

# Geokemijske značajke vode i sedimenta rijeke Mrežnice

---

Čerkez, Toni

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:295315>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-18**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Biološki odsjek

Toni Čerkez

**Geokemijske značajke vode i sedimenta  
rijeke Mrežnice**

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Biology

Toni Čerkez

**Geochemical characteristics of water and  
sediment of the Mrežnica river**

Master thesis

Zagreb, 2021.

Ovaj rad je izrađen u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemoskinamiku nanočestica, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković (IRB), pod vodstvom prof.dr.sc Gordane Medunić (PMF) i dr.sc. Željke Fiket (IRB). Rad je predan na ocjenu Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra struke znanosti o okolišu.

*Zahvaljujem se voditeljici prof. dr. sc. Gordani Medunić na strpljenju, volji i savjetima tijekom izrade ovog rada.*

*Zahvaljujem suvoditeljici dr.sc. Željki Fiket na neizmjernom trudu, strpljenju, savjetima, velikoj podršci kroz rad, kao i prenesenom znanju koje iznimno cijenim.*

*Veliko hvala mojim roditeljima, bratu, sestri na podršci i potpori koju sam imao svakog trenutka tijekom studiranja.*

*Hvala mojim rođacima na lijepim trenucima u Zagrebu tijekom fakulteta, a nadam se, i dugo nakon toga.*

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom METABIOM (IP-2019-04-2636)

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

---

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Biološki odsjek

Diplomski rad

## Geokemijske značajke vode i sedimenta rijeke

### Mrežnice

Toni Čerkez

Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Mrežnica je rijeka kanjona, sedrenih barijera i ujezerenih dijelova toka karakterističnih za rijeke u kršu. U ovom radu su određeni fizikalno-kemijski parametri, raspodjela veličine čestica u sedimentu te geokemijske značajke vode i sedimenta na ukupno 4 lokacije u donjem toku rijeke Mrežnice. Fizikalno kemijski parametri vode određeni su *in situ* i laboratorijski, raspodjela veličine čestica u sedimentu određena je tehnikom laserske difrakcije, a prikupljeni uzorci vode i sedimenta su podvrgnuti multielementnoj analizi. Primjenom tehnike spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu određene su koncentracije otopljenih elemenata u uzorcima vode i ukupne koncentracije elemenata u sedimentu. U svim uzorcima analizirane su ukupne koncentracije 11 elemenata: As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, V, Zn. Prema fizikalno kemijskim parametrima, uzorci vode pripadaju I ili II skupini voda Uredbe o klasifikaciji voda. Dobivene prosječne koncentracije elemenata u uzorcima vode su u skladu ili niže u usporedbi s već zabilježenim vrijednostima za riječne vode u Hrvatskoj, te niže u usporedbi s Uredbom o klasifikaciji voda. Rezultati za sediment pokazuju povećane koncentracije za pojedine elemente u odnosu na zabilježene vrijednosti u literaturi i Uredbi o klasifikaciji voda. Kao mogući razlog uzima se utjecaj lokalne poljoprivrede, industrijske zone i ispušt otpadnih voda.

(40 stranica, 11 slika, 16 tablica, jezik izvornika: Hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj biološkoj knjižnici

Ključne riječi: krška rijeka, geokemija, sediment, rijeka Mrežnica, spektrometrija masa visoke razlučivosti, multielementna analiza

Voditelj: Prof. dr. sc. Gordana Medunić

Suvoditelj: Dr.sc. Željka Fiket

Ocjenitelji: Prof. dr. sc. Gordana Medunić

Prof. dr. sc. Jasenka Sremac

Izv. prof. dr. sc. Željka Vidaković-Cifrek

Prof. dr. sc. Nenad Buzjak

Rad prihvaćen: 12.03.2021.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

---

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Biology

Master Thesis

# Geochemical characteristics of water and sediment of the Mrežnica river

Toni Čerkez

Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

The Mrežnica is a river of canyons, travertine barriers and lake sections of the flow characteristic of karst rivers. In this paper, physicochemical parameters, particle size distribution in sediment and geochemical characteristics of water and sediment at a total of 4 locations in the lower course of the river Mrežnica were determined. Physicochemical parameters of water were determined *in situ* and in the laboratory, the particle size distribution in the sediment was determined by laser diffraction technique, and the collected water and sediment samples were subjected to multielement analysis. Using the technique of high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, dissolved concentrations of elements in water samples and total concentrations of elements in sediment were determined. In all samples, the total concentrations of 11 elements were analyzed: As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, V, Zn. According to physicochemical parameters, water samples belong to group I or II of the Croatian regulation on water classification. The obtained average element concentrations in water samples are lower or comparable to the literature values for river waters in Croatia and lower in comparison with the Croatian regulation on water classification. The results for sediment show increased concentrations for individual elements compared to the values recorded in the literature and the Croatian regulation on water classification. Possible reasons include the impact of local agriculture, industrial zones and wastewater discharge.

(40 pages, 11 figures, 16 tables, original in: Croatian)

Thesis is deposited in Central Biological Library.

Keywords: karst river, geochemistry, sediment, Mrežnica river, high-resolution mass spectrometry, multielement analysis

Supervisor: Prof. Gordana Medunić

Cosupervisor: Dr. Željka Fiket

Reviewers: Prof. dr. sc. Gordana Medunić

Prof. dr. sc. Jasenka Sremac

Izv. prof. dr. sc. Željka Vidaković-Cifrek

Prof. dr. sc. Nenad Buzjak

Thesis accepted: 12.03.2021.

# Sadržaj

<b>1. Uvod .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Literaturni pregled .....</b>	<b>3</b>
2.1. Osnovne značajke istraživanih područja .....	3
2.2. Dosadašnja istraživanja rijeke Mrežnice .....	5
2.3. Glavni elementi i elementi u tragovima .....	6
2.4. Instrumentalne metode .....	8
<b>3. Materijali i metode.....</b>	<b>9</b>
3.1. Terenski rad .....	9
3.2. Sediment i voda .....	10
3.3. Fizikalno-kemijski parametri.....	10
3.4. Analiza raspodjele veličine čestica.....	10
3.5. Priprema uzoraka za multielementnu analizu.....	10
3.6. Multielementna analiza.....	11
<b>4. Rezultati .....</b>	<b>12</b>
4.1. Fizikalno-kemijski parametri vode.....	12
4.2. Raspodjela veličine čestica sedimenta.....	13
4.3. Geokemijski sastav vode .....	19
4.4. Geokemijski sastav sedimenta.....	21
<b>5. Rasprava .....</b>	<b>25</b>
5.1. Fizikalno-kemijske značajke vode.....	25
5.2. Granulometrijske značajke riječnog sedimenta .....	28
5.3. Geokemijske značajke vode .....	29
5.4. Geokemijske značajke sedimenta.....	32
<b>6. Zaključak .....</b>	<b>35</b>
<b>7. Popis slika .....</b>	<b>36</b>
<b>8. Popis tablica.....</b>	<b>37</b>
<b>9. Literatura.....</b>	<b>38</b>



## 1. Uvod

Rijeka Mrežnica je jedna od četiri rijeke koje teku kroz Karlovac pripadajući crnomorskom slivu, odnosno porječju Save (Hršak i sur., 2010). Mrežnica je rijeka kanjona, sedrenih barijera i ujezerenih dijelova tokova karakterističnih za rijeke u kršu (Izvor 1., 2018). Kao i druge rijeke u kršu vrlo je osjetljiva na djelovanje čovjeka, osobito ako se uzme u obzir da se na rijeci nalaze 93 sedrene barijere. Kako je sustav podzemne cirkulacije u kršu izrazito teško odrediti nemoguće je sa sigurnošću predvidjeti kakve sve promjene može uzrokovati antropogeni utjecaj (Maradin, 2007). Iako je za područje ove rijeke, zbog njene prirodne očuvanosti i krajobraznih vrijednosti, predložena zaštita u kategoriji park prirode ili regionalnog parka, Mrežnica je za sada obuhvaćena samo ekološkom mjerom Europske unije NATURA 2000, koja obuhvaća ekološki najznačajnija područja.

Prema uputama Europske okvirne direktive o vodama (ODV; EPCEU, 2000), sve su europske zemlje dužne identificirati i procijeniti značajne točkaste i raspršene izvore zagađenja izazvane urbanim, industrijskim, poljoprivrednim i drugim aktivnostima. U Hrvatskoj, rijeka Mrežnica je prikladan predstavnik slatkovodnog sustava pod utjecajem industrijskog otpada. Na području Duge Rese, na Mrežnici je još 1884. godine izgrađena brana male hidroelektrane za potrebe tadašnje Pamučne industrije Duga Resa koja je bila aktivna sve do unazad nekoliko godina. Njezin negativan utjecaj na okoliš zabilježen je i 2012. godine kada je u uzorcima otpadne vode ove tvornice utvrđeno odstupanje od dopuštenih vrijednosti za veći broj parametara (pH, kemijsku potrošnju kisika, biokemijsku potrošnju kisika, ukupne otopljene krutine). Iako je tvornica imala dozvolu za ispuštanje otpadnih voda u rijeku Mrežnicu, u navedenom se slučaju radilo o nedopuštenim količinama koje premašuju propisane standarde te koje bi u slučaju dugotrajnog ispuštanja u vodeni okoliš mogle negativno utjecati na ekološko stanje rijeke Mrežnice (Izvor 2., 2012) (Izvor 3., 2012).

Na lokaciji nekadašnje tekstilne industrije sada se nalazi tvornica akrilnih kada i drugog kupaonskog namještaja. Postojanje male hidroelektrane te pripadne brane dodatno povećava mogućnost koncentriranja otpadnih tvari u akumulacijskom području pred samom tvornicom. Od Duge Rese, pa sve do ušća Mrežnice u Koranu, osjeća se znatan utjecaj urbane sredine na

kakvoću riječne vode, i učestalije su pojave onečišćenja. Na rijeci Mrežnici, 2,5 km nizvodno od Duge Rese, u okviru industrijske zone Mala Švarča na području grada Karlovca nalazi se veći broj industrijskih postrojenja, uključujući proizvodnju sanitetskog materijala od pamuka, proizvoda od staklenih vlakana i bazalta, pumpi i turbina, proizvoda od drva, metala i plastičnih masa, izradu metalnih konstrukcija i elektroinstalacija, ljevaonicu i zavarivanje. Unatoč činjenici da u današnje vrijeme većina industrijskih i proizvodnih tvrtki vodi računa o upravljanju gospodarskim otpadom i sprječavanju štetnih utjecaja na okoliš, veliki broj industrijskih postrojenja na maloj površini mogao bi predstavljati opterećenje za ovu rijeku relativno niskog protoka, posebno u ljetnim mjesecima za vrijeme niskog vodostaja, što bi moglo dovesti do ozbiljnijeg onečišćenja. Za usporedbu, unatoč blažem antropogenom opterećenju, rijeka Sutla (protok  $\approx 1-70 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Dragun i sur, 2011) na nekim se dijelovima toka pokazala onečišćenom u usporedbi s rijekom Savom, zbog znatno većeg protoka rijeke Save ( $\approx 100-2000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Dragun i sur, 2011), pa sukladno tome i znatno veće mogućnosti razrjeđivanja unesenih zagađivala (Dragun i sur., 2011). Iako je Mrežnica veća rijeka s većim protokom u usporedbi s rijekom Sutlom, njen protok je ipak daleko niži od protoka rijeke Save, a time i kapacitet razrjeđenja.

Trenutno se na rijeci Mrežnici redovno jednom godišnje provodi program praćenja stanja u slatkovodnom ribarstvu na dvjema lokacijama, nizvodno od tvornice u Dugoj Resi (potencijalno onečišćeno mjesto) te uzvodno od mosta prema naselju Mrežnički Varoš (referentno mjesto). Taj program monitoringa obuhvaća određivanje količine, vrsta i zdravstvenog stanja riba, kao i fizikalno-kemijskih i bioloških osobina riječne vode, s konačnom svrhom očuvanja bioraznolikosti i razvijanja sportsko-ribolovnog turizma (Valić i sur., 2015; 2016; 2017). No, ti redovni programi monitoringa ne obuhvaćaju određivanje vrsta i količina zagađivala prisutnih u riječnoj vodi i sedimentima, a industrijska zona Mala Švarča u Karlovcu nije obuhvaćena trenutnim programom monitoringa.

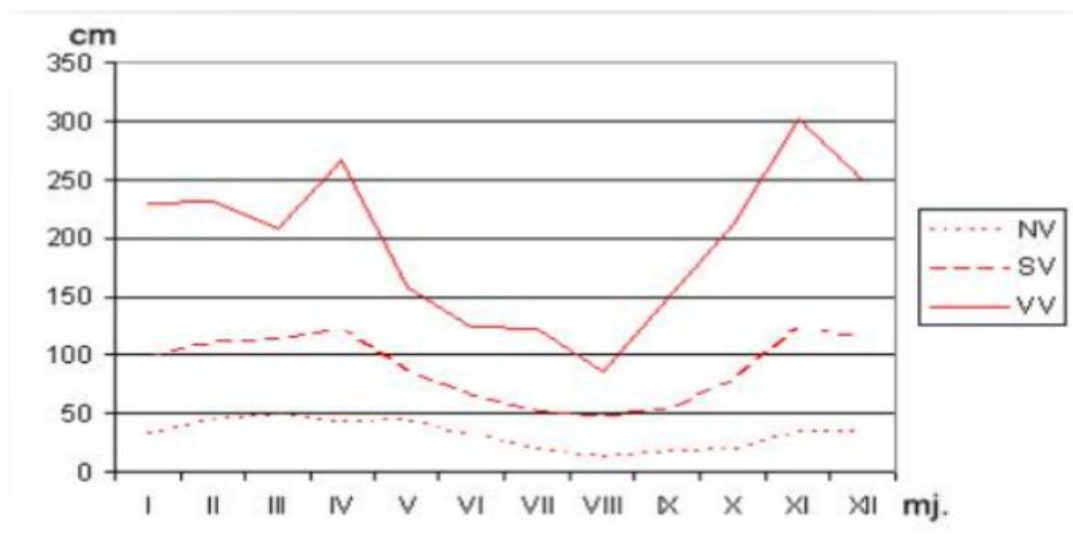
Cilj ovoga diplomskoga rada je odrediti geokemijske značajke vode i sedimenta rijeke Mrežnice na odabranim lokacijama. Uz osnovne fizikalno-kemijske parametre rijeke Mrežnice, provedena je i analiza multielementnog sastava vode i sedimenta, te određena raspodjela veličina čestica u sedimentu na odabranim lokacijama (1. Duga Resa, 2. Varoš, 3. Karlovac, 4. Duga Resa – 2 km nizvodno). Svrha rada je primjenom geokemijskih metoda steći uvid u utjecaj lokalne industrije na značajke vode i sedimenta rijeke Mrežnice.



Porječje rijeke Mrežnice zauzima površinu od oko 1076 km<sup>2</sup>. Ova vrijednost dobivena je ako se promatra površinska razvodnica. Ako se uzme u obzir da u krškom području vode rijeci priteču podzemljem, tj. da postoji i podzemna razvodnica tada porječje Mrežnice ima površinu od oko 1400 km<sup>2</sup>.

Danas je porječje Mrežnice dosta izmijenjeno, a uzrok tome je gradnja brane na rijeci Zagorskoj Mrežnici kod Ogulina 1959. godine. Stvorena je akumulacija u jezeru Sabljaci gdje se voda podzemno preko jezera Bukovnik odvodi u HE Gojak na rijeci Dobri. Zbog toga je smanjen dotok vode u glavni tok Mrežnice što utječe na sedrene barijere (Hršak i sur., 2010).

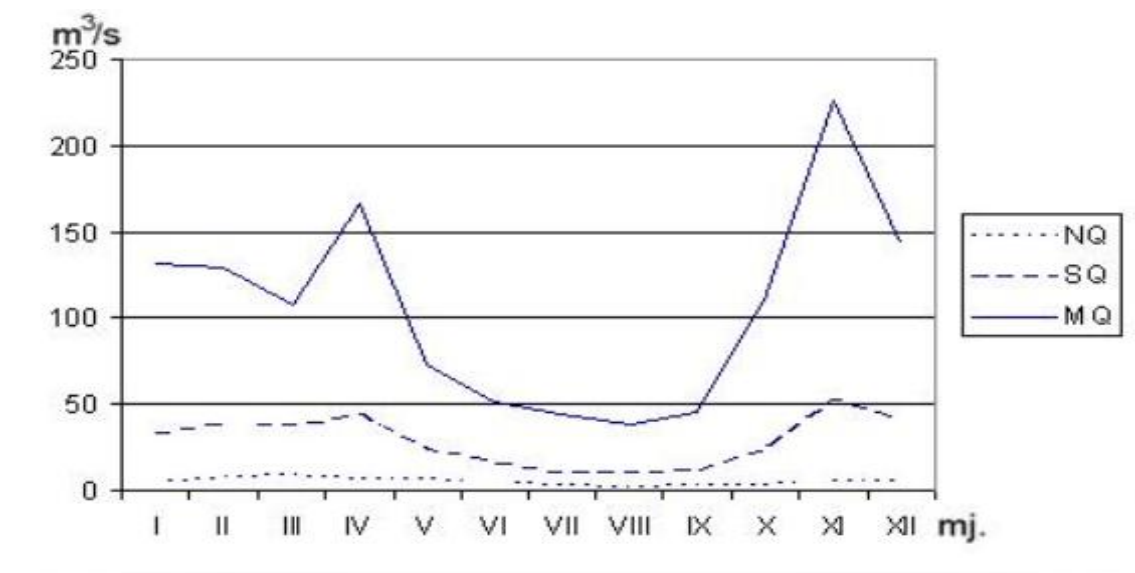
Režim i protok vode rijeke Mrežnice prikazan je prema podacima mjerne postaje Mrzlo Polje, koja se od ušća nalazi udaljena 5,9 km. Režim Mrežnice odgovara godišnjem hodu padalina, s minimumom u kolovozu, a maksimumom u studenom i prosincu. Najniži vodostaj je u ljetnim mjesecima, zbog male količine padalina. Postoje dva maksimuma, u proljeće i u jesen. Maksimum u mjesecu studenom uvjetovan je kišom, a u travnju kišom i sniježnicom. Najniži zabilježeni vodostaj u ovoj mjernoj postaji izmjeren je 15. rujna 1979. godine i iznosio je 2 cm, a maksimalni zabilježeni vodostaj izmjeren je 15. listopada 2015. i iznosio je 470 cm.



Slika 2. Prosjek srednjih mjesečnih najnižih (NV), srednjih (SV) i najviših (VV) vodostaja u razdoblju od 1976. do 1980. godine zabilježenih u mjernoj postaji Mrzlo Polje (Maradin, 2007)

Protoci pokazuju slična obilježja kao i vodostaji. Maksimalan je protok u jesen, najčešće u studenom, a sekundarni je maksimum u proljeće, najčešće u travnju. Prosječan protok Mrežnice

iznosi 34 m<sup>3</sup>/s. Tijekom godine on varira, tako da je u izvorišnom dijelu zabilježena minimum od 5,8 m<sup>3</sup>/s u kolovozu i maksimum od 67,4 m<sup>3</sup>/s u ožujku. U blizini ušća minimum od 13,8 m<sup>3</sup>/s je zabilježen u travnju, a maksimum od 122,4 m<sup>3</sup>/s u rujnu (Maradin, 2007).



Slika 3. Prosjek srednjih mjesečnih najnižih (NQ), srednjih (SQ) i najviših (MQ) protoka u razdoblju od 1976. do 1980. godine zabilježenih u mjernoj postaji Mrzlo Polje (Maradin, 2007)

Kanjon kojim protječe Mrežnica glavnom svojem toka (90 % toka) rezultat je dubinske erozije u geološkoj prošlosti. Ostali, donji dio toka formiran je bočnom erozijom. Uzrok zaustavljanja ili smanjivanja dubinske erozije bilo je, vjerojatno, nastajanje sedrenih barijera u pleistocenskom razdoblju (Hršak i sur., 2010).

## 2.2. Dosadašnja istraživanja rijeke Mrežnice

Mrežnica se već dugo vremena nastoji zaštititi zakonskim regulativama. Već se 1972. godine predlažu prve ozbiljne mjere za zaštitu Mrežnice kao zaštićenog krajolika, a 1985. godine prostorni plan Republike Hrvatske predviđa zaštitu Mrežnice kao parka prirode. Mrežnica je time uključena u Strategiju prostornog uređenja Hrvatske iz 1997. godine i Program prostornog uređenja Republike Hrvatske iz 1998. godine (Srakočić, 2018).

Opsežnija istraživanja porječja Mrežnice započela su u razdoblju između 2007. i 2008. godine kada su provedena prva istraživanja na širem području Mrežnice u svrhu proglašenja mrežničkog kraja Regionalnim parkom, a obuhvaćala su područje gornjeg i srednjeg toka Mrežnice (od izvora do mosta u Belavićima), rijeku Tounjčicu od izvora do ušća u Mrežnicu, pritoke navedenih rijeka, ostale manje vodotoke, šumske brdske komplekse Polojske kose, Perjasičke kose i Krpela, poljoprivrednu površinu, te naselja i prirodnu vegetaciju tog kraja. Strategijom prostornog uređenja Republike Hrvatske i Programom prostornog uređenja Republike Hrvatske (1997.), Strategijom i akcijskim planom zaštite biološke i krajobrazne raznolikosti Republike Hrvatske (N.N. 143/08), te Prostornim planom Karlovačke županije područje Mrežnice je evidentirano za zaštitu temeljem Zakona o zaštiti prirode u kategoriji parka prirode. Državni zavod za zaštitu prirode je, u sklopu svojih djelatnosti propisanih člankom 157. Zakona o zaštiti prirode (N.N. 70/05, 139/08) izradio stručnu podlogu za zaštitu područja porječja rijeke Mrežnice u kategoriji parka prirode ili regionalnog parka.

Također su do sada provedena istraživanja na Mrežnici u donjem toku kod Duge Rese o magnetskim i kemijskim svojstvima sedimenta. Istraživanje je provedeno blizu Duge Rese koja se smatra "prirodnim laboratorijem" za analizu sedimenta nizvodno (Frančišković-Bilinski i sur., 2017). Ovom studijom se proširilo dosadašnje znanje o kemijskim i magnetskim svojstvima sedimenta koji je onečišćen ispuštanjem ugljene troske i pepela iz tekstilne tvornice direktno u rijeku u razdoblju od preko 110 godina (1884. – 1994). Rezultati istraživanja su pokazali kako je magnetska osjetljivost riječnog sedimenta vrlo velika blizu izvora ispuštanja zagađenja i pokazuje trend smanjenja nizvodno, ali još uvijek iznad dopuštene razine nezagađenog sedimenta prije ušća u Koranu. Većina teških metala i drugih elemenata također su pokazivali trend smanjenja u nizvodnom smjeru, slično magnetskoj osjetljivosti (Frančišković-Bilinski i sur., 2017).

Područje Mrežnica-Tounjčica je 7. siječnja 2013. predloženo za SCI (Sites of Community Importance) u sklopu ekološke mreže Natura 2000 pod kodom HR2000593 (Izvor 4., 2021).

### 2.3. Glavni elementi i elementi u tragovima

Elementi u tragovima predstavljaju važnu komponentu svakog prirodnog vodenog sustava i sudjeluju u brojnim biogeokemijskim procesima. S obzirom na porijeklo, elementi u tragovima u

prirodnim vodenim okolišima mogu biti prirodnog ili antropogenog porijekla. Proces trošenja stijena i erozije tala glavni su njihov prirodni izvor u okolišu. Raspon prirodnih koncentracija ovisan je stoga primarno o geološkoj podlozi, a time i karakteristika svakog promatranog sustava. Nažalost, današnji okoliš opterećen je i brojnim izvorima elemenata (nadalje metala) nastalih kao posljedica ljudskog djelovanja. Ukoliko je antropogeni unos nekog metala u sustav veći od prirodnog, dolazi do poremećaja biogeokemijskog ciklusa u kojem sudjeluje, što za posljedicu može imati njegovu prekomjernu akumulaciju u bioti i posredno čovjeku (Fiket, 2014).

Da li će koncentracije metala u nekom vodenom sustavu postati toksične ne ovisi samo o njihovim ukupnim koncentracijama, nego i o kemijskim oblicima (specijama) u kojima su biološki dostupni. Treba napomenuti da su vodeni sustavi daleko osjetljiviji od kopnenih na prisustvo ekotoksičnih metala, zbog većeg broja trofičkih razina u hranidbenom lancu. Procesima bioakumulacije i biomagnifikacije živi organizmi ugrađuju u sebe dovoljne količine metala da u jednom trenutku mogu postati, kao hrana, opasni za čovjeka. Ulaskom u ljudski organizam toksični metali se brzo oslobađaju iz krvi i specifično ugrađuju u vitalne organe, odnosno tkiva gdje onda oštećuju normalne funkcije biološkog sustava (Mlakar & Kwokal, 2007). Stoga je važno utvrditi da li će doći do njihove akumulacije ili čak toksičnog djelovanja u vodenim organizmima.

Tijekom vremena u sedimentima dna može se akumulirati veća količina zagađivala. Sedimenti stoga mogu djelovati i kao dugotrajni izvori štetnih tvari. Opasnost se ogleda u tome što su pojedina zagađivala biološki dostupna velikom broju vodenih organizama te je stoga za praćenje vodenih staništa i resursa neophodno poznavanje fizikalnih, kemijskih i bioloških karakteristika i vode i sedimenta. U površinskim vodama opasne tvari su prisutne u koncentracijama daleko nižima od njihove stvarne toksične vrijednosti. Kako bi postigli pouzdanije standarde za kakvoću voda u obzir se moraju uzeti i kronična toksičnost, ekotoksičnost, ali i kakvoća sedimenta koja je dosad dobivala nedovoljnu pažnju vodenog gospodarstva (Artuković i sur., 2003). Nadalje, iako se sedimenti smatraju odlagalištima metala koji uđu u sustav, brojnim procesima isti mogu biti vraćeni u vodeni stupac, npr. resuspenzijom sedimenta, bioturbacijom ili difuzijom iz sedimenta, utječući na biotu i posredno, čovjeka. Vrlo je važno pratiti stanje zagađenja prirodnih vodenih sustava i po potrebi poduzeti mjere zaštite kako bi se spriječio prekomjerni unos metala u okoliš,

posebice onih toksičnih (Fiket, 2014). Određivanjem koncentracija toksičnih metala i u vodi i u sedimentu možemo dobiti jasniju sliku kolika je opterećenost takvih sustava

#### 2.4. Instrumentalne metode

Kod analize okolišnih uzoraka koriste se mnogobrojne tehnike. Najučestalija tehnika u multielementnoj analizi koja se koristi za obradu uzoraka odnosno kao metoda za određivanje velikoga broja elemenata u kratkom vremenu bez obzira na vrstu matrice je spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS). ICP-MS multielementna tehnika omogućuje veliki analitički raspon, nisku granicu detekcije, veliku propusnost uzoraka, te analize malih volumena uzoraka. U usporedbi sa s AAS tehnikom ova tehnika ima veću brzinu, preciznost i osjetljivost (SC & Baxter, 2019). Najbrža je razvijajuća tehnika za analizu elemenata u tragovima, a koristi se u različitim poljima kao što su biomedicina, ekologija i biogeokemija, itd.

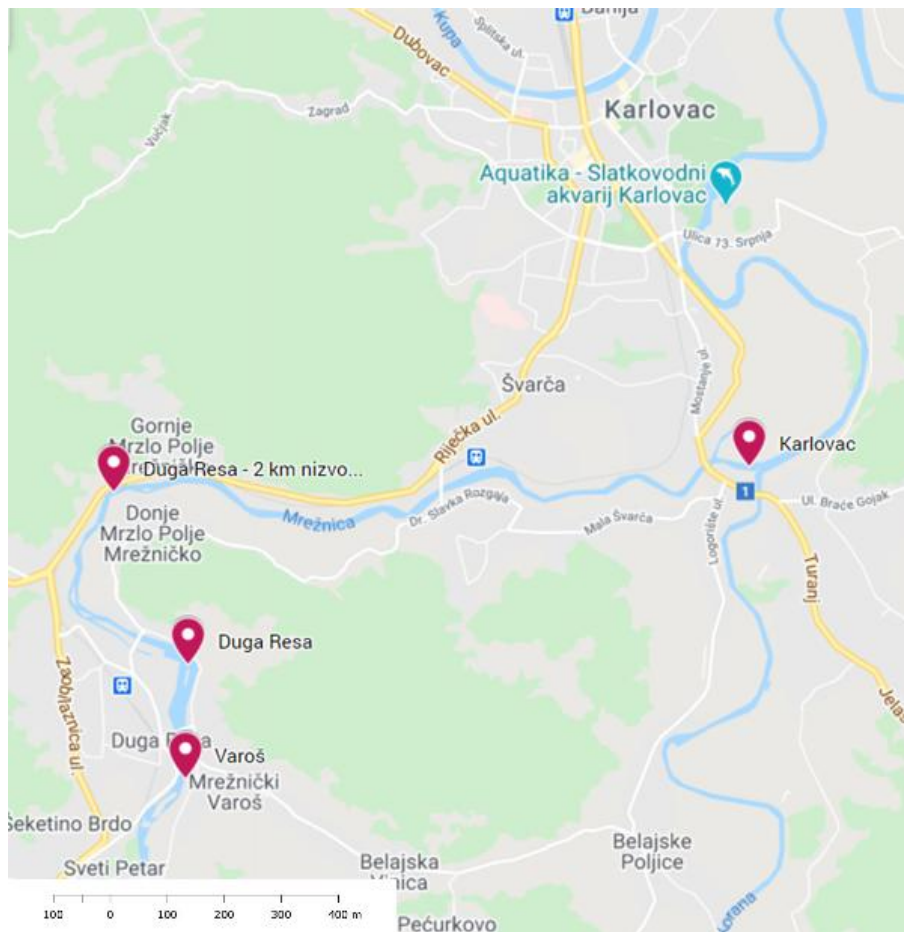
ICP-MS koristi plazmu kao ionizirani plin, koji se sastoji od pozitivno nabijenih iona i slobodnih (nevezanih) elektrona. Uloga plazme (ICP) u ICP-MS je ioniziranje uzorka. Za razliku od takozvanih "mekih" izvora ionizacije koji se koriste u drugim oblicima masene spektrometrije koji analitu daju relativno malo energije, ICP se smatra "tvrdom" tehnikom ionizacije jer u potpunosti atomizira većinu molekula u uzorku. ICP-MS instrumenti koriste argonovu plazmu. Plazma nastaje na kraju niza od tri koncentrične kvarcne cijevi kroz koje struji plin argon. S plinom argona koji teče kroz plazmenik, primjenjuje se visokonaponsko pražnjenje, koje ionizira dio atoma argona koji generiraju ione i elektrone. Na ione i elektrone u plazmeniku utječe elektromagnetsko polje, a oni se ubrzavaju i sudaraju s ostalim atomima argona. Ako ti sudari daju dovoljno energije, dodatni atomi se ioniziraju stvarajući elektrone i ione koji šire kaskadu. Kretanje elektrona i iona u plazmi stvara ogromnu količinu topline, koja može doseći temperaturu i do 10 000 Kelvina (SC & Baxter, 2019).



### 3. Materijali i metode

#### 3.1. Terenski rad

Uzorkovanje je obavljeno tijekom lipnja 2020. godine i tom prilikom uzorkovane su površinske vode te sedimenti rijeke Mrežnice na četiri lokacije prikazane na Slici 4. (1. Duga Resa, DR; 2. Karlovac, KA; 3. Mrežnički Varoš, MV; 4. Duga resa – 2 km nizvodno; DR<sub>N</sub>). Lokaliteti uzorkovanja odabrani su kako bi se što bolje definirali antropogeni učinci u vodi i sedimentu rijeke Mrežnice.



Slika 4. Karta lokacija uzorkovanja sedimenta i vode ( mjerne postaje: Mrežnička Varoš, Duga Resa, Duga Resa - 2km nizvodno i Karlovac)

### 3.2. Sediment i voda

Uzorci sedimenta prikupljeni su lopaticom, pri čemu je uzorkovan površinski sloj sedimenta do dubine od 0-10 cm, te pohranjeni u plastične vrećice. Na istim lokacijama prikupljeni su i uzorci površinske vode. Uzorci su prikupljeni u plastične boce koje su prethodno isprane nekoliko puta vodom s mjesta uzorkovanja.

### 3.3. Fizikalno-kemijski parametri

Prilikom uzorkovanja vode i sedimenta, istovremeno su izmjereni *in situ* fizikalno-kemijski parametri vode (brzina protoka, pH, temperatura i ukupna količina otopljene tvari). Ostali fizikalno-kemijski parametri su određeni u laboratoriju (količina otopljenog kisika ( $\text{mg L}^{-1}$ ), amonij ( $\text{mg N L}^{-1}$ ), ukupni dušik ( $\text{mg N L}^{-1}$ ), ukupni fosfor ( $\text{mg P L}^{-1}$ ), nitriti i nitriti).

### 3.4. Analiza raspodjele veličine čestica

Raspodjela veličine čestica određena je u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemodinamiku nanočestica, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković (IRB) na svježim uzorcima sedimenta. Analizi su podvrgnuti svi prikupljeni uzorci sedimenta ( $n=4$ ) metodom laserske difrakcije na instrumentu LS 13320 (Beckman Coulter, SAD).

### 3.5. Priprema uzoraka za multielementnu analizu

Uzorci površinskih voda su neposredno nakon uzorkovanja filtrirani kroz  $0,45 \mu\text{m}$  membranski (acetatni) filter te zakiseljeni dušičnom kiselinom, 1 % s.p.  $\text{HNO}_3$  (v/v). Prije analize u uzorke je dodano 2% (v/v)  $\text{HNO}_3$  (65%, supra pur, Fluka, Steinheim, Switzerland) i indij (In,  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) kao interni standard.

Za potrebe multielementne analize sedimenta, uzorci su prosijani kroz sito otvora pora 2 mm, osušeni na zraku, usitnjeni u ahatnom tarioniku te skladišteni na sobnoj temperaturi do daljnjih analiza. S obzirom da je udio frakcija  $< 2$  mm varirao među uzorcima, odredili smo i njegove udjele u ukupnom prosijanom sedimentu.

Prije analize, poduzorci sedimenata (0,05 g) su podvrgnuti potpunoj digestiji u mikrovalnoj pećnici (Multiwave ECO, Anton Paar, Graz, Austrija) u postupku koji se sastojao od dva koraka. U prvom koraku poduzorcima je dodano 4 mL dušične kiseline (65% HNO<sub>3</sub> pro analysi, Kemika, Zagreb, Croatia), 1 mL klorovodične kiseline (36,5% HCl pro analysi Kemika, Zagreb, Croatia) i 1 mL fluorovodične kiseline (48% HF pro analysi, Kemika, Zagreb, Croatia), a u drugom koraku 6 mL borne kiseline (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Fluka, Steinheim, Switzerland).

Nakon razgradnje uzorci sedimenata su dalje razrijeđeni 10 puta i dodano im je 2% (v/v) HNO<sub>3</sub> (65%, supra pur, Fluka, Steinheim, Switzerland) i indij (In, 1 µg L<sup>-1</sup>) kao interni standard. Svi uzorci vode i sedimenta su pripremljeni u triplikatu, uz iznimku uzorka vode lokacije u Karlovcu koji je pripremljen u duplikatu.

### 3.6. Multielementna analiza

Primjenom tehnike spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, HR-ICP-MS) određene su ukupne koncentracije elemenata u uzorcima vode i sedimenta. Korišten je HR- ICP-MS instrument Element 2 (Thermo, Bremen, Njemačka), a detalji o instrumentalnim parametrima su navedeni u radu Fiket i sur, (2017).

U svim uzorcima su analizirane ukupne koncentracije 11 elemenata (As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, V, Zn). Kontrola kvalitete mjerenja provedena je istovremenim mjerenjem odgovarajućih certificiranih referentnih materijala.

## 4. Rezultati

### 4.1. Fizikalno-kemijski parametri vode

Izmjerene vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara (temperatura, ukupne otopljene tvari (TDS), pH, otopljeni kisik, amonij, ukupni dušik i fosfor, nitrat, nitriti i protok) nalaze se u Tablici 1.

Fizikalno-kemijski parametri	T	TDS	pH	Otopljeni kisik	Amonij	Ukupni dušik	Ukupni fosfor	Nitriti	Nitrati	Protok
	°C	mg L <sup>-1</sup>		mg L <sup>-1</sup>	mg N L <sup>-1</sup>	mg N L <sup>-1</sup>	mg P L <sup>-1</sup>	mg N L <sup>-1</sup>	mg N L <sup>-1</sup>	cm s <sup>-1</sup>
MV	18,1	163,9	8,20	10,14	0,11	1,50	0,266	0,011	0,01	0,6
DR	17,8	162,1	8,14	9,71	0,09	1,24	0,041	0,008	0,01	3,1
DR <sub>N</sub>	18,8	170,6	8,07	9,36	0,04	1,51	0,093	0,007	0,01	2,5
KA	17,7	158,3	8,05	9,24	0,16	1,75	<0,010	0,015	0,02	-

Tablica 1. Fizikalno-kemijski parametri vode rijeke Mrežnice

Vrijednosti temperature vode na istraživanim lokacijama kretale su se od 17,7 °C do 18,8 °C. Ukupne otopljene tvari na istraživanim lokacijama iznosile su od 158,3 L<sup>-1</sup> do 170,6 mg L<sup>-1</sup>. Za oba navedena parametra najmanja vrijednost je izmjerena na lokaciji Karlovac, a najveća na lokaciji Duga Resa – 2 km nizvodno. Vrijednosti pH vode kretale su se od 8,05 do 8,20. Najmanja vrijednost pH vode je izmjerena na lokaciji Karlovac, a najveća vrijednost na lokaciji Mrežnički Varoš.

Vrijednosti ukupnog otopljenog kisika u vodi na istraživanim lokacijama iznosile su od 9,24 mg L<sup>-1</sup> do 10,14 mg L<sup>-1</sup>. Najmanja vrijednost je izmjerena na istraživanoj lokaciji Karlovac, a najveća na lokaciji Mrežnički Varoš.

Vrijednosti koncentracije amonija u vodi kretale su se od 0,04 mg N L<sup>-1</sup> do 0,16 mg N L<sup>-1</sup>. Najmanja koncentracija amonija je izmjerena na istraživanoj lokaciji Duga Resa – 2 km nizvodno, a najveća na lokaciji Karlovac. Koncentracija dušika u vodi na istraživanim lokacijama kretala se od 1,24 mg N L<sup>-1</sup> do 1,75 mg N L<sup>-1</sup> s najmanjom vrijednosti izmjerenoj na lokaciji Duga Resa, a najvećom na lokaciji Karlovac.

Vrijednosti parametara ukupnog fosfora u vodi na istraživanim lokacijama iznose od  $< 0,010 \text{ mg P L}^{-1}$  do  $0,266 \text{ mg P L}^{-1}$ . Najmanja vrijednost ukupnog fosfora u vodi zabilježena je na lokaciji Karlovac, a najveća vrijednost na lokaciji Mrežnički Varoš. Vrijednosti nitrita u vodi iznose od  $0,007 \text{ mg N L}^{-1}$  do  $0,015 \text{ mg N L}^{-1}$  s najmanjom vrijednosti izmjerenoj na lokaciji Duga Resa – 2 km nizvodno, a najvećom na lokaciji Karlovac. Koncentracije nitrata u vodi su izmjerene u rasponu od  $0,01 \text{ mg N L}^{-1}$  do  $0,02 \text{ mg N L}^{-1}$ .

Protok vode izmjeren je na svim lokacijama, osim na lokaciji Karlovac. Vrijednosti protoka kretale su se od  $0,6 \text{ cm s}^{-1}$  na lokaciji Mrežnički Varoš do  $3,1 \text{ cm s}^{-1}$  na lokaciji Duga Resa.

#### 4.2. Raspodjela veličine čestica sedimenta

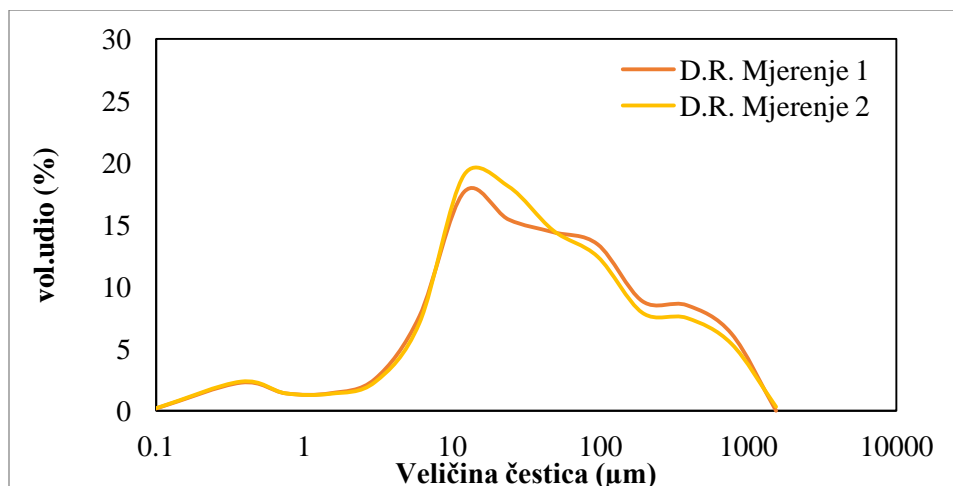
Udio frakcija koji je analiziran je  $> 2 \text{ mm}$ , a udio frakcija koji je  $< 2 \text{ mm}$  kretao se od 7% do 100% (KA 53%, DR 100%, DR<sub>N</sub> 7%, MV 13%).

U nastavku je opisana raspodjela veličine čestica frakcije manje od 2 mm.

##### **Duga Resa**

Granulometrijske karakteristike sedimenta na lokaciji Duga Resa pokazuju da se radi o sedimentu u kojem prevladavaju čestice veličine silta. Granulometrijska krivulja raspodjele veličina čestica u sedimentu prikazane su na Slici 5., a udio svih frakcija i njihove veličine prikazane su u Tablici 2.

Krivulja raspodjele veličine čestica u sedimentu za lokaciju Duga Resa (Slika 5.) pokazuje unimodalnu raspodjelu čestica ukazujući na jedan dominantan izvor materijala. Prosječni volumni udio silta koji se nalazi u sedimentu iznosi 57,0 %, a prosječni volumni udjeli ostalih veličinskih klasa, gline i pijeska iznose redom 7,8% i 35,3%. Prosječna veličina zrna sedimenta na toj lokaciji kreće se u rasponu od  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$  do  $18,4 \text{ }\mu\text{m}$ .



Slika 5. Raspodjela veličine čestica u sedimentu na lokaciji Duga Resa u odnosu na volumni udio

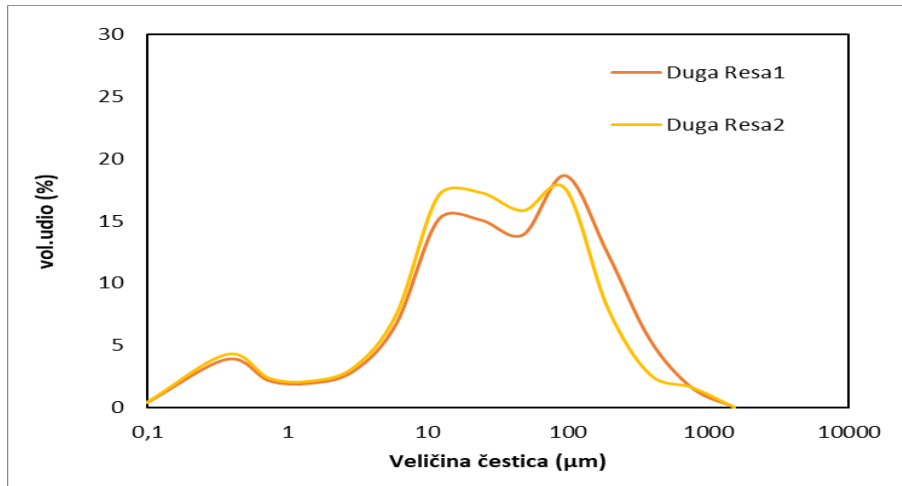
Tablica 2. Rezultati granulometrijske analize sedimenta s lokacije Duga Resa

<b>Duga Resa</b>			
<b>Veličina čestica</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	
<b>&lt;0.1</b>	0,20	0,20	
<b>0.1-0.5</b>	2,28	2,35	
<b>0.5-1</b>	1,41	1,40	
<b>1-2</b>	1,42	1,37	
<b>2-4</b>	2,56	2,31	
<b>4-8</b>	7,64	7,09	
<b>8-16</b>	17,7	19,0	
<b>16-32</b>	15,4	18,1	
<b>32-63</b>	14,4	14,6	
<b>63-125</b>	13,4	12,4	
<b>125-250</b>	8,85	7,91	
<b>250-500</b>	8,52	7,49	
<b>500-1000</b>	6,22	5,41	
<b>&gt;1000</b>	0,01	0,32	<b>Srednja vrijednost</b>
<b>% glina</b>	<b>7,86</b>	<b>7,64</b>	<b>7,75</b>
<b>% silta</b>	<b>55,1</b>	<b>58,8</b>	<b>57,0</b>
<b>% pijeska</b>	<b>37,0</b>	<b>33,6</b>	<b>35,3</b>

### **Duga Resa – 2 km nizvodno**

Granulometrijske karakteristike sedimenta na lokaciji Duga Resa – 2 km nizvodno pokazuju, kao i na lokaciji Duga Resa, da najviše prevladavaju čestice veličine silta. Na Slici 6. je prikazana

granulometrijska krivulja raspodjele veličine čestica u sedimentu na toj lokaciji, a udio svih frakcija koje se nalaze u sedimentu su prikazane u Tablici 3.



Slika 6. Raspodjela veličine čestica u sedimentu na lokaciji Duga Resa - 2 km nizvodno u odnosu na volumni udio

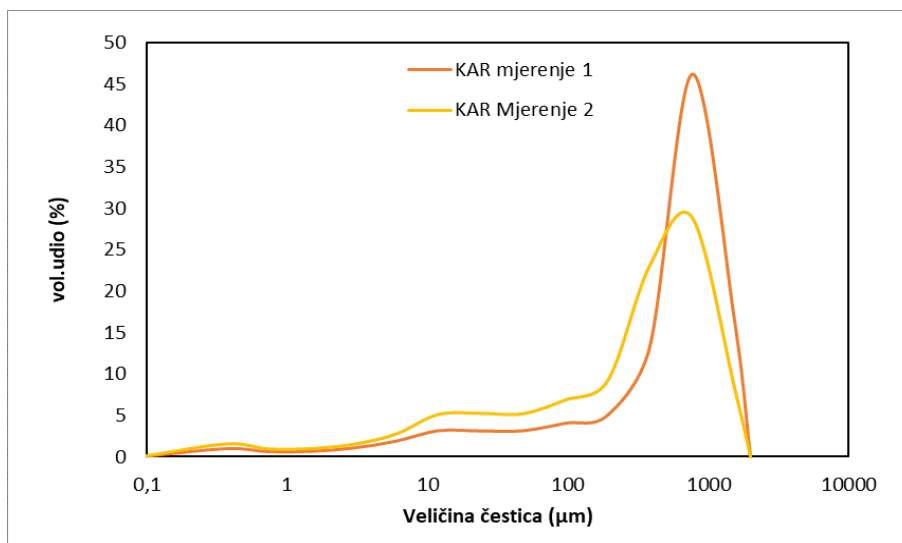
Tablica 3. Rezultati granulometrijske analize sedimenta s lokacije Duga Resa - 2 km nizvodno

<b>Duga Resa – 2 km nizvodno</b>			
<b>Veličina čestica</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	
<0.1	0,35	0,39	
0.1-0.5	3,86	4,27	
0.5-1	2,11	2,33	
1-2	1,94	2,12	
2-4	2,93	3,23	
4-8	6,72	7,49	
8-16	15,1	17,1	
16-32	15,1	17,3	
32-63	13,9	15,9	
63-125	18,7	17,6	
125-250	12,4	8,02	
250-500	5,45	2,66	
500-1000	1,55	1,60	
>1000	0,00	0,00	<b>Srednja vrijednost</b>
% glina	<b>17,6</b>	<b>19,4</b>	<b>18,5</b>
% silta	<b>62,7</b>	<b>67,9</b>	<b>65,3</b>
% pijeska	<b>19,4</b>	<b>12,3</b>	<b>15,8</b>

Krivulja raspodjele (Slika 6.) pokazuje bimodalnu raspodjelu čestica sedimenta što ukazuje na zastupljenost više veličinskih klasa. Prosječni volumni udio silta koji se nalazi u sedimentu iznosi 65,3%, a prosječni volumni udjeli ostalih veličinskih frakcija, gline i pijeska iznose redom 18,5% i 15,8%. Prosječna veličina zrna sedimenta kreće se u rasponu od 1,57  $\mu\text{m}$  do 18,72  $\mu\text{m}$  na lokaciji Duga Resa – 2km nizvodno.

### **Karlovac**

Granulometrijske karakteristike sedimenta na lokaciji Karlovac, u blizini ušća Mrežnice u Koranu, pokazuju da najviše prevladavaju čestice veličine pijeska. Na Slici 7. je prikazana granulometrijska krivulja raspodjele veličine čestica u navedenom sedimentu, a udio svih mjerenih frakcija su prikazane u Tablici 4. Krivulja raspodjele (Slika 7.) prikazuje unimodalnu raspodjelu ukazujući na jedan dominantan izvor materijala. Na lokaciji Karlovac dolazi do odstupanja u rezultatima dvaju mjerenja, ukazujući na heterogenost uzorka.



Slika 7. Raspodjela veličine čestica u sedimentu na lokaciji Karlovac u odnosu na volumni udio

Prosječni volumni udio pijeska koji se nalazi u sedimentu iznosi 80,8 %, a prosječni volumni udjeli ostalih veličinskih frakcija, gline i silta iznose redom 4,3% i 14,9%. Prosječna veličina zrna sedimenta na ovoj lokaciji kreće se u rasponu od 0,11  $\mu\text{m}$  do 37,6  $\mu\text{m}$ .



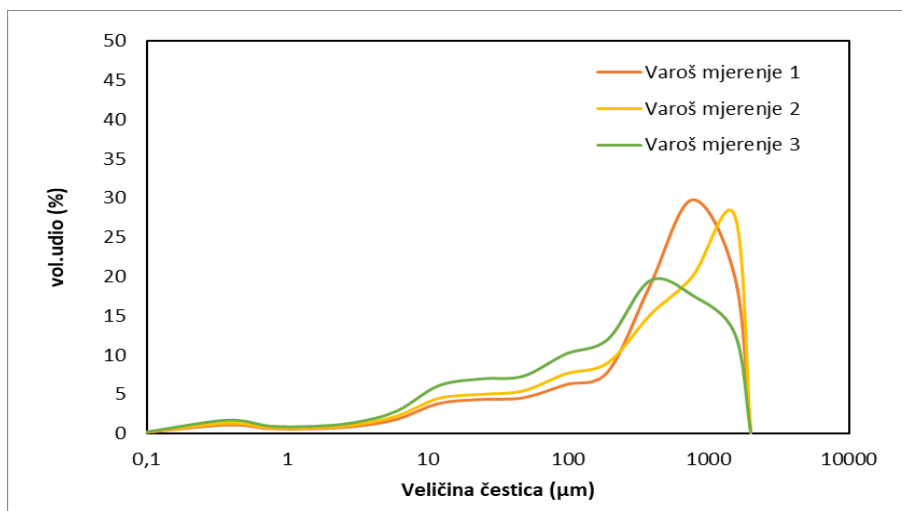
Tablica 4. Rezultati granulometrijske analize sedimenta s lokacije Karlovac

<b>Karlovac</b>		
<b>Veličina čestica</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>
<0.1	0,09	0,14
0.1-0.5	1,00	1,57
0.5-1	0,63	0,95
1-2	0,67	1,00
2-4	1,08	1,53
4-8	1,90	2,76
8-16	3,16	5,13
16-32	3,13	5,26
32-63	3,16	5,21
63-125	4,06	6,88
125-250	5,04	9,17
250-500	13,3	23,1
500-1000	46,2	28,9
>1000	16,5	8,39
		<b>Srednja vrijednost</b>
<b>% glina</b>	<b>3,46</b>	<b>5,19</b>
<b>% silta</b>	<b>11,4</b>	<b>18,4</b>
<b>% pijeska</b>	<b>85,2</b>	<b>76,5</b>

### Mrežnički Varoš

Granulometrijske karakteristike sedimenta na lokaciji Mrežnički Varoš, koja se nalazi prije industrijske zone u Dugoj Resi, pokazuju da najviše prevladavaju čestice veličine pijeska. Granulometrijska krivulja raspodjele veličine čestica u sedimentu prikazana je na Slici 8., a udio svih frakcija prikazan je u Tablici 5.

Krivulja raspodjele veličine čestica u sedimentu s ove lokacije (Slika 8.) prikazuje unimodalnu raspodjelu čestica sedimenta ukazujući na jedan dominantan izvor materijala. Na lokaciji Mrežnički Varoš također dolazi do odstupanja u rezultatima triju mjerenja, ukazujući na heterogenost uzorka sedimenta. Prosječni volumni udio pijeska u sedimentu iznosi 78,0 %, a prosječni volumni udjeli ostalih veličinskih frakcija, gline i silta iznose redom 3,9% i 18,1%. Prosječna veličina zrna sedimenta na ovoj lokaciji kreće se u rasponu od 0,12  $\mu\text{m}$  do 22,5  $\mu\text{m}$ .



Slika 8. Raspodjela veličine čestica u sedimentu na lokaciji Mrežnički Varoš u odnosu na volumni udio

Tablica 5. Granulometrijska analiza čestica sedimenta na lokaciji Mrežnički Varoš

<b>Mrežnički Varoš</b>				
<b>Veličina čestica</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	
<b>&lt;0.1</b>	0,09	0,11	0,15	
<b>0.1-0.5</b>	1,04	1,25	1,65	
<b>0.5-1</b>	0,57	0,69	0,90	
<b>1-2</b>	0,54	0,66	0,85	
<b>2-4</b>	0,85	1,05	1,34	
<b>4-8</b>	1,74	2,16	2,79	
<b>8-16</b>	3,77	4,43	6,07	
<b>16-32</b>	4,29	4,94	6,93	
<b>32-63</b>	4,50	5,38	7,29	
<b>63-125</b>	6,17	7,56	10,1	
<b>125-250</b>	7,82	8,97	12,0	
<b>250-500</b>	18,9	15,1	19,5	
<b>500-1000</b>	29,8	20,0	17,6	
<b>&gt;1000</b>	20,0	27,7	12,7	<b>Srednja vrijednost</b>
<b>% glina</b>	<b>3,09</b>	<b>3,77</b>	<b>4,90</b>	<b>3,9</b>
<b>% silta</b>	<b>14,3</b>	<b>16,9</b>	<b>23,1</b>	<b>18,1</b>
<b>% pijeska</b>	<b>82,6</b>	<b>79,3</b>	<b>72,0</b>	<b>78,0</b>

### 4.3. Geokemijski sastav vode

U vodi su izmjerene koncentracije 11 elemenata (As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, V, Zn). U Tablicama 6 - 9 prikazani su dobiveni rezultati analiza te osnovni deskriptivni statistički parametri ( $\bar{x}$  - aritmetička sredina, STD - standardna devijacija i RSD - relativna standardna devijacija).

Prosječne koncentracije otopljenih elemenata u vodi na istraživanim lokacijama kreću se od ispod granica detekcije (za Bi, Pb i Zn) do 0,442  $\mu\text{g/L}$  (za V). Po zastupljenosti u vodi elemente možemo poredati kako slijedi: V > As > Cr, Cu, Se (Zn) > Ni, Co (Pb) > Cd (Bi).

Iako se koncentracije pojedinih elemenata ne razlikuju značajno između lokacija, ipak postoje neke razlike. Najmanja prosječna koncentracija za V (0,384  $\mu\text{g/L}$ ) izmjerena je na lokaciji Duga Resa, a najveća (0,442  $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Karlovac. Slično kao za V, najmanja prosječna koncentracija za Ni (0,042  $\mu\text{g/L}$ ) izmjerena je na lokaciji Duga Resa, a najveća (0,137  $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Karlovac. Za Cu i Se, najmanja prosječna koncentracija (0,067  $\mu\text{g/L}$  za Cu i 0,099  $\mu\text{g/L}$  za Se) izmjerena je na lokaciji Duga Resa – 2 km nizvodno, a najveća (0,143  $\mu\text{g/L}$  za Cu i 0,135  $\mu\text{g/L}$  za Se) na lokaciji Karlovac. Za As i Co, najmanja prosječna koncentracija (0,213  $\mu\text{g/L}$  za As i 0,035  $\mu\text{g/L}$  za Co) izmjerena je na lokaciji Duga Resa, a najveća (0,255  $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Karlovac. Za Cr, najmanja prosječna koncentracija (0,133  $\mu\text{g/L}$ ) izmjerena je na lokaciji Duga Resa, a najveća (0,168  $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Mrežnički Varoš.

Tablica 6. Koncentracije otopljenih metala u vodi (izražene u  $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Duga Resa

	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
<b>DR-1</b>	0,198	<0,001	0,005	0,030	0,129	0,226	0,054	<0,01	0,132	0,380	<0,1
<b>DR-2</b>	0,212	<0,001	0,004	0,030	0,124	0,044	0,033	<0,01	0,098	0,360	<0,1
<b>DR-3</b>	0,243	0,001	0,006	0,033	0,145	0,136	0,039	<0,01	0,144	0,412	<0,1
<b><math>\bar{x}</math></b>	<b>0,218</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>0,005</b>	<b>0,031</b>	<b>0,133</b>	<b>0,135</b>	<b>0,042</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>0,125</b>	<b>0,384</b>	<b>&lt;0,1</b>
<b>STD</b>	0,023	-	0,001	0,002	0,011	0,091	0,011	-	0,024	0,026	-
<b>RSD (%)</b>	10,6	-	20,0	5,6	8,3	67,2	25,8	-	19,1	6,8	-

$\bar{x}$  – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija (%)

Tablica 7. Koncentracije otopljenih metala u vodi (izražene u  $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Duga Resa - 2 km nizvodno

	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
<b>DR<sub>N</sub>-1</b>	0,204	<0,001	0,006	0,022	0,141	0,095	0,063	<0,01	0,104	0,427	0,157
<b>DR<sub>N</sub>-2</b>	0,233	<0,001	0,005	0,023	0,150	0,184	0,061	<0,01	0,120	0,430	<0,1
<b>DR<sub>N</sub>-3</b>	0,202	<0,001	0,004	0,022	0,138	0,110	0,055	0,051	0,111	0,422	<0,1
<b><math>\bar{x}</math></b>	<b>0,213</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>0,005</b>	<b>0,022</b>	<b>0,143</b>	<b>0,130</b>	<b>0,060</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>0,112</b>	<b>0,426</b>	<b>&lt;0,1</b>
<b>STD</b>	0,017	-	0,001	0,001	0,006	0,048	0,004	-	0,008	0,004	-
<b>RSD (%)</b>	8,1	-	20,0	2,6	4,4	36,7	7,0	-	7,2	0,9	-

$\bar{x}$  – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija (%)

Tablica 8. Koncentracije otopljenih metala u vodi (izražene u  $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Mrežnički Varoš

	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
<b>MV-1</b>	0,235	<0,001	0,006	0,029	0,168	0,053	0,051	<0,01	0,110	0,392	<0,1
<b>MV-2</b>	0,269	<0,001	0,005	0,027	0,174	-	0,052	<0,01	0,086	0,384	0,106
<b>MV-3</b>	0,248	<0,001	-	0,029	0,162	0,080	0,047	<0,01	0,102	0,380	<0,1
<b><math>\bar{x}</math></b>	<b>0,251</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>0,006</b>	<b>0,028</b>	<b>0,168</b>	<b>0,067</b>	<b>0,050</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>0,099</b>	<b>0,385</b>	<b>&lt;0,1</b>
<b>STD</b>	0,017	-	0,001	0,001	0,006	0,019	0,003	-	0,012	0,006	-
<b>RSD (%)</b>	6,8	-	12,9	4,1	3,6	28,7	5,3	-	12,3	1,6	-

$\bar{x}$  – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija (%)

Tablica 9. Koncentracije otopljenih metala u vodi (izražene u  $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Karlovac

	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
<b>KA-1</b>	0,187	0,005	0,005	0,033	0,156	0,115	0,189	<0,01	0,093	0,410	0,316
<b>KA-2</b>	0,322	0,001	0,009	0,036	0,138	0,171	0,085	0,014	0,176	0,474	<0,1
<b><math>\bar{x}</math></b>	<b>0,255</b>	<b>0,003</b>	<b>0,007</b>	<b>0,035</b>	<b>0,147</b>	<b>0,143</b>	<b>0,137</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>0,135</b>	<b>0,442</b>	<b>&lt;0,1</b>
<b>STD</b>	0,095	0,003	0,003	0,002	0,013	0,040	0,074	-	0,059	0,045	-
<b>RSD (%)</b>	37,5	94,3	40,4	6,1	8,7	27,7	53,7	-	43,6	10,2	-

$\bar{x}$  – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija (%)

#### 4.4. Geokemijski sastav sedimenta

U sedimentima su izmjerene koncentracije 11 elemenata (As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, V, Zn). U Tablici 10 - 13 prikazani su dobiveni rezultati analiza. Osnovni deskriptivni statistički parametri ( $\bar{x}$  - aritmetička sredina, STD - standardna devijacija i RSD - relativna standardna devijacija).

Tablica 10. Izmjerene koncentracije metala u sedimentu na lokaciji Duga Resa (DR)

	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
<b>DR-1</b>	4,11	0,156	0,525	5,86	38,4	15,2	27,6	21,3	0,94	48,4	62,1
<b>DR-2</b>	4,13	0,148	0,488	5,86	36,6	16,5	27,0	21,2	1,26	46,7	69,4
<b>DR-3</b>	4,67	0,153	0,463	5,75	37,2	16,1	27,5	21,7	0,78	47,5	47,4
$\bar{x}$	<b>4,30</b>	<b>0,15</b>	<b>0,49</b>	<b>5,83</b>	<b>37,4</b>	<b>15,9</b>	<b>27,4</b>	<b>21,4</b>	<b>1,00</b>	<b>47,5</b>	<b>59,6</b>
<b>STD</b>	0,32	0,00	0,03	0,06	0,93	0,65	0,29	0,29	0,25	0,82	11,2
<b>RSD (%)</b>	7,44	2,67	6,26	1,10	2,49	4,11	1,06	1,36	24,73	1,73	18,8

$\bar{x}$  – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija (%)

Tablica 11. Izmjerene koncentracije metala u sedimentu na lokaciji Duga Resa - 2 km nizvodno(DR<sub>N</sub>)

	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
<b>DR<sub>N</sub>-1</b>	4,10	0,046	0,441	11,3	80,5	137	61,0	31,4	4,71	70,1	90,2
<b>DR<sub>N</sub>-2</b>	4,23	0,049	0,498	13,3	99,1	347	66,5	32,2	0,96	101	97,6
<b>DR<sub>N</sub>-3</b>	5,03	0,042	0,417	13,5	85,8	40,6	78,8	28,9	1,58	86,5	98,9
$\bar{x}$	<b>4,46</b>	<b>0,05</b>	<b>0,45</b>	<b>12,7</b>	<b>88,5</b>	<b>174,9</b>	<b>68,8</b>	<b>30,9</b>	<b>2,42</b>	<b>85,9</b>	<b>95,6</b>
<b>STD</b>	0,51	0,00	0,04	1,18	9,57	156,7	9,10	1,70	2,01	15,52	4,70
<b>RSD (%)</b>	11,33	8,05	9,22	9,31	10,82	89,6	13,2	5,51	83,15	18,07	4,92

$\bar{x}$  – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija (%)

Tablica 12. Izmjerene koncentracije metala u sedimentu na lokaciji Mrežnički Varoš (MV)

	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
<b>MV-1</b>	5,01	0,046	0,769	3,91	12,4	6,69	9,2	18,0	0,25	18,6	61,7
<b>MV-2</b>	4,36	0,041	0,626	3,48	10,6	5,72	8,6	16,2	-	16,2	37,1
<b>MV-3</b>	5,07	0,045	0,735	3,65	11,3	9,07	10,3	18,8	-	17,1	39,2
<b><math>\bar{x}</math></b>	<b>4,81</b>	<b>0,04</b>	<b>0,71</b>	<b>3,68</b>	<b>11,4</b>	<b>7,16</b>	<b>9,34</b>	<b>17,7</b>	<b>0,08</b>	<b>17,3</b>	<b>46,0</b>
<b>STD</b>	0,40	0,00	0,07	0,22	0,90	1,73	0,86	1,31	0,14	1,22	13,7
<b>RSD (%)</b>	8,25	5,99	10,48	5,87	7,85	24,1	9,22	7,40	173,21	7,08	29,7

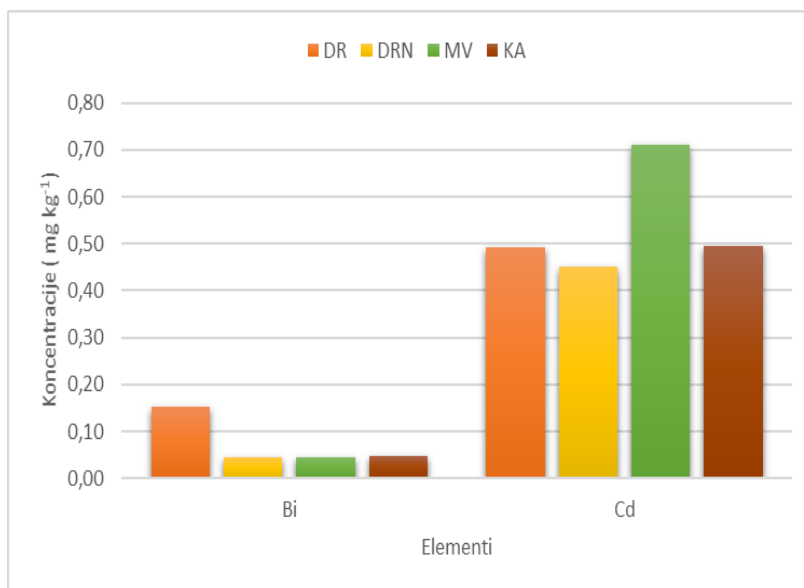
$\bar{x}$  – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija (%)

Tablica 13. Izmjerene koncentracije metala u sedimentu na lokaciji Karlovac (KA)

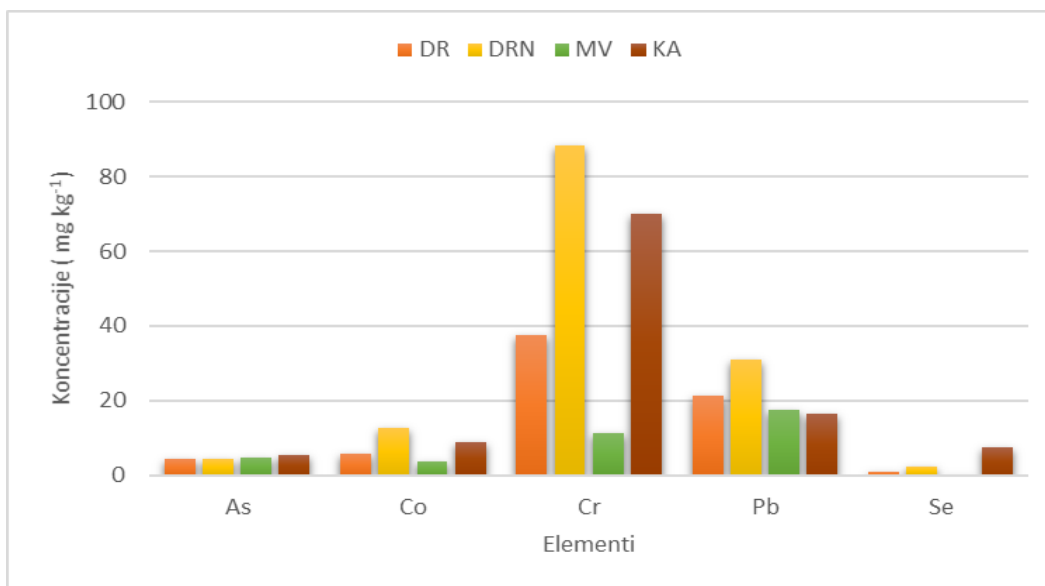
	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
<b>KA-1</b>	5,78	0,044	0,491	8,51	65,2	20,1	49,2	16,2	0,86	85,8	35,7
<b>KA-2</b>	5,25	0,051	0,499	9,49	75,0	22,7	60,7	16,9	14,1	95,9	45,8
<b>KA-3</b>	4,73	0,045	0,458	8,01	56,7	18,8	43,0	12,8	1,41	70,5	38,9
<b><math>\bar{x}</math></b>	<b>5,25</b>	<b>0,047</b>	<b>0,483</b>	<b>8,67</b>	<b>65,6</b>	<b>20,6</b>	<b>50,9</b>	<b>15,3</b>	<b>5,45</b>	<b>84,1</b>	<b>40,1</b>
<b>STD</b>	0,52	0,004	0,022	0,75	9,18	1,99	8,93	2,22	7,49	12,8	5,16
<b>RSD (%)</b>	9,99	7,745	4,52	8,69	14	9,67	17,5	14,5	137,3	15,3	12,8

$\bar{x}$  – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija (%)

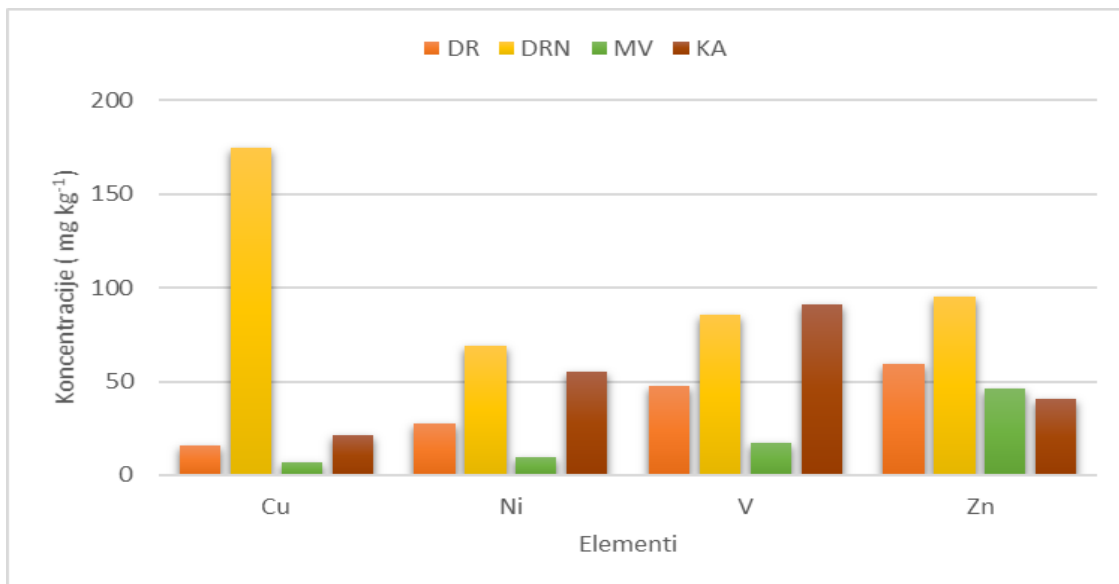
Najniže koncentracije za većinu elemenata zabilježene su na lokaciji Mrežnički Varoš, uz iznimku Cd ( $0,71 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Slika 9). Na ostalim lokacijama uočene su najviše vrijednosti za pojedine elemente ili grupe elemenata. Tako su u sedimentu na lokaciji Duga Resa zabilježene najviše koncentracije Bi ( $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Slika 9), dok su na lokacija Duga Resa (2 km nizvodno) zabilježene najviše koncentracije Co ( $12,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cr ( $88,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cu ( $175 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Ni ( $68,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Pb ( $30,9 \text{ g kg}^{-1}$ ), V ( $85,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ), i Zn ( $95,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Slika 10 i 11). U sedimentu na lokaciji Karlovac zabilježene su najviše koncentracije As ( $5,25 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Se ( $5,45 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Slika 10).



Slika 9. Prosječne vrijednosti koncentracije elemenata na svim lokacijama (Bi, Cd)



Slika 10. Prosječne vrijednosti koncentracije elemenata na svim lokacijama (As, Co, Cr, Pb, Se)



Slika 11. Prosječne vrijednosti koncentracija elementa na svim lokacijama (Cu, Ni, V, Zn)



## 5. Rasprava

U prethodnom poglavlju navedeni su rezultati terenskih i laboratorijskih istraživanja vode i sedimenta na području rijeke Mrežnice. U ovom poglavlju raspravit će se o prirodnim i antropogenim faktorima utjecaja na geokemijske procese rijeke Mrežnice.

### 5.1. Fizikalno-kemijske značajke vode

#### **Temperatura vode**

Jedan od najvažnijih abiotičkih čimbenika u akvatičkim ekosustavima je temperatura. Zbog povezanosti s ostalim parametrima poput koncentracije otopljenog kisika, ona indirektno utječe i na disanje, metabolizam i ponašanje živih organizama.

Izmjerene vrijednosti temperature koje možemo vidjeti u Tablici 1 ne ukazuju na odstupanje od prosječnih vrijednosti za to doba godine na istraživanom području, a prosječna srednja temperatura vode iznosi 15 °C za razdoblje od 1948. do 2019. godine. Odstupanje između izmjerenih temperatura su unutar jednog stupnja celzijusa. Temperatura na prvoj istraživanoj lokaciji MV je nešto više u odnosu na istraživane lokacije DR i KA. Razlog tome je najvjerojatnije položaj samih lokacija uzorkovanja; na lokaciji Mrežnički Varoš rijeka Mrežnica ima mirniji tok, šire korito zbog čega je voda podložnija zagrijavanju insolacijom. Na lokaciji DR voda, nakon mini hidroelektrane Pamučna industrija Duga Resa, ulazi u uže korito i ubrzava te je očekivano da temperatura vode bude niža. Na sljedećoj istraživanoj lokaciji DR N , korito Mrežnice je ponovo šire, te je veća mogućnost zagrijavanja insolacijom. U ovoj istraživanoj lokaciji izmjeren je temperaturni maksimum u odnosu na ostale lokacije. Vrijednost temperature na istraživanoj lokaciji KA pokazuje najnižu vrijednost u odnosu na ostale tri istraživane lokacije. Korito rijeke na ovoj lokaciji je široko, ali zbog prisutnosti većeg grada moguće je da komunalne vode zajedno s industrijom snižavaju temperaturu vode.

#### **Ukupne otopljene tvari (TDS)**

Vrijednosti ukupno otopljenih tvari u vodi ovise o količini otopljenih iona u vodi, odnosno otopljenih anorganskih soli. Glavninu soli čine kationi  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  te anioni karbonata, hidrogenkarbonata, klorida, sulfata i nitrata. Vrijednosti ukupno otopljenih tvari (TDS) na svim istraživanim lokacijama MV, DR, DR<sub>N</sub> i KA su u skladu s vrstama voda prema kategorijama

prikazanim u Tablici 14. Prema Tablici 1 najviše ukupno otopljenih tvari nalazimo na istraživanoj lokaciji DR<sub>N</sub> (171 mg L<sup>-1</sup>), najvjerojatnije zbog prisutnosti ispuštanja otpadnih voda iz tvornice akrilnih kada.

Tablica 14. Vrste vode po parametru ukupno otopljenih tvari (TDS)

Ukusnost vode	Ukupne otopljene tvari ili TDS (mg L <sup>-1</sup> )
Odlična	< 300
Dobra	300 – 600
Dovoljna	600 – 900
Loša	900 – 1200
Neprihvatljiva	> 1200

### **pH vode**

Većina kopnenih voda dijeli na dva osnovna tipa: vode s neutralno-alkaličnom reakcijom i vode s kiselom reakcijom. Neutralno-alkalične vode su one u kojima je pH vrijednost rijetko ispod 6, a u nizu slučajeva zna biti iznad 10, dok su vode s kiselom reakcijom one s pH nižim od 5 (Piria i Tomljanović, (2006), Redžović i Grgić, (2016)). Prema navedenoj podjeli, vode rijeke Mrežnice pripadaju neutralno-alkaličnim vodama. Na svim postajama pH vrijednosti kreću se oko 8 (Tablica 1), što je tipično za krške rijeke bogate karbonatnim ionima. Razlika između lokacija MV i KA je neznatna, ali ipak možemo primijetiti da na lokaciji KA imamo niže vrijednosti pH što možemo pripisati značaju većeg naseljenog mjesta i ispuštanja komunalnih voda. Prema Uredbi o standardu kakvoće vode (NN 89/2010) zabilježeni pad pH vrijednosti ne dovodi do pogoršanja ekološkog stanja vode.

### **Otopljeni kisik**

Kisik u vodu ulazi iz atmosfere, a nastaje i procesom fotosinteze iz vodenih algi i viših biljaka. Pri normalnim uvjetima u vodi se nalazi 25x manje kisika nego u atmosferi. Topljivost kisika u vodi vezana je uz temperaturu. Više kisika će se otopiti u hladnoj vodi nego u toploj. Zasićenost

kisika ispod 80% ukazuje nam na povećanu potrošnju kisika. Bez dovoljne kisika život u vodi nije moguć za većinu biljnih i životinjskih vrsta, a najviše se troši razgradnjom organske tvari koja se nalazi u vodi djelovanjem prirodnih ali i antropogenih procesa. Količina otopljenog kisika ispod 3 mg L<sup>-1</sup> je opasna za većinu vodenih organizama.

Na svim istraživanim lokacijama vrijednosti količine otopljenog kisika su u skladu s temperaturom na tim lokacijama, osim na lokaciji MV gdje je količina otopljenog kisika veća (10,1 mg L<sup>-1</sup>). Pri standardnim uvjetima, tlaku i temperaturi (NIST, 2021), na lokaciji MV količina otopljenog kisika je povišena za 0,65 mg L<sup>-1</sup> u odnosu na standardne uvjete.

### **Hranjive tvari**

Povećani unos hranjivih tvari može dovesti do eutrofikacije, a time i pogoršanja kakvoće vode. Dušik je najčešći limitirajući faktor za rast biljne komponente u vodi. Nitrati su povoljni za rast algi i drugih vodenih biljaka. Prirodni izvori povećanja koncentracije nitrata u vodi su kiša, snijeg, magla ili raspad organske tvari u tlu i sedimentu. Primjenom umjetnih gnojiva u poljoprivredi, povećava se i koncentracija dušika u tlu i vodi (GLOBE, 2003). Izvori fosfora u vodama mogu biti prirodnog i antropogenog porijekla, a uglavnom su posljedica onečišćenja komunalnim otpadnim vodama (Redžović i Grgić, 2016). Amonij u vodi najviše ovisi o pH vrijednosti i temperaturi. Povećanjem ovih parametara povećavaju se i koncentracije amonija u vodi.

Tablica 15. Dopuštene granične vrijednosti pokazatelja iz Uredba o klasifikaciji voda (NN 77/1998)

Skupine pokazatelja	Pokazatelji Mjerne jedinice	I vrsta	II vrsta	III vrsta	IV vrsta	V vrsta
<b>Fizikalno-kemijski</b>	pH	8,5-6,5	6,5-6,0 8,5-9,0	6,3-6,0 9,0-9,3	6,0-5,3 9,3-9,5	<5,3 >9,5
<b>Režim kisika</b>	Otopljeni kisik mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	>7	7-6	6-4	4-3	<3
<b>Hranjive tvari</b>	Amonij mg N L <sup>-1</sup>	<0,10	0,10-0,25	0,25-0,60	0,60-1,50	>1,50
	Nitriti mg N L <sup>-1</sup>	<0,01	0,01-0,03	0,03-0,10	0,10-0,20	>0,20
	Nitrati mg N L <sup>-1</sup>	<0,5	0,5-1,5	1,5-4,0	4,0-10,0	>10,0
	Ukupni dušik mg N L <sup>-1</sup>	<1,0	1,0-3,0	3,0-10,0	10,0-20,0	>20,0
	Ukupni fosfor mg P L <sup>-1</sup>	<0,10	0,10-0,25	0,25-0,60	0,60-1,5	>1,5

Prema Tablici 1, vrijednosti amonija u vodi na lokacijama DR i DR<sub>N</sub> spadaju u I vrstu prema Tablici 15 graničnih vrijednosti pokazatelja prema Uredbi o klasifikaciji voda, a istraživane lokacije MV i KA pripadaju II vrsti graničnih pokazatelja.

Vrijednosti ukupnog dušika (Tablica 1), vode na sve četiri lokacije pripadaju u II vrstu prema Uredbi o klasifikaciji voda (Tablica 15). Vrijednosti za lokacije MV, DR<sub>N</sub> i KA pokazuju veće koncentracije dušika u vodi što najvjerojatnije odražava utjecaj lokalne poljoprivrede u MV i ispuštanja gnojiva u vodu. Na istraživanim lokacijama DR<sub>N</sub> i KA navedeno je odraz ispuštanja komunalnih voda u rijeku.

Vrijednosti ukupnog fosfora (Tablica 1) na trima istraživanim lokacijama, DR, DR<sub>N</sub> i KA pokazuje vrijednosti <0,10 mg P L<sup>-1</sup> i prema Uredbi o klasifikaciji voda pripadaju I vrsti. Vrijednosti koncentracija ukupnog fosfora na istraživanoj lokaciji MV više su i potvrđuju utjecaj lokalne poljoprivrede i komunalnih voda. Prema Uredbi o klasifikaciji voda graničnih pokazatelja voda s ove lokacije pripada II vrsti.

Vrijednosti koncentracija za nitrite i nitrata ( Tablica 1) na svim istraživanim lokacijama, prema Uredbi o klasifikaciji voda, pripadaju u I vrstu. Vrijednosti nitrita i nitrata su optimalne, nema velikih odstupanja u koncentracijama između istraživanih lokacija te su pokazatelji dobrih uvjeta za rast algi i drugih biljaka.

### **Protok**

Brzina protoka na istraživanim lokacijama (osim KA) varira u ovisnosti o širini i profilu korita. Na lokaciji MV na kojoj je korito široko i voda stajaća pokazuje najmanju brzinu. Na lokaciji DR, nakon mini hidroelektrane, korito se sužava te tok pokazuje najveću brzinu. Na samom ušću Mrežnice u Koranu na lokaciji KA, brzina protoka unatoč širem koritu i stajaćoj vodi je znatno viša u odnosu na MV.

## 5.2. Granulometrijske značajke riječnog sedimenta

Riječni sastav sedimenta klasificiramo u 2 tipa: krupnozrnati i sitnozrnati. Mrežnica je predstavnik rijeka u kršu, a za njih je karakteristično da cijelim svojim tokom prolaze kroz

karbonate, tako da nose izuzetno male količinu čestičnog materijala. Do povećanja udjela krupnijih frakcija dolazi tek na ušću jer rijeka ulazi u mirniji tok (Juračić i Crmarić, 2003). S obzirom na visok udio frakcije  $> 2$  mm za lokacije DR<sub>N</sub> (93%), MV (87%) i KA (47%), u vidu ljušturica i valutica istraživani sediment možemo opisati kao krupnozrnati. Jedino na lokaciji DR u sedimentu nije bilo čestica većih od 2 mm te prevladava frakcija silta i možemo govoriti o sitnozrnatom sedimentu. U nastavku slijedi rasprava raspodjele veličine čestica  $< 2$  mm.

Iz dobivenih rezultata (Tablice 2-5) je vidljivo da na dvije istraživane lokacije DR i DR<sub>N</sub> prevladava frakcija silta (55 - 68%), dok na preostale dvije lokacije MV i KA prevladava frakcija pijeska (72 - 85%).

U uzorku na lokaciji MV prevladava frakcija pijeska, a uz frakciju pijeska vidimo da je prisutna i frakcija silta (18%), dok je udio frakcije gline (4%) neznatan. Razlog tome je što Mrežnica na lokaciji MV ima sporiji protok vode, šire korito i lakše dolazi do nakupljanja krupnozrnatih frakcija.

U sedimentu na lokaciji DR prevladava frakcija silta (57%), dok je zastupljenost pijeska (35%) i gline (7,7%) manja. Mrežnica na lokaciji DR, nakon mini hidroelektrane Pamučna industrija, ima brži protok i uže korito što uvjetuje nižu zastupljenost krupnozrnate frakcije.

Iako i na lokaciji DR<sub>N</sub> prevladava frakcija silta (65%), udio glina (18,5%) je veći nego na lokaciji DR. Najveći udio glina u odnosu na sve istraživane lokacije je moguć zbog trošenja eocenskih lapora te nanošenja mulja u donjem toku rijeke (Felja i sur, 2015) (Jergović, 2019).

U sedimentu na lokaciji KA prevladava pijesak (81%). Udio sitnozrnatih frakcija silta (14,9%) i gline (4,3%) je neznatan. Iako za ovu lokaciju nedostaju vrijednosti protoka, dobiveni rezultati ukazuju na njegovo povećanje na ovoj lokaciji što se odražava u visokom udjelu pijeska.

### 5.3. Geokemijske značajke vode

Razine metala u tragovima u vodenom okolišu ovise o pritocima, podzemnom dotoku vode, dotoku industrijskih otpadnih voda, otpadnih voda iz domaćinstva te urbanih otpadnih voda. Također, ovise o vrsti stijena i tla uz rijeku (Omanović i sur, 2007) (Redžović i Grgić, 2016). Zbog specifičnih karakteristika krškog područja (geomorfologija, hidrologija), izvor zagađenja

može svoj utjecaj ispoljiti tek kilometrima dalje putem podzemnih tokova (Cukrov, 2008). Nakon što su uneseni u vodeni okoliš, metali u tragovima mogu biti prisutni u otopljenom ili partikularnom obliku te se akumulirati u sedimentu ili biti uneseni u vodene organizme. Iako sediment djeluje kao mjesto akumulacije metala u tragovima, razni biogeokemijski procesi mogu dovesti do njihove remobilizacije u vodeni stupac te tako značajno povisiti njihovu koncentraciju do toksične razine za vodene organizme (Fichet i sur, 1998).

Raspon prirodnih koncentracija metala u tragovima u rijekama obično se kreće od nekoliko mikrograma do manje od 1 nanograma po litri (Cukrov, 2008). U krškim rijekama u Hrvatskoj metali su prirodno prisutni u jako niskim koncentracijama pa i kod relativno blagog antropogenog utjecaja dolazi do naglog povećanja koncentracije metala (Redžović i Grgić, 2016). Dobivene koncentracije otopljenih metala rijeke Mrežnice usporedive su ili čak niže od literaturnih vrijednosti za rijeku Krku (Omanović i sur, 2005) (Mikac i sur, 2005), rijeku Zrmanju (Fiket i sur, 2018), odnosno vrijednosti koje navodi Geokemijski atlas Europe za riječne tokove tog područja (Salminen i sur, 2005).

Ako usporedimo izmjerene koncentracije otopljenih metala sa dopuštenim koncentracijama metala u vodama I. i II. vrste možemo vidjeti da su koncentracije metala znatno niže od najvećih dopuštenih koncentracija metala u kopnenim vodama. Međutim u Uredbi o opasnim tvarima (78/98) i Uredbi o klasifikaciji voda (77/98) nemamo zabilježene granične vrijednosti koncentracija za element Bi.

Tablica 16. Dopuštene granične vrijednosti pokazatelja za pojedine vrste voda prema Uredbi o klasifikaciji voda NN 77/98

<b>Metali</b>	<b>I i II vrsta (µg/L)</b>	<b>III i IV vrsta (µg/L)</b>
<b>As</b>	50	50
<b>Cu</b>	2-10	10-20
<b>Zn</b>	50-80	80-200
<b>Cd</b>	0,1-0,5	0,5-5
<b>Co</b>	100	2000
<b>Cr</b>	1-6	6-20
<b>Ni</b>	15-30	30-200
<b>Pb</b>	0,1-2	2-80
<b>Se</b>	10	10
<b>V</b>	100	200

Treba napomenuti da Hrvatske norme definiraju najviše dopuštene koncentracije ukupnog sadržaja metala u vodi (otopljeni metal + metal vezan na partikularnu tvar), dok su u ovom radu mjerene koncentracije otopljenih metala, tako da usporedba s Hrvatskim normama nije posve odgovarajuća (Dautović i sur, 2007).

Za sve elemente, uz iznimku V, izmjerene vrijednosti niže su od onih koje navodi Salminen i sur. (2005) u Geokemijskom atlasu Europe za istraživano područje. Navedeni autori za rijeke istraživanog područja navode sljedeće raspone vrijednosti As 0,950 - 1,31 µ/L, Bi 0,002 – 0,003 µ/L, Co 0,160 – 0,220 µ/L, Cr 0,280 – 0,380 µ/L, Cu 1,20 – 1,45 µ/L, Ni 1,91 – 2,51 µ/L<sup>1</sup>, Pb 0,093 – 0,160 µ/L, Se 0,190 – 0,240 µ/L te Zn 2,68 – 4,00 µ/L. Jedino za V, izmjerene koncentracije su usporedive s vrijednostima koje navode Salminen i sur. (2005), a koje se kreću od 0,320 – 0,460 µ/L.

#### 5.4. Geokemijske značajke sedimenta

U vodotoku sedimenti imaju visoku ekološku vrijednost jer su sastavni i dinamični dio ekosustava voda. Sedimenti u vodenim sredinama imaju važnu ulogu u ciklusu ishrane jer predstavljaju stanište za mnogobrojne organizme, u sedimentu se odvija izmjena hranjivih tvari iz vodnog tijela prema sedimentu i obratno (Đozić, 2016).

U usporedbi sa krškim rijeko, Krkom (Mikac i sur, 2005), možemo vidjeti da su izmjerene koncentracija ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) niže do usporedive za elemente As, Cd Zn (za sve lokacije), Cr, Cu, V (na lokacijama DR, MV, KA) te Ni (na lokacijama DR, MV), a više za elemente Cu, Cr i V ( $\text{DR}_N$ ) te Ni (na lokacijama  $\text{DR}_N$ , KA). U usporedbi sa rijekom Zrmanjom (Fiket i sur, 2016) možemo primjetiti da su izmjerene koncentracije elemenata u sedimentu niže do usporedive za elemente As, Cd i Pb (za sve lokacije), za Co i Cr (na lokacijama MV, DR, KA), Cu (MV, DR), Ni (MV), a više za elemente Co i Cr ( $\text{DR}_N$ ), Cu ( $\text{DR}_N$ ,KA), Ni (DR,  $\text{DR}_N$ ,KA). U usporedbi sa rijekom Kupom (Sakan i sur, 2020), možemo vidjeti da su izmjerene koncentracije ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) niže do usporedive za elemente As, Cd i Pb (za sve lokacije), Cr i Ni (na lokacijama DR, MV), Cu, Zn (MV, DR, KA), a više za elemente Cr i Ni ( $\text{DR}_N$ , KA), Cu i Zn ( $\text{DR}_N$ ).

Za As, izmjerene vrijednosti niže su od vrijednosti koje za istraživano područje navodi Geokemijski atlas Europe, od 6,00 – 8,00  $\text{mg kg}^{-1}$ . Izmjerene vrijednosti koncentracije Cd u sedimentu na lokacijama DR,  $\text{DR}_N$  i KA niže su od vrijednosti koje navodi Geokemijski atlas Europe (0,400 – 0,510  $\text{mg kg}^{-1}$ ), dok su jedino na lokaciji MV više od spomenutih vrijednosti. Mogući razlog povišenih koncentracija Cd na lokaciji MV je ispuštanje otpadnih voda i utjecaj lokalne poljoprivrede. U Geokemijskom atlasu Europe, Salminen i sur. (2005) navode da su na istraživanom području povećane koncentracije Cd u sedimentu najčešće posljedica industrijskog onečišćenja.

Koncentracije Co u sedimentu na lokacijama DR i MV niže su od literaturnih vrijednosti za istraživane lokacije, a koje se kreću od 8,00 – 10,0  $\text{mg kg}^{-1}$ , dok su vrijednosti Co u sedimentu na lokacijama  $\text{DR}_N$  i KA nešto više od vrijednosti koje navodi literatura (Salminen i sur, 2005). Mogući razlozi povećanih koncentracija Co u sedimentu na lokacijama  $\text{DR}_N$  i KA su korištenje kobaltova (II) klorida u proizvodnji akrilnih kada u industrijskoj zoni Duga Resa. Mogući razlog je i onečišćenje zbog prisutnosti lokalne poljoprivrede jer se Co koristi u proizvodnji gnojiva. Iako Co ima nisku toksičnost, u povećanim koncentracijama može izazvati toksične učinke.



Za Cr, izmjerene koncentracije na lokacijama DR, DR<sub>N</sub> i KA više su od vrijednosti koje za istraživano područje navodi Geokemijski atlas Europe, 27,0 – 32,0 mg kg<sup>-1</sup>, a jedino su na lokaciji MV niže od navedenih vrijednosti (Salminen i sur, 2005). Mogući razlozi povišenih koncentracija Cr je prisustvo industrijske zone u Dugoj Resi, ispuštanje otpadnih voda i utjecaj lokalne poljoprivrede.

Koncentracije Cu u sedimentu na lokacijama DR, DR<sub>N</sub> i KA više su od literaturnih vrijednosti za istraživane lokacije, a koje se kreću od 14,0 – 19,0 mg kg<sup>-1</sup>, dok su vrijednosti izmjerenih koncentracija u sedimentu na lokaciji MV niže od vrijednosti koje navodi literatura (Salminen i sur, 2005). Mogući razlozi povećanih koncentracijama Cu u sedimentu je prisustvo industrijske zone u Dugoj Resi u proizvodnji akrilnih kada (bakrov oksid i bakrovi (II) halogenidi) i lokalne poljoprivrede koja se koristi derivatima bakra (bakrov (II) sulfat pentahidrat; modra galica).

Za Ni, izmjerene vrijednosti niže su na lokacijama MV i DR od vrijednosti koje za istraživano područje navodi Geokemijski atlas Europe, 23,0 – 29,0 mg kg<sup>-1</sup>, dok su vrijednosti Ni u sedimentu na lokacijama DR<sub>N</sub> i KA više od vrijednosti koje navodi literatura (Salminen i sur, 2005). Mogući razlozi povišenih koncentracija Ni u sedimentu na lokacijama DR<sub>N</sub> i KA je industrijska zona u Dugoj Resi gdje se koristi nikal (II) oksid u proizvodnji akrilnih kada.

Za Pb, izmjerene vrijednosti više su od vrijednosti koje za istraživano područje navodi Geokemijski atlas Europe, 11,0 – 14,0 mg kg<sup>-1</sup> (Salminen i sur, 2005). Izmjerene koncentracije na lokacijama DR i DR<sub>N</sub> su povišene u odnosu na druge dvije lokacije i pokazuju mogući utjecaj industrijske zone Duga Resa u kojoj se koriste olovov (II) acetat i olovov (IV) oksid u proizvodnji akrilnih kada.

Koncentracije V u sedimentu na lokaciji MV niže su od literaturnih vrijednosti za istraživane lokacije, a koje se kreću od 35,0 – 41,0 mg kg<sup>-1</sup>, dok su vrijednosti V u sedimentu na lokacijama DR, DR<sub>N</sub> i KA više od vrijednosti koje navodi literatura (Salminen i sur, 2005). Mogući razlozi povišenih koncentracija V u sedimentu na lokacijama DR, DR<sub>N</sub> i KA je ispuštanje otpadnih voda i ugljenih naslaga i pepela (Francesković i Bjelinski) iz industrijske zone u Dugoj Resi.

Koncentracije Zn u sedimentu na lokacijama MV, DR i KA usporedive su s literaturnim vrijednostima za istraživane lokacije, a koje se kreću od 45,0 – 60,0 mg kg<sup>-1</sup>, dok su vrijednosti Zn u sedimentu na lokaciji DR<sub>N</sub> više od vrijednosti koje navodi literatura (Salminen i sur, 2005).

Mogući razlozi povišenih koncentracija Zn u sedimentu na lokaciji DR<sub>N</sub> je zbog njegove primjene u proizvodnji akrilnih kada (cinkov fluorid i cinkov borat) u Dugoj Resi.

Za koncentracije Bi i Se u sedimentu za istraživane lokacije nemamo vrijednosti u Geokemijskom atlasu Europe (Salminen i sur, 2005), ali na osnovu rezultata iz Tablica 10 – 13 možemo vidjeti da su koncentracije usporedive gotovo na svim lokacijama. Povišene koncentracije Bi se nalaze na lokaciji DR (za faktor 3 u usporedni s ostalim lokacijama), a povišene koncentracije Se, i do dva reda veličina, imamo na lokaciji KA u odnosu na preostale lokacije.

## 6. Zaključak

Fizikalno-kemijski parametri vode u skladu su s očekivanim vrijednostima za istraživano područje. Sve dobivene vrijednosti *in situ* i laboratorijski pokazuju da je Mrežnica povoljna za život biljnog i životinjskog svijeta.

Raspodjela veličine čestica u skladu je s geološkim i pedološkom podlogom istraživanog područja, odnosno činjenicom da se radi i krškoj rijeci, te o reljefnim odlikama toka.

Zbog brze izmjene vode i toka koncentracije metala u vodi u skladu su s dopuštenim vrijednostima koji su propisane Uredbom o klasifikaciji voda (NN 77/98). Kao iznimku jedini predstavlja vanadij čije su koncentracije više u odnosu na ostale metale.

Analizom geokemijskih značajki sedimenta dobili smo pojedine vrijednosti koje odstupaju od Uredbe o klasifikaciji voda (NN 77/98). Povećanje koncentracije metala najviše dolazi do izražaja na lokacijama DR i DR<sub>N</sub> zbog industrijske zone na tom dijelu rijeke i ispusta u nju. Možemo reći da sediment Mrežnice još uvijek većim dijelom nezagađen s obzirom na metale.

Kako bi se dobila još bolja slika geokemijskog stanja rijeke Mrežnice potrebno je uzorkovati na više lokacija. Također, bilo bi dobro izračunati faktore opterećenja za sediment, za što su nam potrebni podaci o koncentracijama geogenih elemenata (npr. Al, Li, Ti) koji nisu obuhvaćeni ovim istraživanjem.

## 7. Popis slika

Slika 1. Porječje Mrežnice (Hršak i sur., 2010) .....	3
Slika 2. Prosjek srednjih mjesečnih najnižih (NV), srednjih (SV) i najviših (VV) vodostaja u razdoblju od 1976. do 1980. godine zabilježenih u mjernoj postaji Mrzlo Polje (Maradin, 2007) .	4
Slika 3. Prosjek srednjih mjesečnih najnižih (NQ), srednjih (SQ) i najviših (MQ) protoka u razdoblju od 1976. do 1980. godine zabilježenih u mjernoj postaji Mrzlo Polje (Maradin, 2007) .	5
Slika 4. Karta lokacija uzorkovanja sedimenta i vode ( mjerne postaje: Mrežnička Varoš, Duga Resa, Duga Resa - 2km nizvodno i Karlovac) .....	9
Slika 5. Raspodjela veličine čestica u sedimentu na lokaciji Duga Resa u odnosu na volumni udio .....	14
Slika 6. Raspodjela veličine čestica u sedimentu na lokaciji Duga Resa - 2 km nizvodno u odnosu na volumni udio.....	15
Slika 7. Raspodjela veličine čestica u sedimentu na lokaciji Karlovac u odnosu na volumni udio .....	16
Slika 8. Raspodjela veličine čestica u sedimentu na lokaciji Mrežnički Varoš u odnosu na volumni udio .....	18
Slika 9. Prosječne vrijednosti koncentracije elemenata na svim lokacijama (Bi, Cd) .....	23
Slika 10. Prosječne vrijednosti koncentracije elemenata na svim lokacijama (As, Co, Cr, Pb, Se) .....	23
Slika 11. Prosječne vrijednosti koncentracija elementa na svim lokacijama (Cu, Ni, V, Zn) .....	24

## 8. Popis tablica

Tablica 1. Fizikalno-kemijski parametri vode rijeke Mrežnice .....	12
Tablica 2. Rezultati granulometrijske analize sedimenta s lokacije Duga Resa .....	14
Tablica 3. Rezultati granulometrijske analize sedimenta s lokacije Duga Resa - 2 km nizvodno.	15
Tablica 4. Rezultati granulometrijske analize sedimenta s lokacije Karlovac .....	17
Tablica 5. Granulometrijska analiza čestica sedimenta na lokaciji Mrežnički Varoš.....	18
Tablica 6. Koncentracije otopljenih metala u vodi (izražene u $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Duga Resa .....	19
Tablica 7. Koncentracije otopljenih metala u vodi (izražene u $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Duga Resa - 2 km nizvodno.....	20
Tablica 8. Koncentracije otopljenih metala u vodi (izražene u $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Mrežnički Varoš .....	20
Tablica 9. Koncentracije otopljenih metala u vodi (izražene u $\mu\text{g/L}$ ) na lokaciji Karlovac .....	20
Tablica 10. Izmjerene koncentracije metala u sedimentu na lokaciji Duga Resa (DR).....	21
Tablica 11. Izmjerene koncentracije metala u sedimentu na lokaciji Duga Resa - 2 km nizvodno(DR <sub>N</sub> ).....	21
Tablica 12. Izmjerene koncentracije metala u sedimentu na lokaciji Mrežnički Varoš (MV) .....	22
Tablica 13. Izmjerene koncentracije metala u sedimentu na lokaciji Karlovac (KA) .....	22
Tablica 14. Vrste vode po parametru ukupno otopljenih tvari (TDS) .....	26
Tablica 15. Dopuštene granične vrijednosti pokazatelja iz Uredba o klasifikaciji voda (NN 77/1998) .....	27
Tablica 16. Dopuštene granične vrijednosti pokazatelja za pojedine vrste voda prema Uredbi o klasifikaciji voda NN 77/98 .....	31

## 9. Literatura

Artuković, Mara., Širac, Siniša., Medić, Đorđa. (2003.): Monitoring sedimenta u kopnenim vodama. 3. Hrvatska konferencija o vodama.

Cukrov, N. (2008.): Tragovi metala u „čistim“ vodama na primjeru rijeke Krke.

Dautović, Jelena., Roje, Vibor., Kozar, Sonja., Fiket, Željka., Mikac, Nevenka. (2007.): Otopljeni tragovi metala u nekim rijekama i jezerima s područja Republike Hrvatske. 4. Hrvatska konferencija o vodama.

Dragun, Zrinka., Kapetanović, Damir., Raspor, Biserka., Teskeredžić, Emin. (2011.): Water Quality of Medium Size Watercourse Under Baseflow Conditions: The Case Study of River Sutla in Croatia.

Đozić, Abdel., Hodžić, Irma. (2016.): Prisustvo teških metala u površinskim i industrijskim otpadnim vodama na području općine Lukavac.

Felja, Igor., Furlani, Alessandro Fontana., Furlani, Stefano., Bajraktarević, Zlatan., Paradžik Anja., i sur. (2015.): Environmental changes in the lower Mirna River valley (Istria, Croatia) during the Middle and Late Holocene.

Fichet, Denise., Radenac, Gilles., Miramand, Pierre. (1998.): Experimental studies of impacts of harbour sediments resuspension to marine invertebrates larvae: Bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn and toxicity.

Fiket, Željka., Mikac, Nevenka., Kniewld, Goran. (2017.): Influence of the geological setting on the REE geochemistry of estuarine sediments: a case study of the Zrmanja River estuary (eastern Adriatic coast), *Journal of Geochemical Exploration*

Fiket, Željka., Mikac, Nevenka., Kniewld, Goran. (2016.): Sedimentary records of the Zrmanja River estuary, eastern Adriatic coast - natural vs anthropogenic impacts. Springer.

Fiket, Željka., Ivanić, Maja., Furdek turk, Martina., Kniewald, Goran. (2018.): Distribution of Trace Elements in Waters of the Zrmanja River Estuary (Eastern Adriatic Coast, Croatia).

Fiket, Željka. (2014.): Geokemijske značajke sedimenta područja Novigradskog mora.

Frančišković-Bilinski, Stanislav., Bilinski, Halka., Maldini, Krešimir., Milović, Simana., Zhang, Qi., Appel, Erwin. (2017.): Chemical and magnetic tracing of coal slag pollutants in karstic.

GLOBE (2003.): Istraživanje vode. Priručnik za mjerenje.

Hršak, Vladimir., Leko, Krunoslav., Trenc, Neven., Posavec Vukelić, Vida., Duplić, Aljoša. (2010.): Stručna podloga za zaštitu poriječja rijeke Mrežnice

Izvor 1. (2018.): Mrežnica – ljepotica zelenog krša.

Izvor 2. (2012.): Mrlja na Mrežnici iz pogona Pamučne, nalaz nesukladan s propisanim standardima.<<https://kaportal.net.hr/nekategorizirano/3758409/mrlja-na-mreznici-izasla-iz-pogona-pamucne-nalaz-nesukladan-s-propisanim-standardima/>>

Izvor 3. (2012.): Dugotrajno ispuštanje moglo bi negativno utjecati na Mrežnicu.

< <https://www.vecernji.hr/vijesti/dugotrajno-ispustanje-moglo-bi-negativno-utjecati-na-mreznicu-443003><

Izvor 4. (2021.): <<http://www.bioportal.hr/gis/>>

Jakovčić, Tomislav., Marijanović Rajčić, Marija., Senta, Ankica. (2003.): Procjena antropogenog utjecaja na onečišćenje Drave i Mure teškim metalima. 3. Hrvatska konferencija o vodama.

Jergović, F. (2019.): Granulometrijske karakteristike sedimenta iz uvala Funtana i Saline (Istra).

Juračić, Mladen., Crmarić, Ranko. (2003.): Holocenski sedimenti i sedimentacija na ušćima rijeka istočne obale Jadrana. 3. Hrvatska konferencija o vodama.

Hrvatska enciklopedija. (2021.): Mrežnica, Leksikografski zavod Miroslav Krleža <<https://www.enciklopedija.hr/>>

Maradin, Mladen. (2007.): Mrežnica – važnost rijeke u kršu, <https://geografija.hr/>

Mikac, Nevenka., Roje, Vibor., Dautović, Jelena., Kniewald, Goran., Cukrov, Neven. (2005.): Raspodjela metala i metaloida u sedimentu i vodi ušća rijeke Krke. Prirodna i kulturna baština, zaštita i održivi razvitak.

Mlakar, Marina., Kwokal, Željko. (2007.): Važnost točnog određivanja prirodnih koncentracija tragova ekotoksičnih metala u vodama RH. 4. Hrvatska konferencija o vodama.

National Institute of Standards and Technology (NIST). (2021.): Standard Reference Measurements

Omanović, Dario., Cukrov, Neven., Kwokal, Željko. (2005.): Tragovi metala u vodi rijeke Krke

Omanović, Dario., Kwokal, Željko., Cukrov, Neven., Mlakar, Marina., i sur. (2007.): Spatial Distribution of Ecotoxic Trace Metals in Waters of "Plitvička Jezera" National Park - Croatia.

Piria, Marina., Tomljanović, Vedrana. (2006.): Hidrokemija – skripta za vježbe. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za Ribarstvo, pčelarstvo i specijalnu zoologiju. Zagreb,.

Redžović, Zuzana., Grgić, Ivana. (2016.) Procjena antropogenih utjecaja na rijeku Krku i poencijalne opasnosti za Nacionalni park Krka.

Sakan, Sanja., Frančišković-Bilinski, Stanislav., Đorđević, Dragana., Popović, Aleksandar., Škrivanj, Sandra., Bilinski, Halka. (2020.): Geochemical Fractionation and Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in Sediments from Kupa River, Croatia. 16 July.

Salminen i sur. (2005.): FOREGS, Geochemical Atlas of Europe, Part 1: Background Information, Methodology and Maps.

SC, W. & Baxter, M. (2019.): Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6719745/>>

Srakočić, Antonio. (2018.): Potencijal i održivi razvoj rijeke Mrežnice

Valić i sur. (2015.); (2016.); (2017.): Provođenje programa praćenja stanja u slatkovodnom ribarstvu u 2015. godini – Grupa C – Ribolovno područje Kupa. Institut Ruđer Bošković, Zagreb.