *Environ. Res.* 160, 203–211.

EZ 2000, Direktiva 2000/60/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća kojom se uspostavlja okvir za djelovanje Zajednice na području politike voda (Okvirna direktiva EU o vodama)

EZ 2008, Direktiva 2008/105/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o standardima kvalitete okoliša u području vodne politike

EZ 2014, CIS za Okvirnu direktivu o vodama, Upute br. 32. Uputa za monitoring biote unutar Okvirne direktive o vodama

EU 2013, Direktiva 2013/39/EU Europskog parlamenta i Vijeća o izmjeni direktiva 2000/60/EZ i 2008/105/EZ u odnosu na prioritetne tvari u području vodne politike

Fliedner A, Rüdell H, Teubner D, Buchmeier G, Lowis J, Heiss C, Wellnitz J, Koschorreck J (2016a) Biota monitoring and the Water Framework Directive- can normalization overcome shortcomings in sampling strategies? *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 21927–21939.

Fliedner A, Lohmann N, Rudel H, Teubner D, Wellnitz J, Koschorreck J (2016b) Current levels and trends of selected EU Water Framework Directive priority substances in freshwater fish from the German environmental specimen bank. *Environ. Pollut.* 216, 866-876.

Fliedner A, Rüdell H, Lohmann N, Buchmeier G, Koschorreck J (2018) Biota monitoring under the Water Framework Directive: On tissue choice and fish species selection. *Environmental Pollution* 235, 129-140.

Haedrich J, Stumpf C, Denison, MS, Rapid extraction of total lipids and lipophilic POPs from all EU-regulated foods of animal origin: Smedes' method revisited and enhanced (2020) *Environ. Sciences Europe* 32, article number 118.

Horvatinčić N, Sironić A, Barešić J, Sondi I, Krajcar Bronić I, Borković D. (2018) Mineralogical, organic and isotopic composition as palaeoenvironmental records in the lake sediments of two lakes, the Plitvice Lakes, Croatia. *Quat. Int.* 494, 300-313.

ICES, 2009, Report of the working group on Marine Sediments in Relation to Pollution (WGMS), 2-7 March 2009, Galway, Ireland, ICES CM 2009/MHC:02, 59 pp.

Karlsson M, Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater snails of family Lymaneidae from Patholmsviken. Project in Chemistry: 15 HP, Oerebro University, 2015, pp 68.

Narodne novine, 96/2019: Uredba o standardu kakvoće voda

Orlović-Leko P, Vidović K, Ciglencečki I, Dautović J, Šimunić I, Al Ahmed N, Filipović V, Kvantifikacija organskog ugljika i reduciranih sumpornih vrsta u drenažnoj vodi hidromelioriranog tla na području srednje posavine (2016) Voda za sve, zbornika radova II. međunarodnog i VI. hrvatsko znanstveno-stručnog skupa, Osijek 2016., pp. 193-206.

Picer M, Perkov S, Picer N, Contamination of bela krajina, Slovenia with polychlorinated biphenyls 1. Levels of some high molecular chlorinated hydrocarbons in the water and fish of the Kupa River in Croatia (1995) *Water Air Soil Pollut.* 82 (3-4), 559-581.

Rätz H-J and Lloret J (2003) Variation in fish condition between Atlantic cod (*Gadus morhua*) stocks, the effect on their productivity and management implications. *Fish. Res.* 60, 369–380.

Rezultati sustavnog ispitivanja kakvoće prijelaznih i priobalnih voda u 2018. i 2019. godini na području sjevernog te srednjeg i južnog Jadrana, studeni 2020. (koordinatori G. Kušpilić i T. Đakovac)

Rezultati provedbe preliminarnog monitoringa prioriternih tvari u bioti površinskih kopnenih voda, Zagreb, rujan 2018 (koordinator Vlatka Filipović Marijić)

Stockholmska konvencija

(<http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>)

Vignatti DAL, Polesello S, Bettinetti R, Bank MS (2013) Mercury environmental quality standard for biota in Europe: Opportunities and challenges, *Integr. Environ. Assess. Manag.* 9, 167-168.

8. PRILOZI

8.1. Puni i skraćeni nazivi lokacija uključenih u istraživanje.

	puni naziv	skraćeni naziv
1	Sava, nizvodno od Županje	Sava-Županja
2	Sava, nizvodno od utoka Bosne	Sava-utok Bosne
3	Sava, nizvodno od Slavenskog Broda	Sava-SI Brod
4	Sava, nizvodno od utoka Kupe, Lukavec	Sava-Lukavec
5	Sava, Drenje-Jesenice	Sava-Drenje
6	Sava, Rugvica	Sava-Rugvica
7	Bosut, Apševci	Bosut
8	Orljava, most u Pleternici	Orljava
9	Una, most na utoku	Una-utok
10	Una, Hrvatska Kostajnica	Una-Kostajnica
11	Akumulacija Pakra, Banova Jaruga	Akumul-Pakra
12	Ilova, Veliko Vukovje	Ilova
13	Česma, Obedišće	Česma
14	Kupa, Šišinec	Kupa-Šišinec
15	Kupa, Bubnjarci	Kupa-Bubnjarci
16	Kupa, Mala Gorica	Kupa-M Gorica
17	Glina, Glina	Glina
18	Korana, Velemerić	Korana
19	Mrežnica, Mostanje	Mrežnica
20	Dobra, Gornje Pokupje	Dobra
21	Krapina, Kupljenovo	Krapina
22	Sutla, Harmica	Sutla
23	Plitvička jezera, Prošćansko jezero	J Prošće
24	Plitvička jezera, jezero Kozjak	J Kozjak
25	Akumulacija Borovik	Akumul-Borovik
26	Bednja, Mali Bukovec	Bednja
27	Drava, Belišće	Drava-Belišće
28	Drava, prije utoka u Dunav	Drava-Dunav
29	Dunav, Batina, granični profil	Dunav-Batina
30	Dunav, Ilok - most	Dunav-Ilok
31	Drava, Donji Miholjac-Dravasabolc	Drava-D Miholjac
32	Drava, Terezino Polje-Barč	Drava-T Polje
33	Drava, Botovo-Ortilos	Drava-Botovo
34	Drava, Legrad	Drava-Legrad
35	Mura, Goričan	Mura
36	Jezero Vrana, Cres, oko 250 m od obale	Vransko j-Cres

37	Mirna, Portonski most	Mirna
38	Raša, most Potpićan	Raša
39	Cetina, Radmanove mlinice	Cetina
40	Neretva, Metković	Neretva
41	Zrmanja, Berberov Buk	Zrmanja
42	Vransko jezero, motel	Vransko j-Biog
43	Visovačko jezero, Visovac	Krka-Visovac
44	Krka, Manastir	Krka-Manastir
45	Baćinska jezera, jezero Crniševo	Baćinska j
46	Odra II, Čička poljana	Odra
47	Drava rkm 29-33	Drava-Josipovac

8.2. Potvrde o akreditaciji



Potvrda o akreditaciji Accreditation Certificate

Ovime se utvrđuje da je
This is to recognize that

Institut Ruđer Bošković
Zavod za istraživanje mora i okoliša
Laboratorij za fiziku mora i kemiju vodenih sustava
Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb

osposobljen prema zahtjevima norme
is competent according to
HRN EN ISO/IEC 17025:2007
(ISO/IEC 17025:2005+Cor.1:2006;
EN ISO/IEC 17025:2005+AC:2006)
za/to carry out

Ispitivanje voda i sedimenta
Testing of waters and sediment

u području opisanom u prilogu koji je sastavni dio ove potvrde o akreditaciji.
for the scope described in the annex which is the constituent part of this accreditation certificate.

Br./No.: 1577
Klasa/Ref.No.: 383-02/17-30/003
Urbroj/Id.No.: 569-02/8-17-44
Zagreb, 2017-10-31

Akreditacija istječe-Accreditation expiry: 2022-10-30
Prva akreditacija-Initial accreditation: 2017-10-31

HAA je potpisnica multilateralnog sporazuma s Europskom organizacijom za akreditaciju (EA)
HAA is a signatory of the European co-operation for Accreditation (EA) Multilateral Agreement

Ravnatelj:
Director General:
Tihomir Babić, dipl. ing.



HAA

Hrvatska akreditacijska agencija
Croatian Accreditation Agency

HAA-Ob-777-1/izdanje/Issue 6

PRILOG POTVRDI O AKREDITACIJI br: 1577

Annex to Accreditation Certificate Number:

Klasa/Ref. No.: 383-02/17-30/003

Urbroj/Id. No.: 569-02/8-18-27

Datum izdanja priloga /Annex Issued on: 2018-10-05

Zamjenjuje prilog/Replaces Annex:

Klasa/Ref. No.: 383-02/17-30/003

Urbroj/Id. No.: 569-02/8-17-43

Datum/Date: 2017-10-31

Norma: HRN EN ISO/IEC 17025:2007

Standard: (ISO/IEC 17025:2005+Cor.1:2006; EN ISO/IEC 17025:2005+AC:2006)

Akreditacija istječe: 2022-10-30

Accreditation expiry:

Prva akreditacija: 2017-10-31

Initial accreditation:

Akreditirani laboratorij

Accredited Laboratory

**Institut Ruđer Bošković
Zavod za istraživanje mora i okoliša
Laboratorij za fiziku mora i kemiju vodenih sustava
Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb**

Područje akreditacije:

Scope of Accreditation:

Ispitivanje voda i sedimenta

Testing of waters and sediment

Važeće izdanje Priloga dostupno je na web adresi: www.akreditacija.hr /
Valid issue of the Annex is available at the web address: www.akreditacija.hr

Ravnatelj:

Director General:

Tihomir Babić, dipl. ing.

PODRUČJE AKREDITACIJE / SCOPE OF ACCREDITATION

Br. No.	Materijali/Proizvodi Materials/Products	Vrsta ispitivanja/Svojstvo Type of test/Property <i>Raspon/Range</i>	Metoda ispitivanja Test method
1.	Površinske, podzemne, prijelazne, priobalne vode i more <i>Surface water, ground water, transitional water, coastal water and seawater</i>	<p>Određivanje koncentracije otopljenog (DOC) i/ili ukupnog (TOC) organskog ugljika – Visoko temperaturna katalitička oksidacija</p> <p><i>Determination of dissolved organic carbon (DOC) and/or total organic carbon (TOC) concentration - High-temperature catalytic oxidation</i></p> <p>Granica kvantifikacije/ <i>Quantification limit:</i> 0,228 mg/L</p>	<p>Vlastita metoda <i>In-house Method</i></p> <p>LFKVS-PS 5.4/2, izdanje/ issue 3, 2017-07-27</p> <p>modificirana/modified HRN EN 1484:2002 <i>(EN 1484:1997)</i></p>
2.		<p>Određivanje koncentracije partikularnog (POC) organskog ugljika – Visoko temperaturna katalitička oksidacija</p> <p><i>Determination of particular organic carbon (POC) concentration - High-temperature catalytic oxidation</i></p> <p>Granica kvantifikacije/ <i>Quantification limit:</i> 7,11 µg/L</p>	<p>Vlastita metoda <i>In-house Method</i></p> <p>LFKVS-PS 5.4/3, izdanje/ issue 3, 2017-07-27</p>
3.	Sediment <i>Sediment</i>	<p>Određivanje masenog udjela ukupnog organskog ugljika (TOC) – Visoko temperaturna katalitička oksidacija</p> <p><i>Determination of mass fraction of total organic carbon (TOC) concentration - High-temperature catalytic oxidation</i></p> <p>Granica kvantifikacije/ <i>Quantification limit:</i> 0,035 %</p>	<p>Vlastita metoda <i>In-house Method</i></p> <p>LFKVS-PS 5.4/4, izdanje/ issue 3, 2017-07-27</p>

Ovaj se prijevod sastoji od 1 stranice/ 1 lista
Broj Ov.: 789/2020
Datum: 8.10.2020.

OVJERENI PRIJEVOD SA SLOVENSKOG JEZIKA

Stranica 1 od 1
Broj Ov.: 789/2020
Datum: 8.10.2020.

ilac - MRA)

SLOVENSKA AKREDITACIJA

LP-014

akreditacijski dokument

Nacionalni laboratorij za zdravlje, okoliš i hranu
Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor

Organizacija je akreditirana od strane Slovenske akreditacije (SA) kao ispitni laboratorij. Ovim akreditacijskim dokumentom priznaje se sukladnost sa zahtjevima standarda

SIST EN ISO/IEC 17025:2017

za djelatnosti opisane u prilogu ovog dokumenta. Akreditacijski dokument koristi se samo u vezi s ovim prilogom.

Datum dodjele akreditacije: 14. prosinca 2001.

Akreditacija vrijedi do opoziva. Valjanost akreditacije može se provjeriti na internetskoj stranici SA, www.slo-akreditacija.si, te u katalogu akreditiranih tijela u sjedištu SA.

Slovenska akreditacija potpisnica je sporazuma o međusobnom priznavanju akreditacija u području ispitivanja kod Europskog udruženja za akreditaciju (EA) i kod Međunarodnog udruženja za akreditaciju laboratorija (ILAC).

Ljubljana, 24. rujna 2020.

(pečat: SLOVENSKA AKREDITACIJA)

Direktor
dr. Boštjan Godec
(potpis nečitak)

(napomena tumača: originalni dokument je dvojezičan te je engleski dio izostavljen)

Diana Jenul, stalni sudski tumač za slovenski jezik, imenovana rješenjem predsjednika Županijskog suda u Rijeci o ponovnom imenovanju broj 4 Su-29/2018-6 od 5. ožujka 2018.g., potvrđujem da gornji prijevod potpuno odgovara izvorniku sastavljenom na slovenskom jeziku.

Broj: 789/2020
Rijeka, 8.10.2020.





**SLOVENSKA
AKREDITACIJA**



LP-014

akreditacijska listina accreditation certificate

Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano
Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor

Organizacija je akreditirana pri Slovenski akreditaciji (SA) kot preskuševalni laboratorij. S to akreditacijsko listino se priznava izpolnjevanje zahtev standarda

SIST EN ISO/IEC 17025:2017

za dejavnosti, ki so opisane v prilogi te listine. Akreditacijska listina se uporablja le v povezavi s to prilogo.

Datum podelitve akreditacije: 14. december 2001

Akreditacija je veljavna do preklica. Veljavnost akreditacije je mogoče preveriti na spletni strani SA, www.slo-akreditacija.si, in v katalogu akreditiranih organov na sedežu SA.

Slovenska akreditacija je podpisnica sporazumov o medsebojnem priznavanju akreditacij na področju preskušanja pri Evropskem združenju za akreditacijo (EA) in pri Mednarodnem združenju za akreditacijo laboratorijev (ILAC).

The above organization has been accredited by Slovenian Accreditation (SA) as a testing laboratory. This Accreditation Certificate is to certify compliance with the requirements of the SIST EN ISO/IEC 17025:2017 for the activities as described in the Annex hereto. The Accreditation Certificate shall only be used in conjunction with this Annex.

Grant of accreditation: 14 December 2001

This accreditation shall remain in force until withdrawn. Validity of accreditation may be verified on the SA website, www.slo-akreditacija.si, and in the Catalogue of accredited bodies at the SA head office.

Slovenian Accreditation (SA) is a signatory of the Multilateral Agreements of the European Co-operation for Accreditation (EA) and International Laboratory Accreditation Co-operation (ILAC) for testing.

Ljubljana, 24. september 2020



**SLOVENSKA
AKREDITACIJA**

Direktor
dr. Boštjan Godec



8.3. Potvrde o ovlaštenju



REPUBLIKA HRVATSKA

MINISTARSTVO ZAŠTITE OKOLIŠA
I ENERGETIKE

10000 Zagreb, Radnička cesta 80
Tel: 01/ 3717 111 fax: 01/ 3717 149

KLASA: UP/I -325-07/20-02/04

URBROJ: 517-07-1-2-1-20-3

Zagreb, 21. srpnja 2020.

Ministarstvo zaštite okoliša i energetike na temelju članka 210. stavka 3. Zakona o vodama (Narodne novine, broj 66/19) i članka 96. Zakona o općem upravnom postupku (Narodne novine, broj 47/09) povodom zahtjeva Instituta Ruđer Bošković, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Bijenička cesta 54, Zagreb, u predmetu izdavanja Rješenja o ispunjenju posebnih uvjeta za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda, izdaje:

RJEŠENJE O ISPUNJENJU POSEBNIH UVJETA

I. Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Bijenička cesta 54, Zagreb, OIB: 69715301002 ispunjava posebne uvjete za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda propisane člancima 8., 11. i 12. Pravilnika o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda (Narodne novine, broj 3/20) (u daljnjem tekstu: Pravilnik).

II. Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša može obavljati djelatnost uzimanja uzoraka i ispitivanja voda iz članka 4. Pravilnika, na određene pokazatelje iz skupine pokazatelja iz članka 5. točaka 1., 2. i 4. Pravilnika, i to:

A) Ispitivanje pokazatelja akreditiranim metodama

A. 1.) Površinske i podzemne vode

- za fizikalno-kemijske i kemijske pokazatelje: otopljeni organski ugljik (DOC), partikularni organski ugljik (POC) i ukupni organski ugljik (TOC).

A. 2.) Sediment

- za fizikalno-kemijske i kemijske pokazatelje: ukupni organski ugljik (TOC).

B) Ispitivanje pokazatelja neakreditiranim metodama koje su dokumentirane i validirane u skladu s normom HRN EN ISO/IEC 17025 te s uspješnim sudjelovanjem u dostupnim programima ispitivanja sposobnosti

B. 1.) Površinske vode

- za fizikalno-kemijske i kemijske pokazatelje: pH vrijednost, natrij, kalij, magnezij, kalcij, aluminij, antimon, arsen, barij, bakar, berilij, cink, kadmij, kobalt, kositar, krom, litij, mangan,

molibden, nikal, olovo, selenij, srebro, stroncij, talij, vanadij, željezo, živa, triazinski pesticidi: atrazin, desetil-atrazin, desetil-terbutilazine, prometrin, propazin, simazin, terbutilazin, terbutrin, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH): acenaften, acenaftilen, antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perilen, krizen, dibenzo(a,h)antracen, fenantren, fluoranten, fluoren, indeno(1,2,3-cd)piren, naftalen, perilen, piren, organoklorovi pesticidi: aldrin, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, dieldrin, alfa-endosulfan, beta-endosulfan, heptaklor, heksaklorbenzen i pentaklorbenzen, organokositrovi spojevi: tributilkositar (TBT), dibutilkositar (DBT) i monobutilkositar (MBT), trifenilkositar (TPhT), difenilkositar (DPhT) i monofenilkositar (MPhT).

- za mikrobiološke pokazatelje: ukupne koliformne bakterije, fekalne koliformne bakterije, fekalni streptokoki i *E. coli*.

B. 2.) Podzemne vode

- za fizikalno-kemijske i kemijske pokazatelje: pH vrijednost, natrij, kalij, magnezij, kalcij, aluminij, antimon, arsen, barij, bakar, berilij, cink, kadmij, kobalt, kositar, krom, litij, mangan, molibden, nikal, olovo, selenij, srebro, stroncij, talij, vanadij, željezo, živa, triazinski pesticidi: atrazin, desetil-atrazin, desetil-terbutilazine, prometrin, propazin, simazin, terbutilazin, terbutrin, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH): acenaften, acenaftilen, antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perilen, krizen, dibenzo(a,h)antracen, fenantren, fluoranten, fluoren, indeno(1,2,3-cd)piren, naftalen, perilen, piren, organoklorovi pesticidi: aldrin, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, dieldrin, alfa-endosulfan, beta-endosulfan, heptaklor, heksaklorbenzen i pentaklorbenzen.

B. 3.) Sediment u površinskim vodama

- za fizikalno-kemijske i kemijske pokazatelje: raspodjela veličine čestica, aluminij, antimon, arsen, barij, bakar, cink, cerij, galij, itrij, kadmij, kalcij, kalij, kobalt, kositar, krom, molibden, mangan, magnezij, lantan, natrij, nikal, niobij, neodimij, rubidij, torij, titan, olovo, srebro, stroncij, vanadij, željezo, živa, sumpor, fosfor, poliaromatski ugljikovodici (PAH): acenaften, acenaftilen, antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, krizen, dibenzo(ah)antracen, fluoranten, fluoren, indeno(1,2,3,cd)piren, naftalen, fenantren, piren, Σ 16 PAH-ova (EPA), ukupni ugljikovodici (mineralna ulja), poliklorirani bifenili (PCB): PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-180, PCB-(7), organokositrovi spojevi: tributilkositar(TBT), dibutilkositar (DBT) i monobutilkositar (MBT).

B. 4.) Biota u površinskim vodama

- za fizikalno-kemijske i kemijske pokazatelje: aluminij, antimon, arsen, bakar, barij, cezij, cink, fosfor, kadmij, kalcij, kalij, kobalt, kositar, krom, magnezij, mangan, molibden, natrij, nikal, olovo, rubidij, selen, stroncij, titan, uran, vanadij, željezo, živa, lipidi ukupni, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH): acenaften, acenaftilen, antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(e)piren, benzo(g,h,i)perilen, benzo(k)fluoranten, krizen, dibenzo(ah)antracen, fluoranten, fluoren, indeno(1,2,3-cd)piren, naftalen, perilen, fenantren, piren, polibromirani difenileteri (PBDE): BDE28, BDE47,

BDE99, BDE100, BDE153, BDE154, organokositrovi spojevi: tributilkositar (TBT) i dibutilkositar (DBT).

B. 5.) Otpadne vode

- za kemijske pokazatelje: amfetamin, 6-acetilmorfin, benzoilekgonin, kokain, metamfetamin, 3,4-metilendioksimetamfetamin i 11-nor-9-karboksi-tetrahidrokanabiol.

III. Rješenje o ispunjenju posebnih uvjeta važi do **21. srpnja 2030. godine.**

IV. Stupanjem na snagu ovog rješenja prestaje važiti Rješenje o ispunjenju posebnih uvjeta KLASA: UP/I-325-07/19-02/10, URBROJ: 517-07-1-2-1-19-3 od 8. srpnja 2019. godine.

O b r a z l o ž e n j e

Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša je podnio dana 10. ožujka 2020. godine zahtjev za provođenje postupka utvrđivanja ispunjenja posebnih uvjeta za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda sukladno članku 17. Pravilnika.

Uz zahtjev je priložena dokumentacija propisana člankom 18. Pravilnika.

Povjerenstvo imenovano Odlukom KLASA: 325-01/19-01/415, URBROJ: 517-07-1-2-1-20-5 od 5. ožujka 2020. godine osnovano je za provedbu postupka utvrđivanja ispunjenja posebnih uvjeta za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda kako bi se utvrdile sve činjenice odlučne za ishod postupka, sukladno članku 16. Pravilnika.

U dokaznom dijelu postupka, o čemu je sastavljen zapisnik dana 14. srpnja 2020. godine, Povjerenstvo je utvrdilo da je Institut dokazao ispunjenje posebnih uvjeta, sukladno člancima 8., 11. i 12. Pravilnika, za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda te sedimenta i biote u površinskim vodama na pokazatelje iz točke II. izreke ovog Rješenja, i to:

- pravnu, poslovnu i financijsku sposobnost
- posebnu osposobljenost na temelju Potvrde o akreditaciji Hrvatske akreditacijske agencije br. 1577, KLASA: 383-02/17-30/003; URBROJ: 569-02/8-17-44 od 31. listopada 2017. godine s rokom važenja do 30. listopada 2022. godine i Priloga potvrdi o akreditaciji, KLASA: 383-02/17-30/003; URBROJ: 569-02/8-18-27 od 5. listopada 2018. godine, izvještaja o validacijama metoda i dokaza o uspješnim sudjelovanjima u međulaboratorijskim programima ispitivanja sposobnosti relevantnih pokazatelja
- tehničku opremljenost (radne prostorije, oprema i pribor) te
- stručnosti i brojnosti zaposlenika.

Slijedom navedenog, na temelju odredbe članka 20. Pravilnika riješeno je kao u točkama I. i II. izreke ovog rješenja. Rok iz točke III. izreke ovog rješenja određen je na temelju članka 210. stavka 3. Zakona o vodama.

Ovo rješenje stupa na snagu danom donošenja.

Uputa o pravnom lijeku:

Protiv ovog rješenja ne može se izjaviti žalba, ali se može pokrenuti upravni spor. Upravni spor pokreće se tužbom u roku od 30 dana od dana dostave rješenja. Tužba se podnosi Upravnom

sudu u Zagrebu neposredno u pisanom obliku, usmeno na zapisnik ili se šalje poštorn odnosno dostavlja elektronički.

**PO OVLAŠTENJU MINISTRA
POMOĆNICA MINISTRA**

Elizabeta Kos, dipl. ing.



**DOSTAVITI: Institutu Ruđer Bošković, Zavodu za istraživanje mora i okoliša
Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb**

Na znanje:

1. Hrvatske vode – Direkcija, Sektor razvitka
Zagreb, Ulica grada Vukovara 220
2. Referada, ovdje,
3. Pismohrana, ovdje

Ovaj se prijevod sastoji od 4 stranice/4 lista
Broj Ov.: 580/2018
Datum: 24.4.2018.

ma

8

:



OVJERENI PRIJEVOD SA SLOVENSKOG JEZIKA

Stranica 1 od 4
Broj Ov.: 580/2018
Datum: 24.4.2018.

/Grb RS/
 REPUBLIKA SLOVENIJA
 MINISTARSTVO OKOLIŠA I PROSTORNOG
 UREĐENJA

NLZOH		
PRIMLJENO: 28. 11. 2017.		
JEDINICA PKS COZ	BROJ 7397	PRILOG /

AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLIŠ

Tel. 01 478 40 00
 Fax: 01 478 40 02
 E-pošta: go.arso@gov.si
www.arso.gov.si

Vojkova 1b, 1000 Ljubljana

Broj: 35922-22/2017-15
 Datum: 24. 11. 2017.

COZ		
PRIMLJENO: 28. 11. 2017.		
JEDINICA 002 MB	BROJ 1977	PRILOG /

MOJCA BAIKAR

Republika Slovenija, Ministarstvo okoliša i prostornog uređenja, Agencija Republike Slovenije za okoliš o zahtjevu Nacionalnog laboratorija za zdravlje, okoliš i hranu, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor, kojeg zastupa direktorica Zora Levačič, koji je prosljedio na javni natječaj za izdavanje javne ovlasti, na temelju članka 14., stavka trećega Uredbe o tijelima u sastavu (Službeni list RS, br. 35/15, 62/15 i 84/16) i članka 97., stavka prvog i drugog Zakona o zaštiti okoliša (Službeni list RS, br. 39/06 - službeni pročišćeni tekst, 49/06 - ZmetD /Zakon o meteorološki dejavnosti = Zakon o meteorološkoj djelatnosti, op. prev./, 66/06 - odl. US. 33/07 - ZPNačrt /Zakon o prostorskom načrtovanju = Zakon o prostornom planiranju, op. prev. /, 57/08 - ZFO-1A /Zakon o financiranju občin = Zakon o financiranju općina, op. prev./, 70/08, 108/09, 108/09 - ZPNačrt-A, 48/12, 57/12, 92/13, 56/15, 102/15 i 30/16) Izdaje sljedeću

ODLUKU

1. Nacionalnom laboratoriju za zdravlje, okoliš i hranu, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor, dodjeljuje se javna ovlast za:

- provedbu praćenja parametara kemijskog stanja, posebnih zagađivača, općih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških parametara te mikrocistina u okviru provedbe praćenja ekološkog i kemijskog stanja vode i stanja voda na područjima s posebnim zahtjevima;
- provedbu kemijskih analiza tla u okviru provedbe praćenja stanja tla.

2. Nacionalnom laboratoriju za zdravlje, okoliš i hranu, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor ne dodjeljuje se javna ovlast za provedbu praćenja tributil i dibutil kositrovih spojeva.

3. Javne ovlasti iz točke 1. izreke primjenjuju se od dana konačnosti ove odluke odnosno od 1. 1. 2018. do 31. 3. 2024. odnosno do oduzimanja.

4. Odnosi između Agencije Republike Slovenije za okoliš i odabranog podnositelja iz točke 1. izreke ove odluke regulirat će se godišnjim ugovorima.

Obrazloženje:

Agencija Republike Slovenije za okoliš u skladu s člankom 96., stavkom drugim i trećim Zakona o zaštiti okoliša (Službeni list RS, br. 39/06 - službeni pročišćeni tekst, 49/06 - ZMetD, 66/06 - odl. US, 33/07 - ZPNačrt, 57/08 - ZFO-1A, 70/08, 108/09, 108/09 - ZPNačrt-A, 48/12, 57/12, 92/13, 56/15, 102/15 i 30/16; u daljnjem tekstu: ZVO-1), između ostalog, osigurava praćenje stanja okoliša.

Obavljanje tih poslova može država, sukladno članku 97., stavku prvom i drugom ZVO-1 /Zakon o varstvu okoliša=Zakon o zaštiti okoliša, op. prev./ osigurati neposredno ili putem javne vlasti koja se dodjeljuje javnom zavodu osnovanom za provedbu tih vrsta praćenja odnosno poslova od kojih je sastavljena, i koji se odabire na temelju javnog natječaja.

Agencija Republike Slovenije za okoliš, Vojkova 1b, 1000 Ljubljana, kao tijelo unutar ministarstva, obavlja poslove u području zaštite okoliša (u daljnjem tekstu: Agencija), u Službenom listu RS, br. 56/2017 od dana 13. 10. 2017. objavila je javni natječaj za izdavanje javnih ovlasti za obavljanje sljedećeg praćenja stanja okoliša:

1. Provedba praćenja ekološkog i kemijskog stanja voda te stanja voda te stanja voda na područjima s posebnim zahtjevima:

A) provedba praćenja parametara kemijskog stanja, posebnih zagađivača, općih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških parametara te mikrocistina;

B) izlov ribe za analizu prioriternih i prioriterno opasnih tvari u ribi;

C) provedbu praćenja tributil i dibutilkositrovih spojeva;

D) provedbu praćenja bioloških elemenata kvalitete u skladu s važećim metodologijama vrednovanja ekološkog stanja u kopnenim vodama:

■ bentoski beskralježnjaci,

■ fitoplankton,

■ makrofiti,

■ fitobentos,

■ ribe.

E) provedbe praćenja bioloških elemenata kvalitete u skladu s važećim metodologijama vrednovanja procjene ekološkog stanja obalnog mora:

■ fitoplankton,

■ bentoski beskralježnjaci,

■ makrofitske alge;

F) praćenje hidromorfoloških elemenata kvalitete obalnog mora.

2. Provedba praćenja stanja tla:

A) uzorkovanje tla s opisom terena,

B) analiza temeljnih pedoloških parametara i

C) provedba kemijskih analiza tla.

Na temelju podnesenog zahtjeva i priloženih dokaza o ispunjavanju općih i stručnih uvjeta, Agencija je odlučivala o izdavanju javnih ovlasti podnositelju Nacionalnom laboratoriju za zdravlje, okoliš i hranu, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor, koji je podnio zahtjev za dobivanje sljedećih javnih ovlasti:

1. Provedba praćenja ekološkog i kemijskog stanja voda te stanja voda na područjima s posebnim zahtjevima:

- A) provedba praćenja parametara kemijskog stanja, posebnih zagađivača, općih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških parametara te mikrocistina
C) provedba praćenja tributil i dibutilkositrovih spojeva;

2. Provedba praćenja stanja tla:

- C) izvedba kemijskih analiza tla.

Ad 1.A)

Prilikom pregleda podnositeljevog zahtjeva za dobivanje javne ovlasti za sklop 1.A), Agencija je utvrdila da je podnositelj zahtjeva predao potpuni zahtjev, jer je podnio sve u javnom natječaju i natječajnoj dokumentaciji zahtijevane dokaze o ispunjavanju kako općih, tako i stručnih uvjeta.

Na temelju provjere ispunjavanja svih zahtijevanih uvjeta, usvojena je odluka da se Nacionalni laboratorij za zdravlje, okoliš i hranu, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor, ovlasti za provedbu praćenja parametara kemijskog stanja, posebnih zagađivača, općih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških parametara te mikrocistina u okviru provedbe praćenja ekološkog i kemijskog stanja voda te stanja voda u područjima s posebnim zahtjevima, kao što proizlazi iz prve točke izreka ove odluke.

Ad 2.C)

Prilikom pregleda podnositeljevog zahtjeva za dobivanje javne ovlasti za sklop 2.C), Agencija je utvrdila da je podnositelj zahtjeva predao potpuni zahtjev, jer je podnio sve u javnom natječaju i natječajnoj dokumentaciji zahtijevane dokaze o ispunjavanju kako općih, tako i stručnih uvjeta.

Na temelju provjere ispunjavanja svih zahtijevanih uvjeta, usvojena je odluka da se Nacionalni laboratorij za zdravlje, okoliš i hranu, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor, ovlasti za izvođenje kemijskih analiza tla u okviru provedbe praćenja stanja tla, kao što proizlazi iz prve točke izreka ove odluke.

Ad 1.C)

Prilikom pregleda podnositeljevog zahtjeva za dobivanje javne ovlasti za sklop 1.C), Agencija je utvrdila da je podnositelj zahtjeva predao dokaze s kojima dokazuje ispunjavanje općih, ali ne i stručnih uvjeta.

Naime, iz ispunjenih obrazaca 1.C).a) i 1.C).b) vidljivo je da Nacionalni laboratorij za zdravlje, okoliš i hranu za parametre tributilkositrovih i dibutilkositrovih spojeva ne dostiže zahtijevane granice kvantifikacije (LOQ).

Na temelju provjere ispunjavanja svih zahtijevanih uvjeta i prethodnih utvrđenja, usvojena je odluka da se Nacionalnom laboratoriju za zdravlje, okoliš i hranu, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor ne izda ovlast za provedbu praćenja tributilkositrovih i dibutilkositrovih spojeva, kao što proizlazi iz druge točke izreka ove odluke.

Početak stupanja na snagu javnih ovlasti, koje su predmet ove odluke, vezan je uz konačnost ove odluke, odnosno stupa na snagu 1. 1. 2018. Nacionalni laboratorij za zdravlje, okoliš i hranu, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor, ima, naime, za provedbu praćenja kvalitete vode i praćenje onečišćenja tla javnu ovlast br. 35922-40/2010-31, od dana 8. 1. 2014., koja je na snazi do 31. 12. 2017. Tako da u slučaju da ova odluka postane pravomoćna prije 1. 1. 2018., javne ovlasti, koje su

Stranica 4 od 4

Broj Ov.: 580/2018

Datum: 24.4.2018.

predmet ove odluke, ne stupaju na snagu s njezinom konačnošću, već s istekom valjanosti javne ovlasti br. 35922-40/2010-31, odnosno s 1. 1. 2018.

U skladu s natječajnom dokumentacijom u kojoj je bilo navedeno da se javna ovlast dodjeljuje za razdoblje do 31. 3. 2024., valjanost javne ovlasti ograničena je tim datumom odnosno s njegovim povlačenjem. Agencija može povući ovlast u slučaju da ovlaštena osoba više ne ispunjava propisane uvjete.

Agencija će s imateljem javne ovlasti iz točke 1. izreka ove odluke sklopiti godišnje ugovore s kojim će ugovornim stranama odrediti poslove i urediti pojedinosti o njihovoj provedbi.

Uputa o pravnom lijeku:

Protiv ove odluke dopuštena je žalba Ministarstvu okoliša i prostornog uređenja, Dunajska cesta 48, 1000 Ljubljana, u roku od 15 dana od dana dostave ove odluke. Žalba se podnosi u pisanom obliku ili podnosi usmenim putem na zapisnik u Agenciji za zaštitu okoliša Republike Slovenije, Vojkova cesta 1b, 1000 Ljubljana. Na žalbu se plaća upravna pristojba od 18,10 EUR. Upravna pristojba plaća se u gotovini ili drugim važećim instrumentima plaćanja i o plaćanju prilaže odgovarajuća potvrda.

Upravna pristojba može se uplatiti za podračun javno-financijskih prihoda s nazivom:
Upravne pristojbe - državne na račun broj: 0110 0100 0315 637 s pozivom na broj:
11 25518-7111002-35922117.

(pečat:
REPUBLIKA SLOVENIJA -
AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLIŠ -
Ljubljana - grb RS)

mag. Joško Knez
generalni direktor
(vlastoručni potpis nečitak)

Dostaviti osobno putem ZUP-a:

- Nacionalni laboratorij za zdravlje, okoliš i hranu, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor

Diana Jenul, stalni sudski tumač za slovenski jezik, imenovana rješenjem predsjednika Županijskog suda u Rijeci o ponovnom imenovanju broj 4 Su-29/2018-6 od 5. ožujka 2018.g., potvrđujem da gornji prijevod potpuno odgovara izvorniku sastavljenom na slovenskom jeziku.

Broj: 580/2018
Rijeka, 24.4.2018.





REPUBLIKA SLOVENIJA
 MINISTRSTVO ZA OKOLJE IN PROSTOR
 AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLJE

Vojkova 1b, 1000 Ljubljana

T: 01 478 40 00
 F: 01 478 40 02
 E: ga.usno@gov.si
 WWW.CROB.GOV.SI

NLZOH		
PREJETO 28. 11. 2017		
ENOTA	ŠTEVILKA	PRILOGA
PKS	7397	-

COZ

Številka: 35922-22/2017-16
 Datum: 24. 11. 2017

COZ		
PREJETO 28-11-2017		
ENOTA	ŠTEVILKA	PRILOGA
COZ 116	1937	

stacija bežica

Republika Slovenija, Ministrstvo za okolje in prostor, Agencija Republike Slovenije za okolje izdaja o vlogi Nacionalnega laboratorija za zdravje, okolje in hrano, Prvomajaka ulica 1, 2000 Maribor, ki ga zastopa direktorica Zora Levačič, ki jo je posredoval na javni razpis za izdajo javnega pooblastila, na podlagi tretjega odstavka 14. člena Uredbe o organih v sestavi (Uradni list RS, št. 38/15, 82/15 in 84/15) ter prvega in drugega odstavka 97. člena Zakona o varstvu okolja (Uradni list RS, št. 38/08 – uradno prečiščeno besedilo, 49/08 – ZMetD, 66/08 – odl. US, 33/07 – ZPNačrt, 57/08 – ZFO-1A, 70/08, 108/08, 108/09 – ZPNačrt-A, 48/12, 57/12, 82/13, 58/15, 102/15 in 30/16) naslednjo

ODLOČBO

- Nacionalnemu laboratoriju za zdravje, okolje in hrano, Prvomajaka ulica 1, 2000 Maribor se podeli javno pooblastilo za:
 - izvajanje monitoringa parametrov kemijskega stanja, posebnih onesnaževal, splošnih fizikalno-kemijskih in mikrobioloških parametrov ter mikroplastinev v okviru izvajanja monitoringa ekološkega in kemijskega stanja voda ter stanja voda na območjih s posebnimi zahtevami;
 - izvedbo kemijskih analiz tal v okviru izvajanja monitoringa stanja tal.
- Nacionalnemu laboratoriju za zdravje, okolje in hrano, Prvomajaka ulica 1, 2000 Maribor se ne podeli javno pooblastilo za izvajanje monitoringa tributil in dibutilkositrovih spojin.
- Javni pooblastil iz 1. točke izreka veljata od dneva dokončnosti te odločbe oziroma od 1.1.2018 do 31. 3.2024 oziroma do odvzema.
- Razmerja med Agencijo Republike Slovenije za okolje in izbranim vlagateljem iz 1. točke izreka te odločbe bodo urejena z letnimi pogodbeni.

Obrazložitev:

Agencija Republike Slovenije za okolje v skladu z drugim in tretjim odstavkom 96. člena Zakona o varstvu okolja (Uradni list RS, št. 30/08 – uradno prečiščeno besedilo, 49/08 – ZMlad, 66/08 – odl. US, 33/07 – ZPNačrt, 57/08 – ZFO-1A, 70/08, 108/09, 108/09 – ZPNačrt-A, 48/12, 57/12, 82/13, 56/15, 102/15 in 30/16; v nadaljevanju: ZVO-1) med drugim zagotavlja monitoring stanja okolja.

Izvajanje teh nalog lahko država skladno s prvim in drugim odstavkom 97. člena ZVO-1 zagotavlja neposredno ali preko javnega pooblastila, ki se ga poda javnemu zavodu, ustanovi ali osebi za izvajanje teh vrst monitoringov oziroma nalog, ki ju tvori, in ki se ga izbere na podlagi javnega razpisa.

Agencija Republike Slovenije za okolje, Vojkova 1b, 1000 Ljubljana, ki kot organ v sestavi ministrstva opravlja naloge s področja varstva okolja (v nadaljevanju: Agencija) je v Uradnem listu RS, št. 56/2017 z dne 13.10. 2017 objavila javni razpis za izdajo javnih pooblastil za izvajanje naslednjih monitoringov stanja okolja:

1. Izvajanje monitoringa ekološkega in kemijskega stanja voda ter stanja voda na območjih s posebnimi zahtevami:
 - A) izvajanje monitoringa parametrov kemijskega stanja, posebnih onesnževal, splošnih fizikalno-kemijskih in mikrobioloških parametrov ter mikrociatnov;
 - B) izlov rib za analizo prednostnih in prednostno nevarnih anov v ribah;
 - C) izvajanje monitoringa tributi in dibutiloestrovih spojin;
 - D) izvajanje monitoringa bioloških elementov kakovosti v skladu z veljavnimi metodologijami vrednotenja ekološkega stanja v celinskih vodah:
 - bentoški navrotandari,
 - fitoplankton,
 - makrofiti,
 - fitobentos,
 - ribe.
 - E) izvajanje monitoringa bioloških elementov kakovosti v skladu z veljavnimi metodologijami vrednotenja ekološkega stanja obalnega morja:
 - fitoplankton,
 - bentoški navrotandari,
 - makrofitne alge;
 - F) spremljanje hidromorfoloških elementov kakovosti obalnega morja
2. Izvajanje monitoringa stanja tal:
 - A) vzorčenje tal s tersnim opisom,
 - B) analiza osnovnih pedoloških parametrov in
 - C) izvedba kemijskih analiz tal.

Na podlagi vloženih vlog in pridobitih dokazil o izpolnjevanju splošnih in strokovnih pogojev je Agencija odločila o izdaji javnih pooblastil vlagatelju Nacionalnemu laboratoriju za zdravje, okolje in hrano, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor, ki je podal vlogo za pridobitev naslednjih javnih pooblastil:

1. izvajanje monitoringa ekološkega in kemijskega stanja voda ter stanja voda na območjih s posebnimi zahtevami:

- A) izvajanje monitoringa parametrov kemijskega stanja, posebnih onesnaževal, splošnih fizikalno-kemijskih in mikrobioloških parametrov ter mikroplastov**
- C) izvajanje monitoringa tributil in dibutilkoalitrskih spojin;**

2. izvajanje monitoringa stanja tal:

- C) izvedba kemijskih analiz tal.**

Ad 1.A)

Ob pregledu vloge vlagatelja za pridobitev javnega pooblastila za sklop 1.A) je Agencija ugotovila, da je vlagatelj oddal popolno vlogo saj je predložil vse v javnem razpisu in razpisni dokumentaciji zahtevana dokazila o izpolnjevanju tako splošnih kot strokovnih pogojev.

Na podlagi preveritve izpolnjevanja vseh zahtevanih pogojev je bila sprejeta odločitev, da se Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor pooblasti za izvajanje monitoringa parametrov kemijskega stanja, posebnih onesnaževal, splošnih fizikalno-kemijskih in mikrobioloških parametrov ter mikroplastov v okviru izvajanja monitoringa ekološkega in kemijskega stanja voda ter stanja voda na območjih s posebnimi zahtevami kot izhaja iz prve točke izreka te odločbe.

Ad 2.C)

Ob pregledu vloge vlagatelja za pridobitev javnega pooblastila za sklop 2.C) je Agencija ugotovila, da je vlagatelj oddal popolno vlogo saj je predložil vse v javnem razpisu in razpisni dokumentaciji zahtevana dokazila o izpolnjevanju tako splošnih kot strokovnih pogojev.

Na podlagi preveritve izpolnjevanja vseh zahtevanih pogojev je bila sprejeta odločitev, da se Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor pooblasti za izvajanje kemijskih analiz tal v okviru izvajanja monitoringa stanja tal kot izhaja iz prve točke izreka te odločbe.

Ad 1.C)

Ob pregledu vloge vlagatelja za pridobitev javnega pooblastila za sklop 1.C) je Agencija ugotovila, da je vlagatelj predložil dokazila s katerimi izkazuje izpolnjevanje splošnih ne pa tudi strokovnih pogojev.

Iz izpoljenih obrazcev 1.C.a) in 1.C.b) je namreč razvidno, da Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano za parametra tributilkoalitrve spojine in dibutilkoalitrve spojine ne dosega zahtevanih mej določljivosti (LOQ).

Na podlagi preveritve izpolnjevanja vseh zahtevanih pogojev in zgornjih ugotovitev je bila sprejeta odločitev, da se Nacionalnemu laboratoriju za zdravje, okolje in hrano, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor ne bida pooblastilo za izvajanje monitoringa tributil in dibutilkoalitrskih spojin kot izhaja iz druge točke izreka te odločbe.

Začetek veljavnosti javnih pooblastil, ki sta predmet te odločbe, je vezan na dokončnost te odločbe, oziroma začeta veljati s 1.1.2018. Nacionalni laboratorij za

zdravje, okolje in hrano, Prvomajška ulica 1, 2000 Maribor ima namreč za izvajanje monitoringa kakovosti voda in upravljanje onesnaženosti tal javno pooblastilo št. 36922-40/2010-31, z dne 8.1.2014, ki je veljavno do 31.12.2017. Tako v primeru, da ta odločba postane pravnomočna pred 1.1.2018, javni pooblastili, ki sta predmet te odločbe, ne začneta veljati z njeno dokončnostjo, temveč s prenehanjem veljavnosti javnega pooblastila št. 36922-40/2010-31, to je s 1.1.2018.

Skladno z razpisno dokumentacijo, v kateri je bilo navedeno, da se javno pooblastilo podeljuje za obdobje do 31.3.2024, je veljavnost javnega pooblastila omejena s tem datumom oziroma z njegovim odvzomom. Agencija lahko pooblastilo odvzame v primeru, če pooblaščenec oseba ne izpolnjuje več predpisanih pogojev.

Agencija bo z imetnikom javnega pooblastila iz 1. točke izreka te odločbe sklopile letne pogodbe, s katerimi bosta pogodbeni stranki določali natoge in urejali podrobnosti o njihovem izvajanju.

Pouk o pravnem sredstvu

Zoper to odločbo je dovoljena pritožba na Ministrstvo za okolje in prostor, Dunajska cesta 48, 1000 Ljubljana, v roku 15 dni od dneva vročitve te odločbe. Pritožba se vložijo pisno ali pod ustno na zapisnik pri Agenciji Republike Slovenije za okolje, Vejkova cesta 1b, 1000 Ljubljana. Za pritožbo se plača upravna taksa v višini 15,10 EUR. Upravno takso se plača v gotovini ali drugimi veljavnimi plačilnimi instrumenti in o plačilu predloži ustrezno potrdilo.

Upravna taksa se lahko plača na področju javnofinančnih prihodkov z nazivom: Upravna taksa – državne in lokalne računa: 0110 0100 0315 637 z navedbo reference: 11 25518-7111002-36922117.



mag. Jožko Knez
generalni direktor

Vročiti osebno po ZUP:

- Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano, Prvomajška ulica 1, 2000 Maribor