

# Geokemijske karakteristike sedimenta rijeke Save uzvodno i nizvodno od pročišćivača otpadnih voda grada Zagreba

---

Klanjec, Anita

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:525959>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Anita Klanjec

**GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE SEDIMENTA RIJEKE SAVE  
UZVODNO I NIZVODNO OD PROČIŠĆIVAČA OTPADNIH VODA  
GRADA ZAGREBA**

Diplomski rad  
predložen Geološkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
magistra geologije zaštite okoliša

Mentor:  
Hana Fajković

ZAGREB, 2020.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Mineraloško-Petrografskom zavodu Geološkog odsjeka, pod vodstvom doc. dr. sc. Hane Fajković i neposrednim vodstvom dipl. ing. Krešimira Maldinija iz Hrvatskih voda.

## ZAHVALE

*Posebnu zahvalu upućujem prof. dr. sc. Hani Fajković na ideji za temu diplomskog rada, ukazanom povjerenju, strpljenju, vremenu, savjetima i svestranoj pomoći prilikom pisanja ovog rada.*

*Također, zahvaljujem i Krešimiru Maldini iz Hrvatskih voda na pomoći prilikom izrade ovog rada.*

*Hvala mojim roditeljima, bratu, sestri, baki i obitelji na bezuvjetnoj potpori, ljubavi i strpljenju tijekom studiranja.*

*Hvala mojem Zdeni na ljubavi, strpljenju i podršci kroz sve ove godine.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Diplomski rad

GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE SEDIMENTA RIJEKE SAVE UZVODNO I NIZVODNO OD  
PROČIŠĆIVAČA OTPADNIH VODA GRADA ZAGREBA

ANITA KLANJEC

Rad je izrađen: Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb i laboratorij Hrvatskih voda, Savska cesta 100 C, Hruščica, 10 373 Ivanja Reka

**Sažetak:** Analizirani su prikupljeni uzorci vode i sedimenta rijeke Save sa 4 lokacije, od mosta Jankomir do Rugvice, ukupne dužine 36,37 km. Cilj rada je bio odrediti postoje li značajnije razlike u sedimentu uzvodno i nizvodno od ispusta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba, ali i sastavu vode na istim lokacijama na kojima se uzorkovao sediment. Za potrebe istraživanja mjereno je pH, električni konduktivitet, utvrđene su mineralne faze, granulometrijski sastav, udio karbonatne komponente, udio organske tvari i udio kemijskih elemenata od interesa. Rezultati analiza su pokazali da tri od četiri proučavane lokacije imaju slične vrijednosti mjerenih parametara, a da lokacija u neposrednoj blizini ispusta pročišćenih otpadnih voda pokazuje nešto drugačije vrijednosti. Na temelju dobivenih rezultata utvrđeno je da koncentracije kemijskih elemenata u vodi ne prelaze dopuštene granice prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda te da koncentracije elemenata u sedimentu prema Prijedlogu graničnih vrijednosti teških metala u sedimentu također ne prelaze dopuštene granice, osim elemenata Pb i Cu. Rezultati ukazuju da je kvaliteta ispuštene vode u granicama pravilnika s uočenim povećanjima pojedinih mjerenih parametara u neposrednoj blizini ispusta u Savu.

**Ključne riječi:** ispušt, metali, pročišćivač otpadnih voda, sediment, Sava, voda

**Rad sadrži:** X + 50 stranica, 24 slike, 10 tablica, 37 referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

**Mentor:** doc. dr. sc. Hana Fajković

**Ocjenjivači:** doc. dr. sc. Hana Fajković

izv. prof. dr. sc. Gordana Medunić

doc. dr. sc. Kristina Pikelj

**Datum obrane diplomskog rada:** 05.02.2020.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

Master Thesis

### **GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SAVA RIVER SEDIMENT UPSTREAM AND DOWNSTREAM OF THE WASTEWATER TREATMENT PLANT OF THE CITY OF ZAGREB**

ANITA KLANJEC

Thesis completed at the Department of Geology, Faculty of Science, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb and in Croatian waters laboratory, Savska cesta 100C, Hruščica, 10 373 Ivanja Reka

**Abstract:** The collected samples of water and sediment of the Sava river from 4 locations, from the Jankomir Bridge to Rugvica, with a total length of 36.37 km, were analyzed. The aim of the study was to determine if there were significant differences in sediment upstream and downstream from the discharge of the Zagreb sewage treatment plant, as well as the composition of water at the same locations where the sediment was sampled. Ph, electrical conductivity, mineral phases, granulometric composition, carbonate component content, organic matter content, and chemical element content of interest were determined for the purpose of the study. The results of the analyzes showed that three of the four sites studied have similar values of measured parameters, and that the location in the immediate vicinity of the discharge of the treated wastewater showed slightly different values. Based on the obtained results, it was determined that the concentrations of chemical elements in water do not exceed the permitted limits according to the Regulation on limit values for waste water emissions and that the concentrations of elements in sediment according to the Proposal for limit values of heavy metals in sediment also do not exceed the permitted limits, except for elements Pb and Cu. The results indicate that the quality of the discharged water is within the ordinance with observed increases in individual measured parameters in the immediate vicinity of the discharge into the Sava.

**Key words:** discharge, metals, wastewater treatment plant, sediment, Sava, water,

**Thesis contains:** X + 50 pages, 24 figures, 10 tables, 37 references

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** Central Geological Library, Faculty of Science, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

**Supervisor:** doc. dr. sc. Hana Fajković

**Reviewers:** : doc. dr. sc. Hana Fajković

izv. prof. dr. sc. Gordana Medunić

doc. dr. sc. Kristina Pikelj

**Presentation date:** 05.02.2020.

## SADRŽAJ

<b>UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA .....</b>	<b>3</b>
Geografski položaj .....	3
Geološke karakteristike .....	5
<b>CENTRALNI UREĐAJ ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA GRADA ZAGREBA.....</b>	<b>8</b>
Monitoring površinskih voda u Republici Hrvatskoj .....	10
<b>SUSTAV SEDIMENT/VODA .....</b>	<b>13</b>
Metali i njihova raspodjela u sedimentu .....	15
Faktori distribucije teških metala .....	16
<b>METODE ISTRAŽIVANJA.....</b>	<b>19</b>
Terenski rad i prikupljanje uzoraka .....	18
Određivanje pH vrijednosti i električne vodljivosti vode .....	20
Kalcimetrija.....	21
Fazna analiza .....	23
Određivanje ukupnog i otopljenog organskog ugljika (TOC i DOC).....	25
Induktivno spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) .....	27
Određivanje veličine čestica metodom laserske difrakcije .....	29
<b>REZULTATI.....</b>	<b>31</b>
Određivanje pH vrijednosti vode .....	31
Određivanje električne vodljivosti (EC) vode .....	31
Kalcimetrija.....	32
Fazna analiza .....	32
Induktivno spregnuta plazma s masenom sprektrometrijom (ICP-MS).....	33
Granulometrija .....	37
<b>RASPRAVA .....</b>	<b>39</b>
<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>43</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>44</b>
<b>POPIS SLIKA.....</b>	<b>48</b>
<b>POPIS TABLICA .....</b>	<b>49</b>
<b>PRILOZI .....</b>	<b>50</b>

## UVOD

U novije vrijeme, jedan od vodećih problema u svijetu postaje zagađenost okoliša, poglavito vodenih eko-sustava. Tehnološki razvitak, praćen porastom populacije u urbanim sredinama i ljudskom nebrigom, a djelomično i neodgovornim ponašanjem rezultirao je sve većim onečišćenjem prirodnih recipijenata. U početku je voda u prirodi svojom autopurifikacijskom moći odolijevala sve većem zagađivanju, dok je u ljudskoj svijesti još uvijek bila prisutna spontana predodžba o neograničenoj moći samopročišćavanja čiji su se mehanizmi odvijali prema prirodnim zakonitostima. Danas se nalazimo u situaciji kada je kakvoća vodnih resursa narušena do te mjere da prirodni mehanizmi samopročišćavanja više ne mogu kompenzirati posljedice zagađenja kojima su vodeni tokovi svakodnevno izloženi.

Stoga je od osobite važnosti pronaći adekvatan način da se spriječe zagađenja, racionalizira potrošnja vode, te da se počne ulagati u preventivu i zaštitu vode od negativnih utjecaja, pri čemu će sve važniju ulogu imati postupci pročišćavanja otpadne vode prije ispuštanja u prirodne recipijente. U pogonima za pročišćavanje, svi kontaminanti iz otpadne vode moraju biti svedeni na prihvatljivo nisku razinu ili kemijski prevedeni u neškodljive komponente. Konačan izbor sustava koji će biti korišten za pročišćavanje ovisi o tipu i količini otpadne vode, kao i o ekonomskim, urbanističkim i ekološkim aspektima. Također, ovisno o kategoriji u koju je uvršten određeni recipijent, postoje norme koje definiraju maksimalno dozvoljenu koncentraciju (MDK) pojedine vrste onečišćenja. Sustavno praćenje vrijednosti pokazatelja onečišćenja može poslužiti i kao vrijedna spoznaja o kakvoći otpadne vode koja se ispušta u određeni recipijent, a statistička obrada dobivenih podataka kao i modeliranje procesa nužan je korak u svakoj preliminarnoj studiji koja ima za cilj optimiranje i/ili unapređenje vođenja procesa pročišćavanja otpadne vode (Perišić, 2012).



Sediment je čvrsta faza vodenog sustava koju čine biološki, biokemijski i kemijski depoziti, a koji fizikalno-kemijskim procesima vežu zagađivače (organske i anorganske) koji dopijevaju u vodene sustave. Integralni dio sustava sedimentata čini pora voda koja se nalazi u intersticijskom prostoru između čestica sedimenta (zauzima 30-70 % zapremine sedimenta). Osim mineralne komponente, sediment posjeduje i organsku komponentu koja se sastoji od istaloženog biljnog i životinjskog materijala. Kao posljedica brzog tehnološkog razvoja, razvoja industrije, a sa druge strane niskog stupnja zaštite životne okoliša, raste i stupanj zagađenja, a samim tim i unos metala u ekosustav u cjelini (Krčmar, 2010).

Većina voda sadrži vrlo niske prirodne koncentracije otopljenih metala i svako onečišćenje ugrožava prirodnu ravnotežu vodenog sustava koji uključuje sediment i žive organizme. Metali su prisutni u vodi, sedimentima i bioti u različitim fizičko-kemijskim oblicima. Ako su metali prisutni u povišenim koncentracijama, mogu imati različite toksične efekte na žive organizme, a time posredno i na ljude. Neki metali kao što su živa, kadmij i olovo toksični su već kod vrlo niskih koncentracija ( $<10^{-9}$  mol/L) (Mlakar, 2012).

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je sediment rijeke Save u duljini od 36,37 kilometara od Jankomirskog mosta do Rugvice i utjecaj centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba na sediment i vodu. Cilj ovog diplomskog rada je bio odrediti postoje li značajnije geokemijske razlike u sedimentu uzvodno i nizvodno od ispusta obrađenih otpadnih voda centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba. U sklopu terenskog istraživanja prikupljeni su uzorci sedimenta i vode na četiri različite lokacije: dvije uzvodno, jedna pored ispusta i jedna nizvodno od ispusta.

## OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

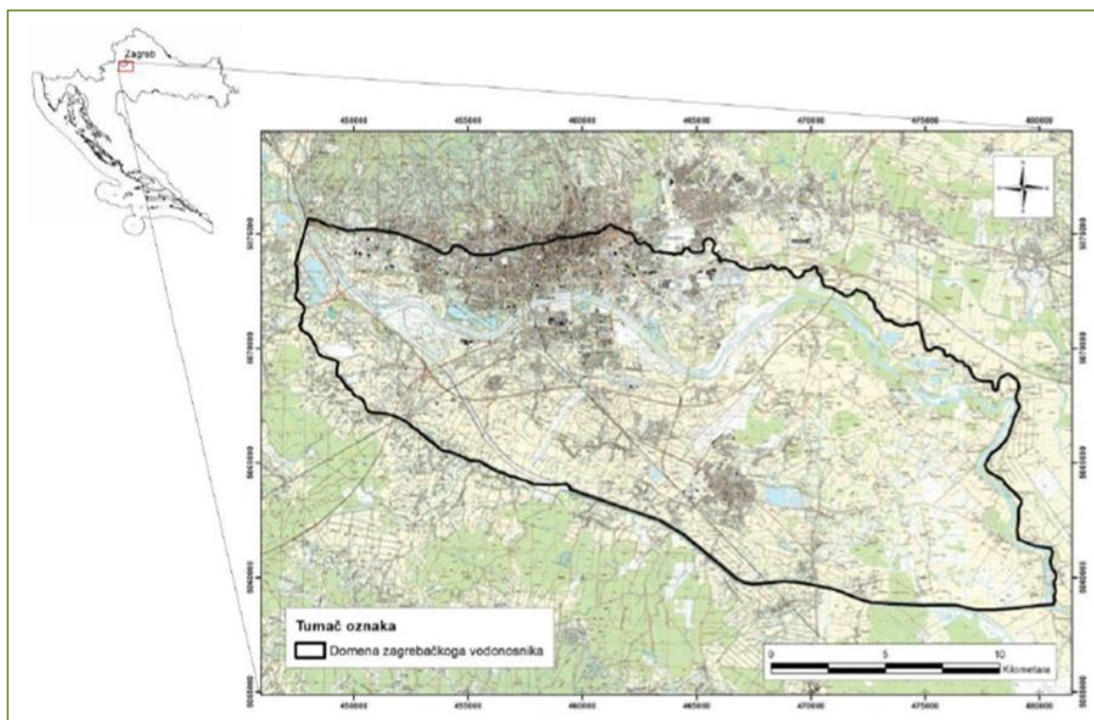
### Geografski položaj

Sava je desni pritok Dunava, ukupne duljine 945,5 km od čega je 562 km u Hrvatskoj. Sava izvire u Julijskim Alpama u Sloveniji. Ime Sava nosi od sutoka glavnog izvorišnog kraka Save sa Savom Bohinjkom nedaleko od Radovljice. Otječe na jugoistok i istok, kroz Sloveniju, Hrvatsku, Bosnu i Hercegovinu i Srbiju te se ulijeva u Dunav kod Beograda. Za vodnu opskrbu Save važne su obilne padaline u planinsko-brdskom gornjem dijelu poriječja (Slovenija).

U gornjem dijelu toka Sava ima snježno-kišni režim, a u srednjem i donjem dijelu toka režim prelazi u kišno-sniježni, tako da proljetni i ranoljetni maksimum, kopnjenje snijega i kiša, postaje izrazitiji od kasnojesenskog koji je obilježen kišom, dok je ljetni minimum, obilježen velikim isparavanjima izraženiji od zimskog minimuma. Razmjerno velik hidroenergetski potencijal koristi se samo u gornjem dijelu toka dok bi korištenje hidroenergetskog potencijala u srednjem i donjem dijelu toka Save moglo doći u obzir samo na širem području Zagreba (postoje prijedlozi za HE Podsused, Prečko, Zagreb i Drenje) i izgradnjom složenih brana i kanala neposredno nakon ušća njenih velikih desnih pritoka (URL 1).

Zagrebački vodonosnik je na sjeveru ograničen gorom Medvednicom (Slika 1). Medvednica predstavlja nepropusnu barijeru, a površinski tokovi koji se formiraju na njenim padinama prihranjuju Savu. Na jugu se nalaze Vukomeričke gorice kroz koje se odvija dotjecanje. Na zapadu je vodonosnik ograničen Samoborskim gorjem. Sjeverozapadno, događa se prihranjivanje vodonosnika na području Podsusedskog praga koji razdvaja samoborski i zagrebački vodonosnik, dok se na jugoistoku proteže do Rugvice (Huljek, 2018).

Širina riječnog korita u Zagrebu je 100 metara, a najveća širina je do 700 metara. Od 1. lipnja 2007. godine, kada je u Zagrebu taj dan službeno proglašen Danom rijeke Save, svake se godine obilježava Dan rijeke Save s ciljem promicanja značaja rijeke Save za sve zemlje u slivu, njenih iznimnih ekoloških vrijednosti i socio-ekonomskih potencijala. Rijeka Sava u Zagrebu nije plovna, plovna je tek od Siska, a nije niti pitka, ponajviše zbog industrije i otpadnih voda koje se (većinom) ne pročišćuju. Usprkos tome, nije rijetkost na Savi vidjeti ribiče te se može postaviti pitanje kakva je ispravnost ulovljenih riba i da li se ribe nakon ribičije puštaju ili koriste u prehrani (URL 1 i 2). Prema Kapetanović (2011) uzorci mišićnog tkiva klenova iz rijeke Save ispitivani na *Staphylococcus aureus* nisu bili opasni po ljudsko zdravlje.



Slika 1. Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika (Bosanac, 2015).

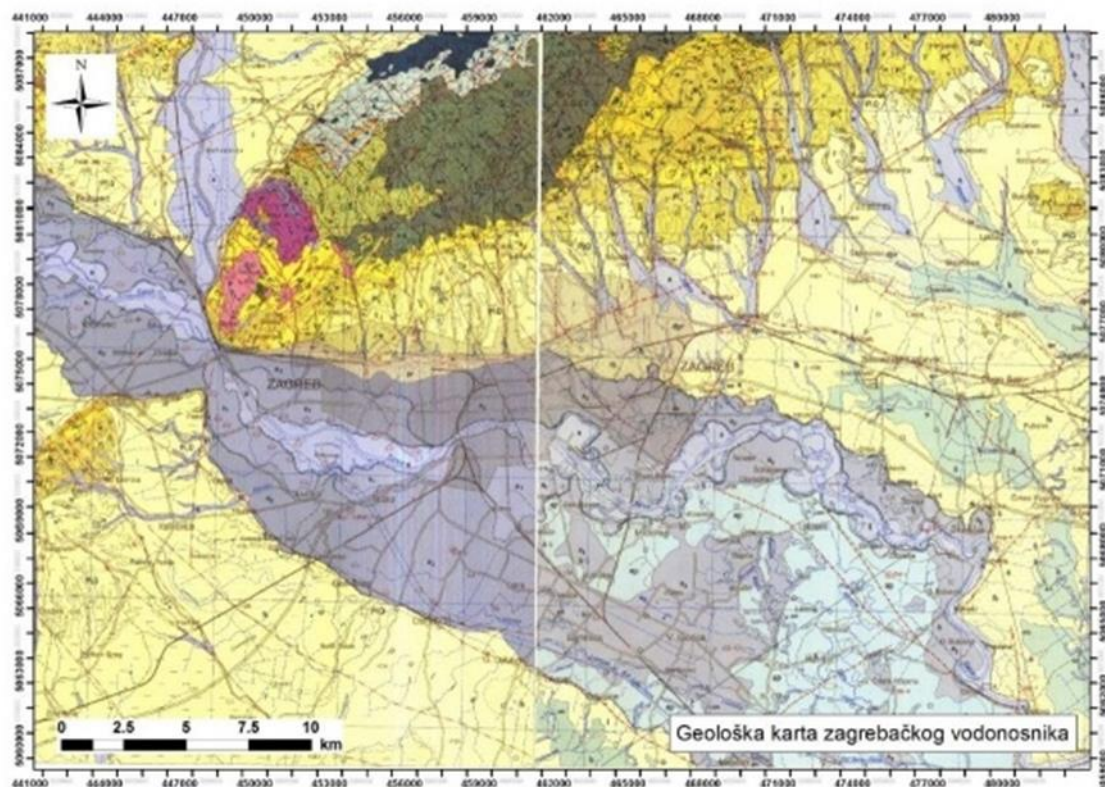
## Geološke karakteristike

Područje zagrebačkog vodonosnika građeno je od tri vrste naslaga koje se pretežito sastoje od pijeska, šljunka te prahova ili prahovitih glina (Slika 2). Taloženje navedenih naslaga se uglavnom odvijalo tijekom pleistocena i holocena (Gorjanović-Kramberger, 1908; Pavlović et al., 2004, Huljek, 2018).

Većina površinskog pokrova savske ravnice sastoji se od tercijarnih stijena uključujući vapnenece i lapore donjeg pliocena formirane u jezersko-močvarnom okolišu. Gornje pliocenske gline sastoje se od tanih proslojaka sitnozrnatog pijeska. Pleistocenski jezersko-močvarni sedimenti javljaju se sporadično zbog fluvijalnih klastita s Medvednice i Samobora.

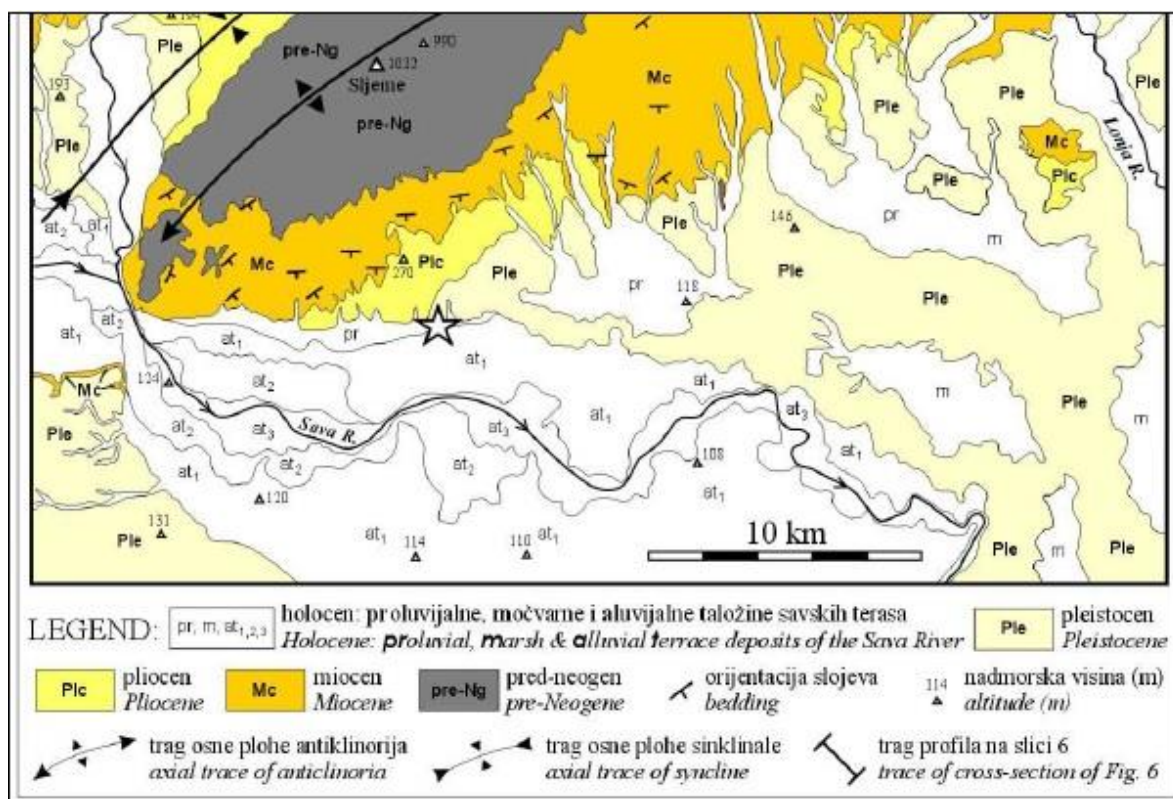
Holocen čine aluvijalni sedimenti Save i njenih pritoka (Pavlović et al. 2004). Područje vodonosnika je tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena bilo jezersko i močvarno, a okolno gorje (Medvednica, Marijagorička Brda i Žumberačko gorje) bilo je kopno podložno intenzivnoj eroziji i denudaciji. Trošeni materijal nošen je potocima i taložen u jezerima i močvarama (Velić i Saftić, 1991). Krajem pleistocena i početkom holocena, klimatski i tektonski procesi omogućili su prodor rijeke Save čime je započeo transport materijala s područja Alpa (Velić i Durn, 1993).

Transport materijala bio je promjenjivog intenziteta zbog čestih klimatskih promjena. Za vrijeme toplih i vlažnih razdoblja bio je intenzivan, dok se njegova intenzivnost smanjivala za vrijeme suhih i hladnih razdoblja. Rijeka Sava, ovisno o snazi toka, istovremeno donosi materijal, erodira i premješta već istaloženi materijal pa kao posljedicu takvih uvjeta taloženja je izrazita heterogenost i anizotropija vodonosnika te neujednačena debljina naslaga. Iz toga razloga je debljina vodonosnika promjenjiva, s glavnim trendom povećanja debljine od zapada prema istoku.



Slika 2. Geološka karta zagrebačkog vodonosnika- OGK Zagreb (Šikić et al., 1972) i OGK Ivanić Grad (Basch, 1981).

U holocenske naslage spadaju aluvijalne naslage. Na području zagrebačkog vodonosnika (Slika 3), raspoznaju se ukupno tri aluvijalne terase, pri čemu je najstarija terasa at1 taložena u pleistocenu. Riječna terasa at1 izgrađena je od slabovezanog krupnozrnog konglomerata. Riječna terasa at2 je razvijena duž cijelog toka Save, uz manje prekide, gdje se izmjenjuju krupnozrnati šljunak i pijesak, a taložena je tijekom holocena. Riječna terasa at3 je najmlađa terasa razvijena duž cijelog toka rijeke Save te obilježava razdoblje erozije i denudacije, zbog čega se na velikoj površini terase vide stara korita rijeke Save. Recentni aluvijalni nanosi rijeke Save predstavljaju područje neposredno uz rijeku Savu, koje ona i danas plavi tijekom visokih voda (Šikić et al., 1972).



Slika 3. Akumulacijske terase rijeke Save (at 1,2,3) u okolini Zagreba (prema OGK list Zagreb, preuzeto iz Tomljenović, URL 3).

Na sjeveru se aluvijalne naslage naslanjaju na proluvijalne naslage, većinom glinovitog sastava. Na zapadnom rubu, zagrebački je vodonosnik u izravnoj vezi sa samoborskim preko Podsusedskog praga. Na istočnom rubu zagrebačkog vodonosnika odvija se otjecanje, a na južnom rubu zagrebačkog vodonosnika nalaze se klastični sedimenti Stupničke terase koji prelaze u gornjopaludinske slojeve sjevernih padina Vukomeričkih gorica.

## **CENTRALNI UREĐAJ ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA GRADA ZAGREBA**

Sustavna izgradnja kanalizacijske mreže grada Zagreba započela je godine 1892. na lijevoj obali Save. Izgradnja sustava javne odvodnje na desnoj obali Save povezana je uz izgradnju novih građevina Zagrebačkog velesajma od 1956. godine. Sustav javne odvodnje na lijevoj i desnoj obali Save izgrađen je za prihvata otpadnih i oborinskih voda s ispustima u rijeku Savu. Područje grada Zagreba obuhvaćeno sustavom javne odvodnje veličine je 23 577,50 ha. Tri neovisna sustava odvodnje različitih veličina nalaze se: 8 247,9 ha na lijevoj obali Save (gradsko područje- najstarija kanalizacija), 1 112,5 ha na desnoj obali Save ( gradsko područje- Novi Zagreb), 14 217,1 ha na lijevoj obali Save, brdsko područje sliva Medvednice. Na kanalizaciju je priključeno približno 750.000 stanovnika podijeljenih u 16 gradskih četvrti. Gdje nema izgrađene kanalizacije otpadne se vode skupljaju u septičkim i sabirnim jamama. Otpadne vode industrije i drugih proizvodnih pogona priključene su na javnu kanalizaciju kao i šest potoka (Črnomerec, Kunišćak, Jelenovac, Kraljevac, Tuškanac i Medveščak) koji protječu kroz gradsko područje. Na području uže gradske jezgre izgrađen je mješoviti sustav odvodnje, a razdjelni na području perifernih dijelova grada. Današnje stanje izgrađenosti kanalizacijskog sustava ne zadovoljava izgrađenost grada u cjelini. Još 39.100 građana grada Zagreba čeka gradnju kanalizacijskog sustava tj. potrebno je izgraditi još 625 km kanalizacije. Efekti urbanizacije vidljivi su u količinama voda koje se slijevaju u kanalizacijski sustav te zajedno sa sanitarnim, oborinskim, industrijskim i dijelom potočnih voda putuju kanalizacijskim kolektorima i sabirnim kanalima prema rijeci Savi. Zbog toga se često javlja protjecanje pod tlakom i poplavljanje pa su dijelovi sustava označeni kao kritične zone, problematični kolektori i poplavna područja (Tušar et al., 2009, URL 4).

Povremena ispitivanja kakvoće savske vode u području Zagreba provedena su 1933. godine, a redovito praćenje kakvoće vode obavlja se od 1970. godine. Od tada utvrđena je dobra kakvoća rijeke Save u području Zagreba, a u drugoj polovici prošlog stoljeća kakvoća se znatno pogoršavala, posebice nizvodno od ušća glavnog odvodnog kanala grada Zagreba. To je bila posljedica gospodarskog razvoja cijele zemlje uz ispuštanje nepročišćenih komunalnih otpadnih voda, a posebice industrijskih. U takvim okolnostima, kako bi se sačuvale vode

određene kakvoće ne samo za sadašnje potrebe već i za buduće generacije te time ostvario osnovni uvjet održivog razvitka donošene su mjere za zaštitu, ali i poboljšanje kakvoće voda. Uređaji za pročišćavanje gradskih otpadnih voda su uobičajena i neizbježna mjera zaštite voda. Krajem sedamdesetih godina prošlog stoljeća, u skladu s organizacijom za upravljanje vodama na području Hrvatske, danas Hrvatske vode, započeli su i pripremni radovi na izgradnji uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba, a gradnja je započela 2002. godine. Danas, uređaj za pročišćavanje otpadnih voda sastoji se od mehaničkog (prvi stupanj) i biološkog pročišćavanja (drugi stupanj) otpadnih voda i obrade mulja. Mehaničko pročišćavanje provodi se radi poboljšanja kvalitete otpadnih voda (smanjenja krupne otpadne tvari, šljunka, pijeska, masnoća) kako bi se uklonile one tvari koje mogu oštetiti dijelove uređaje za više stupnjeve pročišćavanja. U biološkom dijelu uređaja pročišćava se otpadna voda s aktivnim muljem koji se sastoji od biospremnika, naknadnog taložnika i recirkulacije mulja (URL 5).

Postojeći uređaj pročišćava otpadne vode prema graničnim vrijednostima koje i danas vrijede prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13). Pri izradi dokumentacije za međunarodni javni natječaj bilo je predviđeno da izbor načina pročišćavanja otpadne vode, kao i oblikovanje uređaja, mora omogućiti dogradnju uređaja za treći stupanj pročišćavanja, proširenje uređaja za pročišćavanje za smanjenje dušika i fosfora, kad to bude potrebno. Na uređaju za pročišćavanje provodi se stalna kontrola kakvoće otpadne vode, na ulazu i izlazu iz uređaja. Kontrolu otpadne vode provodi ovlaštenu laboratorij unutar postrojenja uređaja. U tablici 1 navedene su vrijednosti koncentracije pokazatelja otpadne tvari iz kojih je vidljivo smanjenje organske tvari prema biološkoj potrošnji kisika (BPK5) bilo je 96 %, a prema kemijskoj potrošnji (KPK) 92 %, dok je smanjenje suspendirane tvari iznosilo 98 %. Navedeni rezultati ukazuju na dobar rad uređaja. Uređaj je izveden na razini s koje je moguće slobodno istjecanje pročišćene otpadne vode u glavni odvodni kanal, do razine vode u glavnom odvodnom kanalu od 104,8 m. U slučaju više razine vode pročišćenu otpadnu vodu potrebno je crpkama ispuštati u glavni odvodni kanal (Tušar et al., 2009). Iza uređaja za pročišćavanje, otpadne vode u preljevnom kanalu Bliznec teku zajedno s pročišćenom vodom koja istječe iz uređaja za pročišćavanje u rijeku Savu.



Tablica 1. Koncentracije pokazatelja otpadne tvari na ulazu i izlazu iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba (Tušar et al., 2009).

Pokazatelj	Koncentracija pokazatelja otpadne tvari		
	Na ulazu u uređaj	Na izlazu iz uređaja	Dopušteno
Protok vode m <sup>3</sup> /mjesec MIN-MAX srednje	7.127.861- 10.572.077 8.689.282	7.090.699- 10.541.042 8.469.787	-
BPK <sub>5</sub> mg O <sub>2</sub> /l MIN-MAX srednje	152-234 190	6-11 8	25
KPK mg O <sub>2</sub> /l MIN-MAX srednje	347-448 410	28-34 31	125
Suspendirane tvari mg/l MIN-MAX srednje	161-240 217	3-6 4	35

Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba, kao jedinstvenu funkcionalnu cjelinu čine (URL 5, Slika 4) :

- Ulazna precrpna stanica s pužnim crpkama,
- Prvi, mehanički stupanj pročišćavanja otpadnih voda s uskim rešetkama, prozračnim pjeskolovom, mastolovom i prethodnim taložnicima,
- Drugi, biološki stupanj pročišćavanja otpadnih voda postupkom „aktivnog mulja“ s naknadnim taložnicima,
- Statičko zgušnjavanje primarnog mulja i strojno zgušnjavanje sekundarnog mulja,
- Mezofilna anaerobna digestija i
- Strojno odvodnjavanje mulja



Slika 4. Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba (preuzeto iz URL 5).

## Monitoring površinskih voda u Republici Hrvatskoj

Praćenje koncentracija metala u vodenim sustavima obveza je Republike Hrvatske prema Zakonu o vodama (NN 153/09) u kojem je transponirana Okvirna direktiva o vodama EU (ODV) (2000/60/EC). Praćenje kvalitete površinskih voda ima za cilj ocjenu stanja voda, te utvrđivanje kvalitete voda za korištenje u određene namjene. Monitoring kakvoće voda provodi se na oko 400-tinjak mjernih postaja diljem Hrvatske na temelju godišnjih programa monitoringa, dok se duž toka rijeke Save nalazi 18 mjernih postaja.

Kriteriji za ocjenu stanja voda utvrđeni su Uredbom o standardu kakvoće voda (Narodne novine 89/2010), prema kojoj se kemijsko stanje voda ocjenjuje prema prosječnim i maksimalno dozvoljenim koncentracijama kemijskih elemenata i spojeva navedenih u Prilozima 3. i 4. Uredbe o standardu kakvoće voda. U okviru nacionalnog programa monitoringa prate se osnovni fizikalno-kemijski pokazatelji, pokazatelji koji ukazuju na organsko onečišćenje, hranjive tvari, te metali i različita organska onečišćivala. Učestalost uzorkovanja voda i određivanja pojedinih pokazatelja varira od 4 do 12 puta godišnje (Mlakar, 2012).

Hrvatske vode 2006. godine pokreću preliminarne aktivnosti na monitoringu sedimenta s dosta ograničenim brojem postaja. Do danas se broj postaja znatno povećao te su obuhvaćeni najznačajniji vodotoci RH. Dokumentom „Izrada prijedloga graničnih vrijednosti za određene opasne tvari u sedimentu kopnenih površinskih voda“ (Frančišković-Bilinski et al., 2017) dan je prijedlog graničnih vrijednosti za 7 teških metala i 1 metaloid u sedimentu kopnenih površinskih voda koji ide u pravcu sljedećega koraka u razvoju monitoringa sedimenta i odnosi se na procjenu njegovog onečišćenja (Tablica 2).

Tablica 2. Prijedlog graničnih vrijednosti teških metala u sedimentu (Frančišković-Bilinski i dr., 2017).

Element	kadmij	olovo	nikal	živa	bakar	krom	cink	arsen
mg/ kg	0,6	31	47	0,25	28	57	90	10

U Hrvatskoj ovaj prijedlog čini značajan pomak, jer su, kako se i navodi u samom zaključku prijedloga, predložene granične vrijednosti dobra osnova za buduću legislativu u tom području. Isto tako se navodi kako je poželjno narednih 5 godina pratiti trendove vrijednosti koncentracija elemenata u sedimentima hrvatskih rijeka na svim dosada praćenim postajama koje ne udovoljavaju predloženim kriterijima. Predlaže se također provođenje još jedne detaljne evaluacije nakon čega je moguća i korekcija graničnih vrijednosti (Leko-Kos, 2019).

U susjednoj Vojvodini se duži niz godina provode analize sedimenata radi suočavanja s problemom onečišćenja i iznalaženja načina za otklanjanjem problema. Na temelju sveobuhvatnog prikaza kvalitete površinskih voda i sedimenta s novim pristupima u procjeni rizika teških metala po okoliš donesena je Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih materijala u površinskim vodama, podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Službeni glasnik Republike Srbije“, br. 50/2012) koja je prikazana u Tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti teških metala propisane Uredbom o graničnim vrijednostima kvalitete sedimenta u RS (preuzeto iz Leko-Kos, 2019)

Teški metal	Jedinica	Ciljana vrijednost	Max.	Remedijacijska vrijednost
<b>kadmij</b>	mg/kg	0,8	6,4	12
<b>olovo</b>		85	310	530
<b>nikal</b>		35	44	210
<b>živa</b>		0,3	1,6	10
<b>bakar</b>		36	110	190
<b>krom</b>		100	240	380

## SUSTAV SEDIMENT/VODA

Sediment je čvrsta faza vodenog sustava koju čine biološki, biokemijski i kemijski depoziti, a koji fizikalno-kemijskim procesima vežu zagađivače (organske i anorganske) koji dospevaju u vodene sustave (Krčmar, 2010). Sedimenti u riječnom sustavu produkt su uglavnom trošenja stijena i erozije tla (Yuan, 2014), a mogu biti i biogenog porijekla ili precipitirani iz vode. Sedimenti, ne samo da su nositelji zagađivača, već su i potencijalni sekundarni izvor (Calmano et al., 1990).

Prema Forstneu (2004) mogu se izdvojiti 4 funkcije sedimenta:

- Efekt memorije - sedimentne jezgre iz jezera, akumulacija i marinskih bazena kao povijesni zapisi odražavaju varijacije intenziteta zagađenja u slivnom području
- Životna potpora - sediment ima ekološku, društvenu i ekonomsku vrijednost kao bitan dio vodenog ekosustava formirajući različita staništa i okoliše
- Sekundarni izvor zagađivača - mobilizacija kontaminiranih čestica i ponovno otpuštanje bilo prirodnom ili umjetnom resuspenzijom
- Završno skladište - sposobnost sedimenta da dugoročno imobilizira opasne zagađivače

Osim mineralne komponente, sediment posjeduje i organsku komponentu koja se sastoji od istaloženog biljnog i životinjskog materijala, ali se također organske i anorganske tvari mogu naći i u otopljenom obliku ili vezane za čestice koje voda nosi u obliku suspenzije. Organsku frakciju sedimenta čini ukupni organski materijal, uključujući organske tvari otopljene u vodi, huminske tvari, kerogen, mikrobiološku biomasu i dijelove biljaka u različitim fazama razgradnje, ali i organske tvari antropogenog porijekla kao što su ugljeni materijali, velike specifične površine, kao i ulja i površinski aktivne supstance (Krčmar, 2010).

Integralni dio sustava sedimenata čini porna voda koja se nalazi u intersticijskom prostoru između čestica sedimenta (zauzima 30-70 % zapremine sedimenta). Relativno je statična pa je njen fizikalno-kemijski sastav rezultat ravnotežnih interakcija (sorpcija, raspodjela) između vode u porama sedimenta i čestica čvrste faze. Ova činjenica čini pornu vodu veoma pogodnom za utvrđivanje razine zagađenosti sedimenta kao i za utvrđivanje doprinosa sedimenta zagađenosti površinske vode pa je predloženo da se porna voda koristi za utvrđivanje kriterija kvalitete sedimenta. Poznavanje koncentracija zagađivača u pornoj vodi je veoma bitno kod bilo kakvih remedijacijskih zahvata, jer tvari otopljene u pornoj vodi prilikom uklanjanja sedimenta mogu lako dospjeti u površinsku vodu.

Brojni fizikalno-kemijski i biokemijski procesi utječu na raspodjelu tvari u sustavu sediment - voda, oblike u kojem ih pronalazimo, ponašanje i sudbinu zagađivača. U te procese ubrajamo: otapanje, adsorpcija, desorpcija, isparavanje, fotoliza, hidroliza, redukcija oksida, stvaranje micela, taloženje, ionska izmjena, stvaranje kompleksa, metabolički procesi i bioakumulacija (Krčmar, 2010).

U prirodnim vodonosnim sustavima postoje mnoge koloidne tvari koje mogu na sebe vezati otopljene tvari iz vode. Sorpcija je stanje ili proces vezanja na sorbens odnosno čvrstu tvar. Pod sorpcijom se podrazumijevaju slijedeći procesi: adsorpcija, apsorpcija i ionska izmjena. Adsorpcija je proces u kojem neka tvar, ioni ili molekule, prijanja na površinu krutine, pri čemu tvar koja na svoju površinu adsorbira drugu tvar nazivamo adsorbentom, a tvar koja se adsorbira naziva se adsorbat ili adsorptiv. Apсорpcija je proces u kojem čestice adsorbata ulaze u adsorbent, dok ionska izmjena podrazumijeva zamjenu jedne vrste sorbiranih čestica drugom (Kapelj, 2010.)

Adsorpcija je reverzibilan proces jer se adsorbirane čestice mogu vratiti u drugu fazu procesom koji se naziva desorpcija ukoliko se promijenje geokemijski uvjeti. Budući da se tijekom adsorpcije smanjuje energija gibanja čestica ( $\Delta G < 0$ ;  $S < 0$ ;  $\Delta H < 0$ ), adsorpcija je egzoterman proces. Isto tako povišenje temperature okoliša smanjuje mogućnost adsorpcije. S obzirom na tip kemijske veze između adsorbenta i adsorptiva, adsorpcija može biti: fizička, gdje van der Waalove sile privlače ione na graničnim površinama i kemijska adsorpcija ili kemisorpcija gdje se ioni na adsorbentu vežu s ionima na adsorbentu te se na površini adsorbenta stvara novi kemijski spoj. U prirodi se obično oba načina adsorpcije javljaju u različitim fazama adsorpcije neke tvari. Budući da se u vodenim otopinama s otopljenom tvari adsorbiraju i molekule vode, smanjuje se mogućnost adsorpcije otopljene tvari na aktivne dijelove površine adsorbenta. Količina adsorbirane tvari ovisi o koncentraciji otopljene tvari u otopini, temperaturi i sposobnosti adsorpcije adsorbenta. Adsorpcija iz vodenih otopina zbiva se tako da se na krute adsorbente (organska tvar i huminske tvari, minerali glina, zeoliti oksihidroksidi željeza, mangana ili aluminijska itd.) adsorbiraju ioni određenog naboja. Adsorpcija ovisi o prirodi adsorbenta (veličini aktivne površine, gustoći i veličini čestica, poroznosti), kemijskom sastavu vode (veličina, stupanj i naboj hidratacije iona) i pH vrijednosti. Gline zbog negativnog naboja u većini prirodnih voda lakše adsorbiraju katione nego anione. Od aniona lakše će se adsorbirati oni koji s kationima iz vode (npr.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) stvaraju netopljive ili teško topljive spojeve. Iznimka su jako kisele vode koje su rijetkost. Čestice tla, stijena i sedimenti mogu biti presvučeni organskom tvari ili npr. željezovitim hidroksidom. Mjera kojom se adsorpcijsko obilježje nekog adsorbenta u prirodi može razmatrati je kapacitet ionske izmjene (CEC). Poznavanje ionske izmjene pojedinih minerala i organskih tvari koje nalazimo u prirodnim vodenim sustavima, tlu i sedimentu vrlo je važno zbog zaštite okoliša i voda od onečišćenja (Kapelj, 2010.) Zbog izraženih sorpcijskih karakteristika čestica, sediment se ponaša kao važan izvor metala u vodenoj sredini jer može vezati i do milion puta veću koncentraciju metala nego ista zapremina vode, a sama proporcija odnosa zavisi od oblika u kome se javljaju metali, kemije sedimenta i uvjeta životne sredine (Krčmar, 2010).

## Metali i njihova raspodjela u sedimentu

Teški metali su grupa metala i metaloida relativno visoke gustoće i toksičnosti u koncentracijama od nekoliko ppb . Tu pripadaju Pb, As, Hg, Cd, Zn, Ag, Cu, Fe, Cr, Ni, Pd i Pt. Ti potencijalno toksični metali ulaze u rijeku iz različitih izvora; prirodno ili antropogeno. Glavni antropogeni izvori teških metala su rudarstvo i talionice, zbrinjavanje netretiranih i djelomično obrađenih voda koje sadrže teške metale, različite industrije, gnojiva i pesticidi koji se koriste u poljoprivredi (Varol i Sen, 2011).

Globalno, alarmantne razine metala zabilježene su u vodi i sedimentu fluvijalnog ekosustava. Zagađenost metalima u vodenim sredinama dobiva mnogo pažnje zbog toksičnosti, obilja i perzistentnosti u okolišu te kasnije akumulacije u vodenim staništima. Metali nisu biorazgradivi, bioakumulativni su i na taj način oštećuju biotu vodenih tijela (Pandey et al., 2019). Mogu se nakupiti u mikroorganizmima, vodenoj flori i fauni koji pak mogu ući u ljusku prehranu i tako izazvati zdravstvene probleme (Varol i Sen, 2011).

Teški metali se tijekom svojeg transporta raspodjeljuju između vodene faze i sedimeta. Zbog sorpcije, hidrolize i koprecipitacije samo mali dio slobodnih metalnih iona ostaje otopljen u vodi dok je većina vezana uz sediment. Osnovni fizikalni procesi kojima se vrši transport zagađivača od izvora su: advekcija, difuzija (molekularna i turbulentna) i disperzija. Advekcija predstavlja kretanje kemijskih tvari kao posljedica kretanja vodene mase ili zračne mase u atmosferi. Kretanje vode odvija se kroz mješanje i turbulencije što dovodi do disperzije i raspoređivanja kemijske komponente u širem vodenom području. Difuzija u vodi je relativno spor proces. Difuzno kretanje je u poroznim sedimentima uvjetovano osobinama zagađivača i sedimenta, kao što su hidrofobnost spoja i sadržaj organske materije sedimenta. Difuzija je od najveće važnosti u dubljim slojevima sedimenta ispod biotičke/fizičke zone resuspendiranog mješanja i u površinskim sedimentima koji nisu podvrgnuti mješanju od strane biote i resuspenziji (Krčmar, 2010).

## Faktori distribucije teških metala

Svaki od faktora okoliša (pH, organska materija, temperatura, slainitet) predstavlja jedinstven utjecaj na distribuciju metala u sedimentu. pH, oksidacijsko-redukcijski potencijal (ORP) i organska materija (OM) najvažniji su faktori distribucije teških metala. Njihova mala varijacija značajno utječe na distribuciju metala. Osim pH, OM i ORP, neki drugi čimbenici, kao što je temperatura, salinitet, vrste metala i vrijeme zadržavanja također mogu utjecati na raspodjele teških metala u sedimentu. Osim toga, veću potencijalnu biodostupnost ima metal koji je tek vezan na česticu sedimenta od metala koji je već duže vrijeme vezan (Peng et al., 2009).

pH faktor je ključan parametar koji kontrolira ponašanje metala u sedimentu. Smanjenjem pH u sedimentu smanjuje se adsorpcijska sposobnost i biodostupnost metala i povećavana njihova mobilnost (Peng et al., 2009). Postoji granični pH koji kontrolira mobilnost teških metala i ukoliko je dostignut taj pH, metal će biti otpušten iz sedimenta. Za različite metale granični pH je različit. Na primjer kada je pH jednak 4.0, mobilnost opada na slijedeći način: Zn>Cd>Ni>As>Cu>Pb. Eh-pH dijagram ili Pourbaix dijagram daje informacije o stabilnosti pojedinih metalnih vrsta kao funkcije potencijala i pH vrijednosti. Dostupno je preko 70 dijagrama azličitih metala (URL 6).

Organska materija je važna komponenta suspendiranih čestica i čestica sedimenta koja otkriva biogeokemijske procese u vodenom okolišu. Prema Liu et al. (2019) postje dva izvora organske materije: alohtoni ulaz i autohtona produkcija. Glavni izvor autohtone OM je fitoplankton i vodena makrofita, dok glavni izvor alohtone OM je terestrički materijal. OM kontrolira geokemijske procese u vodenom okolišu kao pufer, igra važnu ulogu ponašanju i transportu toksičnih organskih i anorganskig zagađivača kao i u kruženju hranjivih tvari (Selberg et al., 2011).



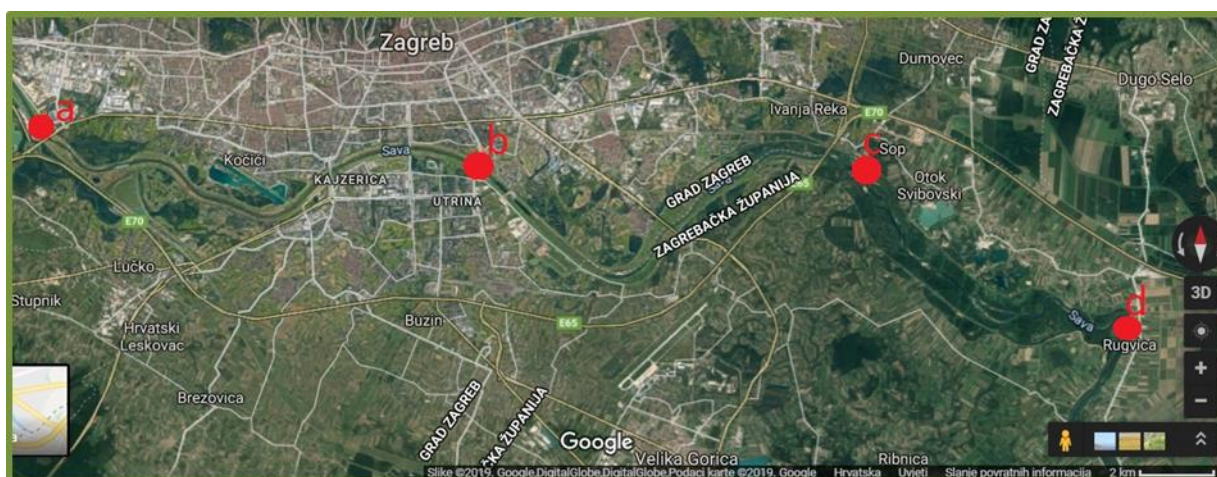
Organski spojevi u sedimentu, prisutni u značajnim količinama u obliku čestica imaju važnu ulogu u transformaciji potencijalno toksičnih metala. Topivost organskih tvari određuje mobilnost teških metala. Kompleksiranje metalnih iona s netopljivim organskim spojevima može snažno sniziti njihovu mobilnost, dok je stvaranje topivih metalnih kompleksa s otopljenim organskim spojevima povećava njihovu mobilnost. U prirodnim rijekama ili jezerima OM se uglavnom sastoji od humičnih i fluvičnih tvari. Zbog kompleksne građe organske materije, reakcije između organskog kompleksa i metala teško je predvidjeti. U većini uvjeta precipitacija, koprecipitacija i flokulacija imaju značajnu ulogu u vezanju teških metala (Peng et al., 2009).

ORP je također jedan od važnijih faktora koji utječu na mobilnost potencijalno toksičnih metala. U anoksičnom sedimentu najvažniji proces je redukcija sulfata, pri čemu nastaju reaktivni sulfidi. Metali koji formiraju manje topljive sulfide od FeS kao npr. nikel, cink, kadmij, bakar, olovo i živa mogu okrenuti reakciju precipitacije u svoju korist, uklanjajući se iz intersticijalne vode precipitacijom metalnog sulfida pri čemu se oslobađa željezo (Peng, 2009, Krčmar, 2010). Kad se ORP povećava u sedimentu uz prisustvo kisika, stopa oksidacije metalnih sulfida i razgradnja spojeva organske materije se također povećava. Oboje može ubrzati izdvajanje adsorbirane/kompleksirane potencijalno toksične metale. Oslobođanje  $H^+$  iona u poru vodu povećava pH vrijednost sedimenta i uzrokuje sekundarno oslobađanje metala. S godišnjim varijacijama redoks potencijala u sedimentu, metali podliježu sezonskim oslobađanjima i vezivanjima. Ova pojava je naročito značajna za rijeke koje prouzrokuju velike poplave. Npr. u Mulde rezervoaru (Njemačka), zabilježeno je prosječno 18 tona Zn iz sedimenta u vodu dok sediment biva podvrgnut mješanju i oksidaciji prilikom poplave što vodi do značajnog povećanja koncentracije Zn u vodi (Peng, 2009, Krčmar, 2010).

## METODE ISTRAŽIVANJA

### Terenski rad i prikupljanje uzoraka

Uzorci su prikupljeni u ožujku 2019. na rijeci Savi na njezinom toku kroz grad Zagreb (Slika 5). Uzeti su uzorci sedimenta i vode na četiri lokacije: (a), ispod mosta na Jankomiru, 26,34 km uzvodno ispusta pročišćivača otpadnih voda; (b), ispod mosta Mladosti, 13,69 km uzvodno ispusta pročišćivača otpadnih voda; (c) 50 m nizvodno ispusta iz pročišćivača otpadnih voda; (d) u Rugvici, 10,60 km nizvodno ispusta pročišćivača otpadnih voda (Slika 6 - 9). Voda je sakupljena ručno, kanticom iz potpovršinskog sloja u dvije bočice od 2 dcl kao i oko 1 kg sedimenta lopaticom u plastične vrećice. Po dolasku u laboratorij odmah je izmjerena pH vrijednost vode i električna vodljivost što je opisano u narednim poglavljima. Potom su uzorci vode filtrirani kroz filtar pora 65  $\mu\text{m}$  u kivetu, za daljnje analize određivanja metala. Voda u kiveti je zakiseljena 1%-tnom otopinom dušične kiseline velike čistoće. Uzorci sedimenta spremljeni su na hladno do daljnjih analiza.



Slika 5. Lokacije uzorkovanja vode i sedimenta ispod mosta na Jankomiru (a), ispod mosta Mladosti (b), 50 m od ispusta pročišćivača otpadnih voda (c) i u Rugvici (d) (preuzeto iz Google Maps, 29.05.2019.).



Slika 6. Lokacija uzorkovanja a, ispod mosta na Jankomiru.



Slika 7. Lokacija uzorkovanja b, ispod mosta Mladosti.



Slika 8. Lokacija uzorkovanja c, 50 m od ispusta pročišćivača otpadnih voda.



Slika 9. Lokacija uzorkovanja d, Rugvica.

## Određivanje pH vrijednosti i električne vodljivosti vode

pH je mjera kiselosti neke otopine, određuje se prema koncentraciji vodikovih ( $H^+$ ) iona. pH je jednak negativnom logaritmu koncentracije vodikovih iona. Koncentracija vodikovih iona, pH, određuje se mjerenjem elektromotorne sile između indikatorske (radne) i referentne elektrode. Kao radna elektroda koristi se staklena elektroda, a kao referentna elektroda obično se koristi zasićena kalomel elektroda (z.k.e.) Elektromotorna sila mjeri se pH-metrom, tj. voltmetrom visokog otpora, kalibriranim na poznate vrijednosti pH. Ako u vodi prevladavaju vodikovi ioni, voda ima kiselu reakciju, ako prevladavaju hidroksilni ioni, ima lužnatu reakciju. Ako je odnos aniona i kationa u vodi jednak, onda ima neutralnu reakciju. Većina prirodnih voda ima pH od 4.5 do 8.3. U prirodnim vodama, pH regulira ravnoteže ugljikova (IV) oksida i karbonata i može se kretati od 4,5 do 8,5 na što može utjecati prisutnost humusnih tvari. U nekim slučajevima i prisutnost soli koje hidroliziraju mijenja pH otopine. Otpadne i zagađenje vode mogu imati mnogo više ili niže pH vrijednosti (Generalić i Krka, 2012). pH vrijednost i električna vodljivost izmjereni su na instrumentu SevenMulti (Mettler Toledo)(Slika 10), pH prema normi HRN EN ISO 10523:2012, a vodljivost prema normi HRN EN 27888:2008.



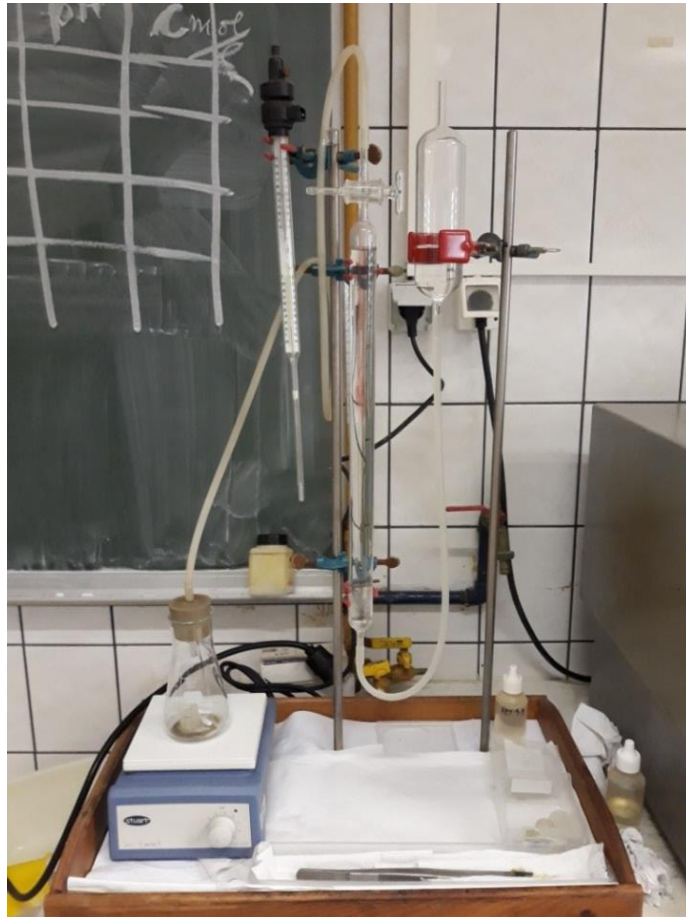
Slika 10. Uređaj za mjerenje pH i električne vodljivosti (Hrvatske vode).

Dio uzorka vode iz plastične bočice prebačen je u staklenu čašu. Poslije svakog mjerenja, elektrode su ispirane destiliranom vodom i pobrisane papirnatim ručnikom. Elektroprovodljivost je sposobnost neke tvari da provodi električnu struju. Struja prolazi kroz ioniziranu vodu ili vodu koja sadrži otopljene minerale. Destilirana voda je slab vodič električne energije. Povećanjem primjesa u vodi povećava se električna vodljivost. Provodljivost ovisi o ionima prisutnim u vodi, o koncentraciji iona, pokretljivosti iona i o temperaturi na kojoj se određuje provodljivost. Elektroprovodljivost se izražava u mikro Simens-ima po centimetru ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Mjerenjem elektroprovodljivosti uzorka vode, procjenjuje se količina otopljenih tvari u vodi (Mayer, 1993).

## Kalcimetrija

Za kvalitativno određivanje karbonata u sedimentu korištena je kalcimetrija na sva četiri uzorka, ukupno 8 uzoraka, na principu volumetrije plina Scheiblerovom metodom na Scheiblerovom kalcimetru Mineraloško petrografskog zavoda (Slika 11). Sediment je prije analize osušen do konstantne težine u mikrovalnoj peći na  $60^\circ$ . Standard, pa tako i uzorak prvo je potrebno izvagati na analitičkoj vagi te je za analizu korišteno oko 500 mg standarda i oko 1 g uzorka. Prije početka određivanja udjela karbonata na uzorcima, napravljeno je mjerenje standarda, odnosno čistog kalcijevog karbonata, tri puta po 500 mg, radi kalibracije uređaja. U Erlenmeyerovu tikvicu stavljena je izvagana masa kalcijevog karbonata, magnet te mala plastična čašica s 5 ml 10%-tnom otopinom klorovodične kiseline. Tikvica se zatvori gumenim čepom koji je preko cjevčice povezan sa Scheiblerovim aparatom. Razina vode mora biti na 0, a sustav potpuno zatvoren. Zatim se uključi magnetna miješalica, a kad HCl dođe u kontakt s karbonatom dolazi do oslobađanja  $\text{CO}_2$  koji potiskuje vodu u srednjoj graduiranoj cijevi kalcimetra. Volumen oslobođenog plina se očitava u ml tj. u  $\text{cm}^3$  te se pomoću formule (1) izračuna udio karbonata koji za referentni materijal treba iznositi 100 % +/- 1%. Isti postupak ponovljen je i za uzorke sedimenta. Također, važno je očitati temperaturu i tlak zraka u laboratoriju jer se uzimaju u obzir pri izračunima udjela karbonata.

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{V (\text{CaCO}_3) \times \text{stehiometrijski faktor} \times \text{pt faktor}}{m (\text{uzorak})} \times 100 \quad (1)$$

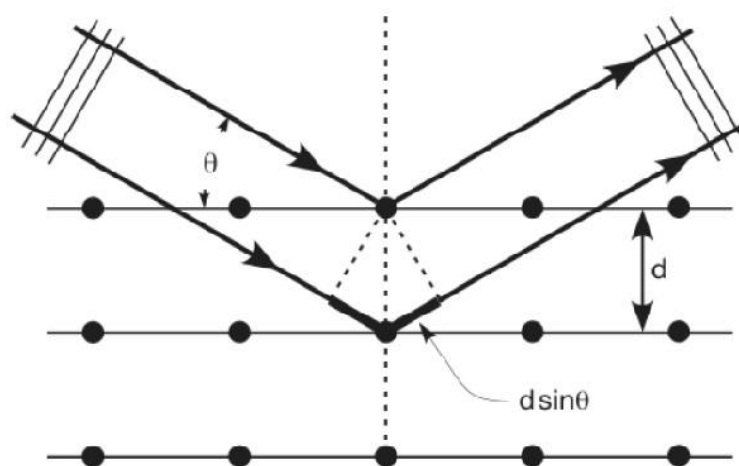


Slika 11. Scheiblerov kalcimetar (laboratorij Mineraloško -petrografskog zavoda, PMF).

## Fazna analiza

Metoda rendgenske difrakcije jedna je od standardnih metoda određivanja mineralnog sastava sedimenta (Slika 12). Rendgenska difrakcija je provedena na uređaju Philips PW3040/60 X`Pert PRO s CuK $\alpha$  zračenjem uz napon od 45 kV i jakost struje od 45 mA (Slika 13). Podaci su prikupljeni između 4 i 63  $2\theta$ . Program za obradu podataka je Philips X`Pert High Score Plus kojim se uspoređuju dobivene vrijednosti s vrijednostima iz JCPDS baze podataka i određuju faze u uzorke.

Rendgenska difrakcijska analiza koristi se za analizu kristaliničnih uzoraka. Uzorci za rendgensku difrakcijsku analizu većinom su praškasti polikristalinični uzorci (puno sitnih kristala nasumične prostorne orijentacije). Pri rendgenskoj analizi koristi se difraktometar. S njime se mjeri intenzitet zračenja ( $2\theta$ ). Intenzitet difraktiranog zračenja ovisi o broju, vrsti i položaju atoma u kristalnoj ćeliji. Rezultat mjerenja difraktometrom je difraktogram – grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu (Macan, 2006).



Slika 13. Prikaz uvjeta koji moraju biti zadovoljeni da bi došlo do difrakcije (Ilijanić, 2016).

Rendgenska analiza zasniva se na Braggovoj interpretaciji pojave maksimuma na difraktogramu. W. Bragg i njegov sin su pojednostavili pojavu difrakcije interpretirajući je kao refleksiju rendgenskog zračenja od ekvidistantnih paralelnih ploha unutar kristala prikazano jednadžbom 2. Te plohe su međusobno udaljene za razmak  $d$ . Određivanjem difrakcijskog kuta  $\Theta$  (pod kojim dolazi do pojačavanja amplituda difraktiranih zraka) i poznavajući valnu duljinu upadne zrake  $\lambda$  možemo odrediti udaljenost ekvidistantnih ploha  $d$ :

$$\text{Braggova jednadžba} \qquad 2d_{hkl}\sin \Theta = n\lambda \qquad (2).$$

Za potrebe diplomskog rada na instrumentu su snimljeni uzorci sedimenta s 4 lokacije. Snimani su homogenizirani i osušeni sediment, čiji rezultati snimanja predstavljaju ukupni mineralni sastav uzorka (bulk) i frakcija manja od 0,063 mm. Za svako snimanje uzorak je potrebno usitniti u tarioniku, do homogene smjese praha. Zatim se uzorak stavi na aluminijski nosač i poravna da bude površina u razini nosača.



Slika 13. Uređaj za rendgensku difrakciju praha Mineraloško petrografskog zavoda, PMF.



## Određivanje ukupnog i otopljenog organskog ugljika (TOC i DOC)

Kao kvantitativno mjerilo OM-a u vodenim sustavima najčešće se koristi ukupni organski ugljik (eng. *total organic carbon*, TOC). Ukupni organski ugljik je zbroj organski vezanog ugljika prisutnog u vodi, vezanog za otopljenu ili suspendiranu tvar. Otopljeni organski ugljik (eng. *dissolved organic carbon*, DOC) podrazumijeva čestice promjera manjeg od 0,45 µm. Jedan je od najvažnijih parametara u procjeni zagađenosti vode zagađivalima. Ne primjenjuje se kao kvalitativni, nego samo kao kvantitativni pokazatelj prisutnosti organske tvari, odnosno neizravna je mjera prisutnosti organskoga ugljika u vodi, koja ne daje informaciju o prirodi ili strukturi organske tvari u vodi.

Unezagađenim vodama, TOC je posljedica prisutnosti huminskih tvari te biljnih i životinjskih ostataka koji se ne mogu razgraditi mikrobnom aktivnošću. Spojevi kojih ima u najvećoj količini su lignin, fulvinska kiselina i tanini. Svi oni lako grade kompleksne spojeve s teškim metalima, što znatno utječe na njihovu topljivost u vodi te također utječe na povećanje koncentracije teških metala do razine kada oni postaju toksični za živi svijet. Sve vrste vode, bez obzira na to koliko čiste, sadrže određenu količinu organskih tvari.

Pri određivanju TOC- a mora se uzeti u obzir tip vode koja se ispituje, a količina TOC- a u bilo kojem tipu vode ovisi i o temperaturi, salinitetu, pH vrijednosti vode, mikrobnj aktivnosti te okolnoj vegetaciji. Koncentracija TOC-a može varirati u rasponu od 1 mg/L do 10 g/L. U podzemnim vodama ona može biti niža od 1 mg/L, u jezerima i rijekama može se kretati u rasponu 2-10 mg/L, a u barama i močvarama može doseći i vrijednosti od 10 g/L (Visco et al., 2005).



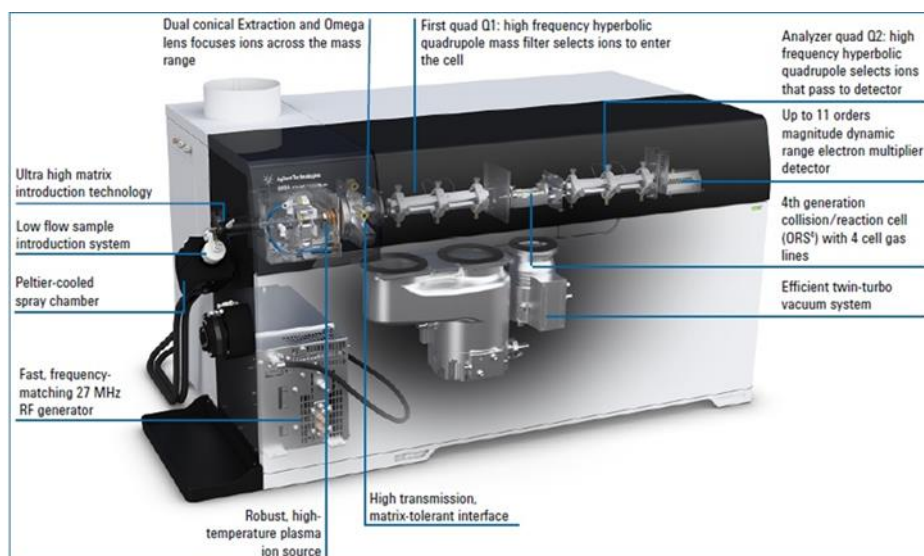
Slika 14. Uređaj Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub> (preuzeto iz URL 7).

Ukupni organski ugljik (TOC) i ukupni dušik određeni su metodom kemiluminiscencije na instrumentu Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub> uz dodatak TNM jedinice za mjerenje ukupnog dušika (Total nitrogen measuring unit), TOC prema normi HRN EN 1484:2002, a ukupni dušik prema normi ISO/TR 11905-2:1997. Metoda za određivanje ukupnog organskog ugljika temelji se na spaljivanju uzorka pri visokoj temperaturi u kvarcnoj kiveti uz Pt-katalizator pri čemu se nastali CO<sub>2</sub> detektira na detektoru. Prije spaljivanja uzorak se zakiseljava kloridnom kiselinom pri čemu se anorganski ugljik u obliku hidrogenkarbonata i karbonata prevede u CO<sub>2</sub> koji se na instrument otplinjava sintetskim zrakom.

## Induktivno spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS)

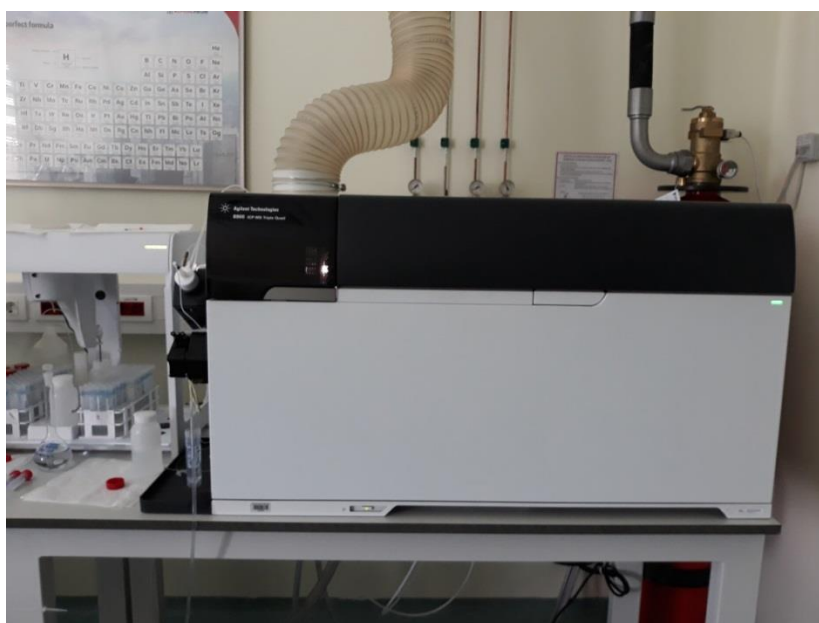
Analiza metala u vodi i sedimentu provedena je u laboratoriju Hrvatskih voda na Agilent 8900 ICP-MS Triple Quad (Slika 15) uz dodatak  $30 \mu\text{gL}^{-1}$  Ge, Y, In i Tb kao internih standarda, prema normi HRN EN ISO 17294-2:2016. Metoda se temelji na induktivno spregnutoj plazmi (eng. *ICP-Inductively Coupled Plasma*) pomoću koje dolazi do procesa proizvodnje iona, te spektrometrije masa (eng. *MS-Mass Spectrometry*) pomoću koje se detektiraju i identificiraju ioni, tj. atomi i molekule. Uzorak se uvodi u instrument, prevodi se zatim u aerosol, te zagrijava na 6000 do 10000 K u plazmi argona. Slijedi uparavanje i proces kidanja molekulskih veza, pri čemu nastaju ionizirani atomi (ioni) koji prolaze iz plazme u spektrometar masa i razdvajaju se temeljem odnosa masa/naboj, što je osnova njihove detekcije i identifikacije. Kontrola kakvoće ICP-MS metode izvršena je analizom certificiranog referentnog materijala Anas-38. Za izradu baždarnih pravaca i internih standarda korištene su Agilent multi-elementtalne kalibracijske otopine. Prije mjerenja uzorci su profiltrirani kroz filter papir sa porama od  $45 \mu\text{m}$ . Analize metala svih uzoraka sedimenta izvedene su na frakciji manjoj od  $63 \mu\text{m}$ ) korištenjem ICP-MS metode prethodnim digeriranjem u mikrovalnoj pećnici Multivawe 3000 Anton Paar sa zlatotopkpm (7,5 ml suprapur  $\text{HNO}_3$  i 2,5 ml puriss HCL) prema normi ISO 11466.

Ovaj uređaj za razliku od prijašnjih sličnih ima dva kvadrupolna masena filtera, Q1 i Q2, odvojena oktopolnom reakcijskom ćelijom (ORS) CRC (Slika 16). ICP-QQQ nadmašuje konvencionalni ICP-MS i pruža superiorniju kontrolu interferencija u reakcijskom načinu rada, zbog dodatnog kvadrupola Q1 pozicioniranog ispred CRC. Q1 odbacuje ne ciljane mase, tako da ioni koji ulaze u ćeliju su neovisni o sastavu matriksa uzorka. Ionski oktopolni vodič je optimalni vodič za ione He načina rada jer oktopol ima mali promjer u kombinaciji sa širokim područjima stabilnosti pa je ionski snop dobro fokusiran unutar oktopola i prijenos iona je visok (Agilent Application Handbook, 2016).



Slika 16. Prikaz ključnih dijelova instrumentu Agilent 8900 ICP-MS Triple Quad.

ICP-MS ima mnoge prednosti, ali i nedostake. Brza, jednostavna i multielementna analiza čini ovu tehniku poželju za analizu metalnih onečišćenja. Brzina analize je također prednost ove metode, s obzirom da mjerenje cijelog skupa elemenata traje nekoliko minuta. Prednost je vrlo niska granica detekcije, visoka osjetljivost, pokrivanje širokog raspona elemenata te smanjenje interferencije. Nedostak metode je visoka cijena uređaja, mogućnost interferencija i velika potrošnja argona.



Slika 15. ICP-MS Triple Quad (Hrvatske vode).

## Određivanje veličine čestica metodom laserske difrakcije

Određivanje veličine čestica sedimenta može se vršiti prema nekoliko podjela. Uglavnom se određuje prema Atterbergu (tablica 5) gdje je granica između gline i silta na 2 mikrona ili prema Uddenu i Wentworthu (tablica 4) gdje je granica gline i silta na 4 mikrona. Rezultati se prikazuju pomoću trokomponentnih dijagrama koji koriste udio pojedinih frakcija, te histograma i kumulativnih frekvencijskih krivulja koje u svom prikazu koriste *phi* jedinice. *Phi* jedinice dobivamo logaritaskom transformacijom Udden-Wentworthovom mjerila, a njihov odnos prikazan je jednačbom:  $\phi = -\log_2 d$ , pri čemu je *d* veličina čestica/zrna u milimetrima (Ilijanić, 2016).

Tablica 4. Mjerilo veličine zrna sedimenta i sedimentnih stijena prema Uddenu i Wentworthu (Tucker, 2008).

Duljina (mm)	$\phi$	Klasa	Naziv sedimenta/stijene	
4096	-12	veliki blok	megakonglomerat	
2048	-11	blok	šljunak konglomerat	
1024	-10			
512	-9			
256	-8			
128	-7	oblutak		
64	-6	valutica		
32	-5			
16	-4			
8	-3			
4	-2	granula		
2	-1	pijesak	pijesak	
1	0			
0.50	1		pijesak	pješčenjak
0.25	2			
0.125	3	prah (silt)	prah (silt)	
0.063	4			
0.031	5		prahovnjak (siltit)	
0.015	6			
0.008	7	glina	glina glinjak	
0.004	8			

Tablica 5. Veličina čestica tla prema Atterbergu (Tucker, 2008).

<b>Kamen</b>	>20 mm
<b>Šljunak</b>	20 – 2 mm
<b>Krupni pijesak</b>	2 – 0,2 mm
<b>Sitni pijesak</b>	0,2 – 0,02 mm
<b>Prah</b>	0,02 – 0,002 mm
<b>Glina</b>	< 0,002mm

Granulometrijska analiza napravljena je pomoću laserskog granulometra LS 13320 (Beckman Coulter, Inc.), (Slika 17). Prije same analize uzorci su dispergirani deioniziranom vodom, tretirani ultrazvukom i konstantno miješani pomoću magnetskog mješača da bi se spriječilo taloženje. Uzorci za ovu analizu ne moraju biti osušeni već mogu biti i zaleđeni. Pri radu laserskog granulometra uzorak ulazi u ćeliju gdje biva osvjetljen laserskom zrakom. Raspršenje laserske zrake bilježe foto-detektori kojih je ukupno 126, a smješteni su pod kutom do 35 stupnjeva u odnosu na optičku os. Intenzitet svjetla na svakom detektoru obrnuto je proporcionalan kutu raspršenja pri čemu se navedeni intenziteti pomoću složenih matematičkih algoritama pretvaraju u veličinske kategorije tj. relativne volumene (%) u određenoj klasi (Lučić, 2019).

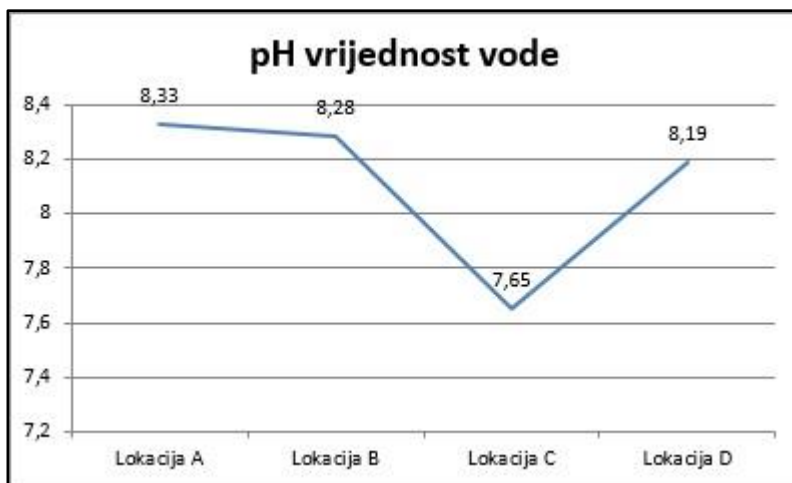


Slika 17. Laserski granulometar (Beckman Coulter LS 13 320), Institut Ruđer Bošković (preuzeto iz Ilijanić, 2016).

## REZULTATI

### Određivanje pH vrijednosti vode

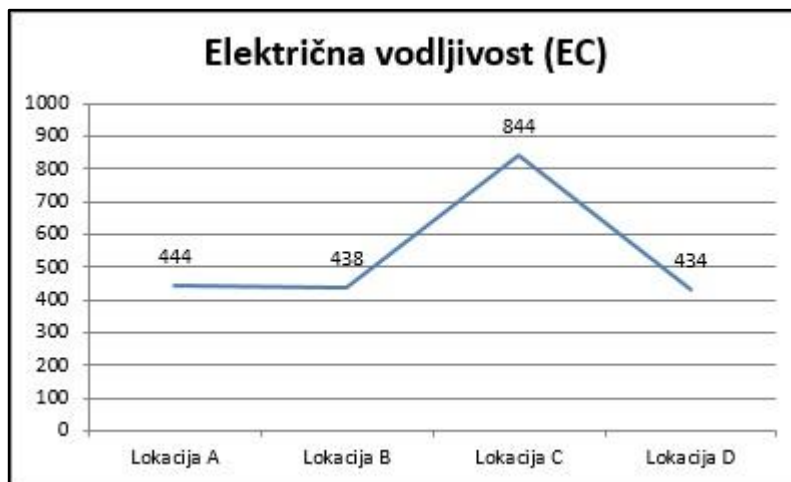
pH vode istraživanog područja rijeke Save kreće se od 7,65 do 8,33, odnosno nalaze se u blago alkalnom području. Rezultati su prikazani grafičkim prikazom na slici 18. Najniža pH vrijednost od 7,65 zabilježena je na lokaciji c, dok je najviša vrijednost na lokaciji a.



Slika 18. Grafički prikaz pH vrijednosti vode na lokacijama uzorkovanja (a, b, c i d).

### Određivanje električne vodljivosti (EC) vode

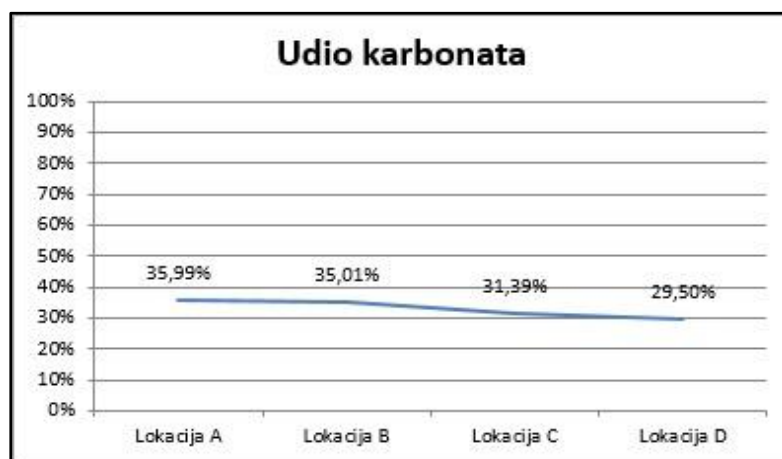
Električna vodljivost vode kreće se u rasponu od 434  $\mu\text{s}/\text{cm}$  do 844  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Najveća vrijednost zabilježena je na lokaciji c, dok je najniža vrijednost zabilježena na lokaciji d. Rezultati su prikazani grafičkim prikazom na slici 19.



Slika 19. Grafički prikaz električne vodljivosti vode na lokacijama uzorkovanja (a, b, c i d).

## Kalcimetrija

Kalcimetrijom je određen postotak karbonatne komponente u sedimentima. Na svakom uzorku napravljena su dupla, paralelna mjerenja, pri čemu je izračunata srednja vrijednost, a provjera instrumenta vršena je standardom, čistim  $\text{CaCO}_3$ . Rezultati su prikazani grafičkim prikazom na slici 20. Najviši udio karbonata u sedimentu zabilježen je na lokaciji a, a najniži na lokaciji d. Karbonatna komponenta smanjuje se nizvodno, od 35,99% do 29,50%.



Slika 20. Grafički prikaz udjela karbonata na lokacijama uzorkovanja (a, b, c i d).

## Fazna analiza

Mineralni sastav sedimenta (bulk) i frakcije  $< 0,063$  mm prikazan je u tablici 6. Analizirana su četiri bulk uzorka s različitih lokacija kao i njihove frakcije  $< 0,063$  mm. Svi bulk uzorci imaju sličan mineralni sastav, kvarc kao glavnu fazu. Kalcit, dolomit, muskovit i kaolinit su manje zastupljeni. Sve frakcije  $< 0,063$  mm također imaju kvarc kao glavnu fazu te uz manje zastupljene faze iz bulk-a, pojavljuju se albit i magnezijски kalcit.

Tablica 6. Mineralni sastav cjelovitog sedimenta (bulk) i frakcije  $< 0,063$  mm.

	GLAVNA MINERALNA FAZA	MANJE ZASTUPLJENI MINERALI				
	KVARC	KALCIT	MUSKOVIT	KAOLINIT	ALBIT	MAGNEZIJSKI KALCIT
<b>SEDIMENT (BULK)</b>	++	+	+	+	-	-
<b>FRAKCIJA <math>&lt; 0,063</math> mm</b>	++	+	+	+	+	+



## Induktivno spregnuta plazma s masenom sprektrometrijom (ICP-MS)

U tablici 7 i 8 prikazani su rezultati koncentracije metala, iona, hranjivih tvari, ukupnog organskog ugljika i ukupnog dušika u vodi, a u tablici 9 koncentracije metala u frakciji sedimenta < 0,063 mm. Na slici 21. grafički su prikazani potencijalno toksični elementi u sedimentu na lokacijama uzorkovanja.

Tablica 7. Koncentracije otopljenih metala u vodi (koncentracija  $\pm$  standardna devijacija).

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>Al</b> $\mu\text{g/L}$	11,8 $\pm$ 1,16	7,29 $\pm$ 0,956	4,850 $\pm$ 0,360	7,47 $\pm$ 0,551
<b>As</b> $\mu\text{g/L}$	0,365 $\pm$ 0,019	0,365 $\pm$ 0,036	0,500 $\pm$ 0,22	0,339 $\pm$ 0,031
<b>B</b> $\mu\text{g/L}$	6,83 $\pm$ 0,177	6,59 $\pm$ 0,190	19,8 $\pm$ 0,225	6,89 $\pm$ 0,086
<b>Ba</b> $\mu\text{g/L}$	17,3 $\pm$ 0,239	17,3 $\pm$ 0,291	27,6 $\pm$ 0,347	17,5 $\pm$ 0,233
<b>Be</b> $\mu\text{g/L}$	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
<b>Cd</b> $\mu\text{g/L}$	0,018 $\pm$ 0,0007	0,014 $\pm$ 0,0006	0,010 $\pm$ 0,0007	0,014 $\pm$ 0,0007
<b>Co</b> $\mu\text{g/L}$	0,084 $\pm$ 0,006	0,088 $\pm$ 0,009	0,194 $\pm$ 0,019	0,089 $\pm$ 0,007
<b>Cr</b> $\mu\text{g/L}$	0,497 $\pm$ 0,037	0,290 $\pm$ 0,015	0,506 $\pm$ 0,037	0,295 $\pm$ 0,005
<b>Cs</b> $\mu\text{g/L}$	<0,015	<0,015	0,045 $\pm$ 0,004	<0,015
<b>Cu</b> $\mu\text{g/L}$	1,99 $\pm$ 0,053	1,53 $\pm$ 0,061	1,89 $\pm$ 0,033	1,64 $\pm$ 0,039
<b>Fe</b> $\mu\text{g/L}$	17,1 $\pm$ 0,332	8,87 $\pm$ 0,233	38,8 $\pm$ 0,556	10,9 $\pm$ 0,186
<b>Li</b> $\mu\text{g/L}$	0,890 $\pm$ 0,082	0,839 $\pm$ 0,113	3,40 $\pm$ 0,044	0,794 $\pm$ 0,073
<b>Mn</b> $\mu\text{g/L}$	6,48 $\pm$ 0,119	2,98 $\pm$ 0,083	19,9 $\pm$ 0,321	4,28 $\pm$ 0,127
<b>Mo</b> $\mu\text{g/L}$	0,476 $\pm$ 0,012	0,400 $\pm$ 0,019	0,344 $\pm$ 0,022	0,436 $\pm$ 0,008
<b>Ni</b> $\mu\text{g/L}$	0,311 $\pm$ 0,022	0,363 $\pm$ 0,030	2,15 $\pm$ 0,111	0,304 $\pm$ 0,018
<b>Pb</b> $\mu\text{g/L}$	0,237 $\pm$ 0,008	0,206 $\pm$ 0,014	0,401 $\pm$ 0,011	0,083 $\pm$ 0,004
<b>Rb</b> $\mu\text{g/L}$	0,984 $\pm$ 0,036	0,970 $\pm$ 0,066	5,98 $\pm$ 0,105	1,04 $\pm$ 0,033
<b>Sb</b> $\mu\text{g/L}$	0,097 $\pm$ 0,008	0,156 $\pm$ 0,008	0,201 $\pm$ 0,017	0,105 $\pm$ 0,009
<b>Sn</b> $\mu\text{g/L}$	0,041 $\pm$ 0,001	0,041 $\pm$ 0,002	0,205 $\pm$ 0,026	0,042 $\pm$ 0,004

→ Nastavak tablice

<b>Sn μg/L</b>	<b>0,041±0,001</b>	<b>0,041±0,002</b>	<b>0,205±0,026</b>	<b>0,042±0,004</b>
<b>Sr μg/L</b>	126±1,75	122±1,73	205±2,92	118±2,02
<b>Ti μg/L</b>	0,263±0,021	0,170±0,012	0,216±0,015	0,155±0,013
<b>Tl μg/L</b>	0,004±0,0003	0,003±0,0002	<0,003	<0,003
<b>U μg/L</b>	0,553±0,018	0,530±0,014	0,735±0,022	0,496±0,014
<b>V μg/L</b>	0,364±0,020	0,328±0,044	0,387±0,055	0,319±0,035
<b>Zn μg/L</b>	3,76±0,133	4,15±0,125	21,6±0,536	4,74±0,219
<b>Zr μg/L</b>	0,056±0,004	0,083±0,007	0,060±0,007	0,059±0,007

Tablica 8. Koncentracije iona, hranjivih tvari, ukupnog dušika (TN) i ukupnog organskog ugljika (TOC) u vodi.

	A	B	C	D
<b>Na mg/L</b>	8,65	8,21	53,4	9,40
<b>K mg/L</b>	1,86	1,58	12,0	2,24
<b>Mg mg/L</b>	14,9	14,9	21,0	15,2
<b>Ca mg/L</b>	66,2	66,0	94,9	65,9
<b>Fluoridi mg/L</b>	0,0576	0,0488	0,0612	0,0476
<b>Kloridi mg/L</b>	10,7	10,5	65,6	11,7
<b>Sulfati mg/L</b>	14,6	14,3	35,4	15,2
<b>Amonij mg/L</b>	0,0522	0,0315	2,43	0,0825
<b>Nitrati mg/L</b>	1,29	1,34	8,55	1,51
<b>Nitriti mg/L</b>	0,0252	0,0181	0,641	0,0339
<b>TN mg/L</b>	1,63	1,65	15,3	1,94
<b>TOC mg/L</b>	1,68	1,71	4,39	1,87

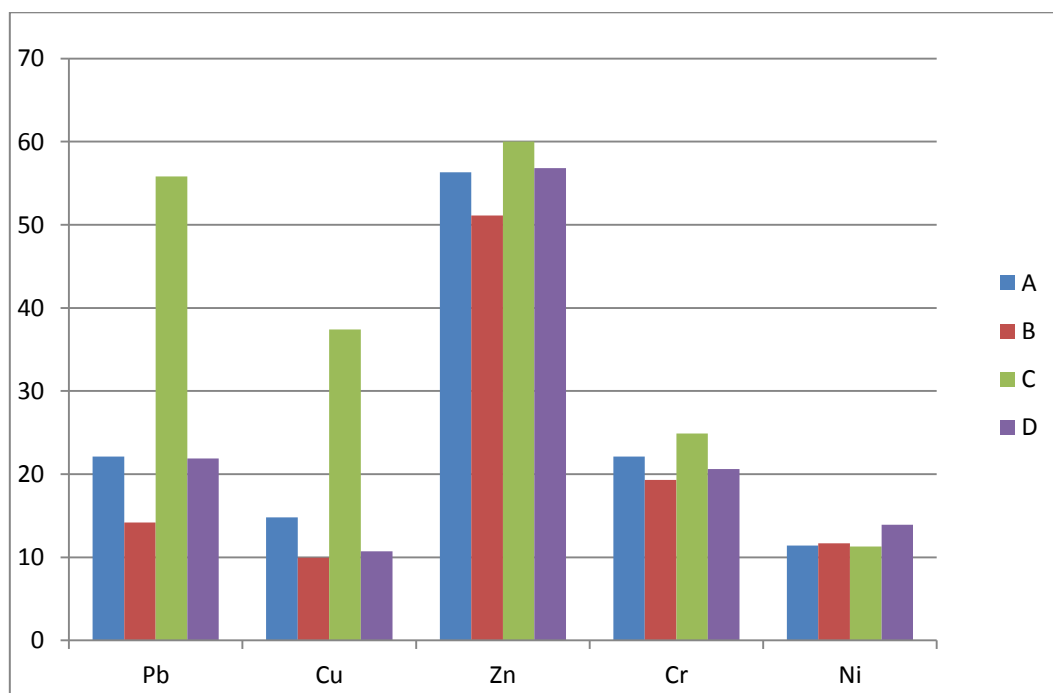
Tablica 9. Koncentracija elemenata u frakciji sedimenta < 0,63 $\mu$ m.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>Al mg/kg</b>	8480 $\pm$ 261	9027 $\pm$ 193	7328 $\pm$ 277	11313 $\pm$ 414
<b>As mg/kg</b>	3,50 $\pm$ 0,151	4,13 $\pm$ 0,069	3,71 $\pm$ 0,063	3,67 $\pm$ 0,060
<b>B mg/kg</b>	39,3 $\pm$ 0,688	39,9 $\pm$ 0,997	27,5 $\pm$ 0,791	40,9 $\pm$ 1,49
<b>Ba mg/kg</b>	109 $\pm$ 1,11	205 $\pm$ 7,02	141 $\pm$ 3,59	148 $\pm$ 7,53
<b>Be mg/kg</b>	0,370 $\pm$ 0,017	0,329 $\pm$ 0,016	0,258 $\pm$ 0,009	0,367 $\pm$ 0,010
<b>Ca mg/kg</b>	35874 $\pm$ 2402	37231 $\pm$ 1592	36856 $\pm$ 1762	32390 $\pm$ 2035
<b>Cd mg/kg</b>	0,257 $\pm$ 0,009	0,256 $\pm$ 0,010	0,213 $\pm$ 0,005	0,309 $\pm$ 0,014
<b>Co mg/kg</b>	3,40 $\pm$ 0,123	3,31 $\pm$ 0,078	2,67 $\pm$ 0,036	3,22 $\pm$ 0,101
<b>Cr mg/kg</b>	22,1 $\pm$ 0,989	19,3 $\pm$ 0,405	24,9 $\pm$ 0,549	20,6 $\pm$ 0,813
<b>Cs mg/kg</b>	1,56 $\pm$ 0,018	1,64 $\pm$ 0,041	1,17 $\pm$ 0,022	2,11 $\pm$ 0,037
<b>Cu mg/kg</b>	14,8 $\pm$ 0,427	9,94 $\pm$ 0,208	37,4 $\pm$ 0,692*	10,7 $\pm$ 0,283
<b>Fe mg/kg</b>	11495 $\pm$ 217	12145 $\pm$ 247	11837 $\pm$ 186	11173 $\pm$ 274
<b>K mg/kg</b>	4770 $\pm$ 335	5780 $\pm$ 261	4059 $\pm$ 182	5991 $\pm$ 483
<b>Li mg/kg</b>	6,21 $\pm$ 0,406	6,79 $\pm$ 0,401	5,09 $\pm$ 0,421	7,75 $\pm$ 0,709
<b>Mg mg/kg</b>	31487 $\pm$ 2585	31016 $\pm$ 1791	31239 $\pm$ 1591	28419 $\pm$ 1705
<b>Mn mg/kg</b>	298 $\pm$ 8,35	290 $\pm$ 5,19	232 $\pm$ 6,76	197 $\pm$ 28,6
<b>Mo mg/kg</b>	0,974 $\pm$ 0,050	0,736 $\pm$ 0,028	0,694 $\pm$ 0,024	0,442 $\pm$ 0,030
<b>Na mg/kg</b>	763 $\pm$ 65,9	1023 $\pm$ 60,3	627 $\pm$ 38,5	673 $\pm$ 48,2

➔ Nastavak tablice

<b>Pb mg/kg</b>	<b>22,1±0,338</b>	<b>14,2±0,388</b>	<b>55,8±0,266*</b>	<b>21,9±1,13</b>
<b>Rb mg/kg</b>	23,9±0,400	24,7±0,381	18,8±0,326	30,4±0,581
<b>Sb mg/kg</b>	0,411±0,010	0,490±0,019	0,475±0,012	0,563±0,013
<b>Se mg/kg</b>	0,570±0,045	0,480±0,042	0,391±0,040	0,615±0,050
<b>Sn mg/kg</b>	33,8±0,386	2,91±0,086	32,5±0,229	10,9±0,582
<b>Sr mg/kg</b>	120±2,28	117±2,91	131±2,52	102±2,62
<b>Ti mg/kg</b>	498±28,7	544±19,5	730±27,5	582±33,0
<b>Tl mg/kg</b>	0,155±0,004	0,151±0,002	0,114±0,003	0,187±0,004
<b>U mg/kg</b>	0,966±0,019	0,996±0,023	0,895±0,010	1,05±0,057
<b>V mg/kg</b>	20,7±0,858	21,2±0,481	21,1±0,503	22,5±0,823
<b>Zn mg/kg</b>	56,3±1,08	51,1±0,791	60,0±0,927	56,8±1,44
<b>Zr mg/kg</b>	3,67±0,103	3,60±0,056	3,60±0,045	4,31±0,109

\*vrijednosti koje premašuju granične vrijednosti prema Prijedlogu graničnih vrijednosti teških metala u sedimentu iz tablice 1.



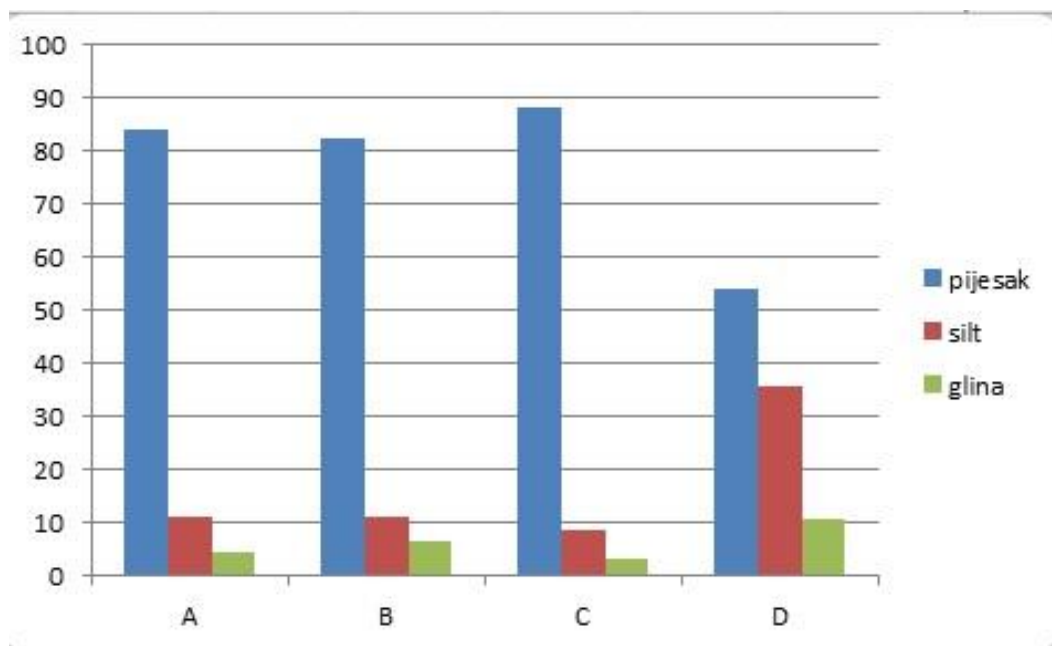
Slika 21. Prikaz koncentracija potencijalno toksičnih elemenata Pb, Cu, Zn, Cr i Ni u sedimentu na lokacijama uzorkovanja (a, b, c i d).

## Granulometrija

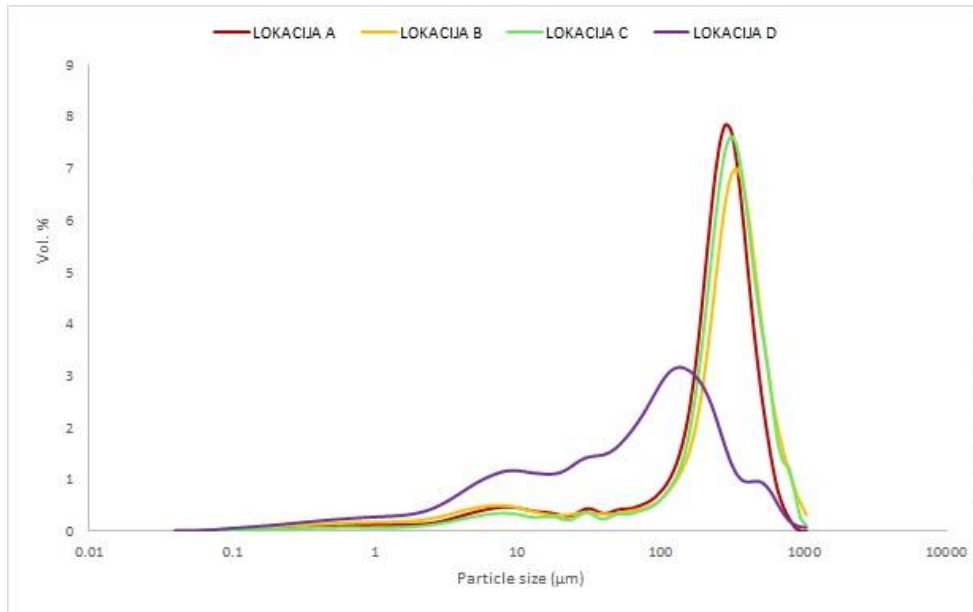
Nakon provedene analize granulometrijskog sastava metodom laserske difrakcije, dobiveni su udjeli pojedinih frakcija u uzorcima (a, b, c i d). Tablica 10. prikazuje rezultate prema Uddenu i Wentworthu gdje je granica gline i silta na 4 mikrona. Svi uzorci imaju najveći postatak pijeska, a najmanji gline (Slika 22 i 23). Prema trokomponentnom dijagramu pijesak-silt-glina, svi uzorci (a, b, c i d) definirani su kao siltozni pijesak (Slika 24).

Tablica 10. Prikaz rezultata granulometrije sedimenta prema Uddenu i Wentworthu

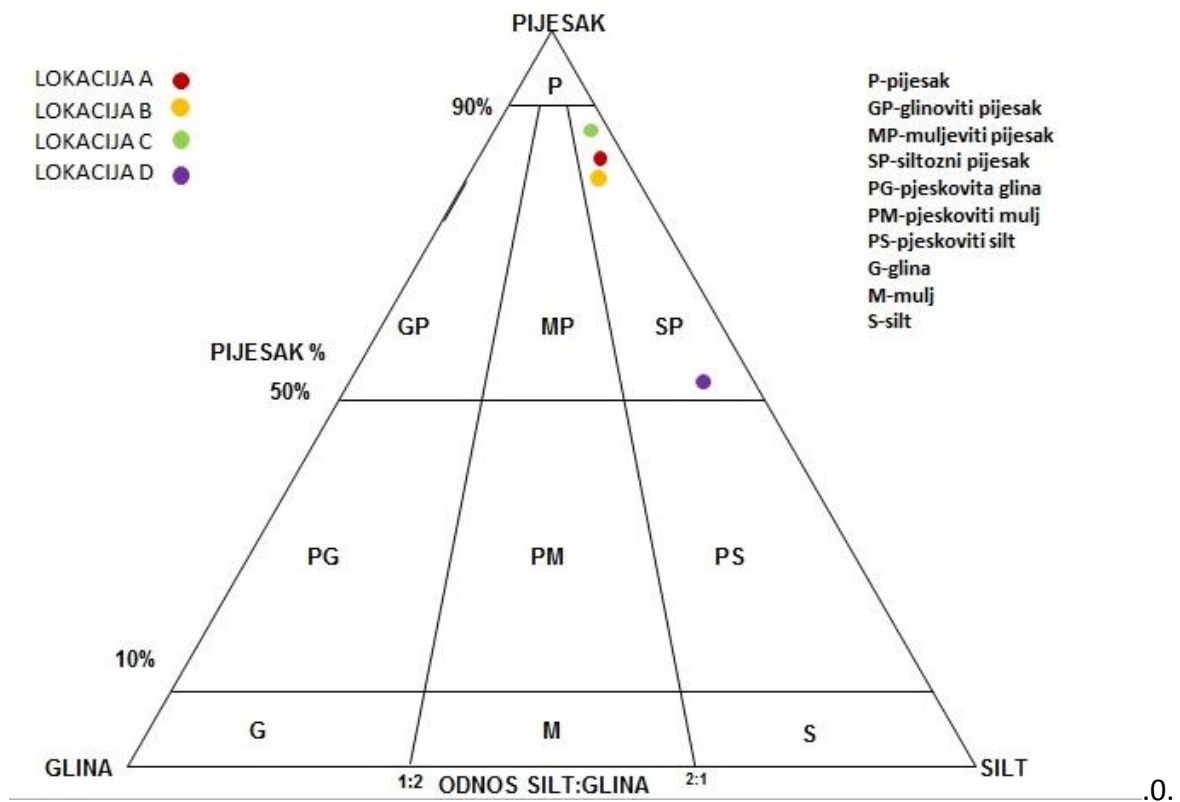
LOKACIJA	PIJESAK VOL.UDIO, %	SILT VOL.UDIO, %	GLINA VOL.UDIO, %	UKUPNO
A	84,12	11,28	4,60	100
B	82,23	11,28	6,49	100
C	88,36	8,54	3,10	100
D	53,86	35,60	10,54	100



Slika 22. Grafički prikaz granulometrijskog sastava sedimenta po lokacijama uzorkovanja (a, b, c i d).



Slika 23. Grafički prikaz raspodjele uzoraka s različitih lokacija uzorkovanja (a, b, c i d) prema veličini čestica



Slika 24. Raspodjela uzoraka u trokomponentnom dijagramu pijesak-silt-glina, GRADSTAT 8.0.

## RASPRAVA

Istraživano područje toka rijeke Save, u duljini od 36,37 km, od Jankomira do Rugvice, pokazuje ujednačene vrijednosti istraživanih parametara u prve dvije točke uzorkovanja (a i b) dok se na trećoj točki uz sam ispušt pročišćivača otpadnih voda (c) uočavaju promjene u vrijednostima promatranih parametara (pH, električna vodljivost) te se vrijednosti na četvrtoj točki (d), nizvodno ispusta pročišćivača otpadnih voda, u Rugvici, ponovo približavaju vrijednostima iz točaka a i b. Najniža vrijednost pH od 7,65 izmjerena je na lokaciji c, dok se na ostalim lokacijama kreće oko 8. Ta promjena pH vrijednosti mogla bi se objasniti činjenicom da se prilikom pročišćavanja otpadnih voda u procesima obrade otpadnih voda koriste spojevi poput natrijeve lužine ili sumporne kisline kojima se neutraliziraju otpadne vode koje dovode do promjene pH (Gusak, 2016). Najveća vrijednost električne vodljivosti 844  $\mu\text{s}/\text{cm}$  izmjerena je također na lokaciji c. Postavlja se pitanje količine otopljenih spojeva i soli koje se nalaze u vodi koja se ispušta u rijeku Savu jer električna vodljivost uobičajeno ukazuje na prisutnost soli koje su topljive u vodi. To su uglavnom natrijske, kalijске, kalcijске i magnezijске soli koje mogu biti kloridi, sulfati ili karbonati (Morison, 2001; Gusak, 2016). Prema Levlin (2007) procesi koji u mnogim postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda uzrokuju promjene električne vodljivosti potječu od biološkog uklanjanja dušika. Pri biološkoj obradi otpadnih voda bakterije uklanjaju dušik pomoću dva biološka procesa: nitrifikacije i denitrifikacije. Budući da amonijak, nitrit i nitrat imaju gotovo jednaku molarnu vodljivost, transformacija amonijaka u nitrit ili nitrat dovodi do promjene u vodljivosti koja ovisi o tome koji će se drugi ioni proizvoditi ili utrošiti. Ako transformacija troši hidroksid ili električna vodljivost se smanjuje. Međutim, ako se pretvorbom proizvode vodikovi ioni, vodljivost se povećava.

Granulometrijom je određeno da svi uzorci sadrže najviše pjeskovite komponente, a najmanje glinovite komponente. Iz grafičkog prikaza granulometrijskog sastava po lokacijama (Slika 22) može se uočiti da lokacije a i b imaju približno podjednak udio pjeskovite, glinovite i siltozne komponente. Lokacija c ima najveći udio pjeskovite komponente, a na lokaciji d smanjuje se pjeskovita komponenta i povećava udio silta i gline.

Općenito, može se reći da se pjeskovita komponenta nizvodno smanjuje, a povećava se udio siltozne i glinovite komponente. Prema trokomponentnom dijagramu pijesak-silt-glina, svi uzorci imenovani su kao siltozni pijesak. Promjena u granulometriji na ispustu (c) mogla bi se objasniti činjenicom da se na samom početku procesa pročišćavanja otpadnih voda u zgradi s rešetkama nalazi se filter promjera 10 mm kroz koji prolaze čestice veličine pijeska, silta i gline. Iz samog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda izlazi sitnozrnati materijal te se zbog toga na lokaciji uzorkovanja c nalazi najviša koncentracija pijeska koji se istaloži odmah na ispustu, a silt i glina ostaju u suspenziji te se istalože nizvodno na lokaciji d.

Svi bulk uzorci imaju sličan mineralni sastav, kvarc kao glavnu fazu. Kalcit, dolomit, muskovit i kaolinit su manje zastupljeni. Frakcije  $< 0,063$  mm svih uzoraka također imaju kvarc kao glavnu fazu te se uz manje zastupljene faze iz bulk-a, pojavljuju albit i magnezijski kalcit. Karbonatna komponenta smanjuje se nizvodno, od 35,99 % do 29,50 %. Točke a i b imaju približno jednaku vrijednost karbonatne komponente, a značajnije se smanjuje od lokacije c (ispust pročišćivača otpadnih voda) prema lokaciji d. To smanjenje karbonatne komponente može se objasniti unosom nekarbonatnih minerala na mjestu ispusta, čime se smanjuje udio karbonatne komponente, svojevrsno razrjeđenja sedimenta na udio karbonata. U vodama koje izlaze iz pročišćivača ne očekuju se karbonati zbog pH 7,65 na lokaciji c, s time da je voda koja izlazi iz pročišćivača još i kiselija. Mineralni sastav sedimenta dominantno je odraz litoloških značajki istraživanog područja te je u skladu s ranijim opažanjima i ne odstupa od prijašnjih istraživanja (Pavlović et al., 2004, Lučić, 2019). Kvarc kao glavnu mineralnu fazu sitnozrnatog sedimenta može se pratiti od lokacije Save u Radovljici (Slovenija). Uz kvarc na navedenoj lokaciji utvrđen je i udio kalcita. Pretpostavlja se da je takav rezultat posljedica erozije kvartarnih sedimenata u kojima prevladavaju oba minerala.



U površinskoj vodi rijeke Save kao i u sedimentu uočene su promjene u koncentracijama kemijskih elemenata između lokacija. Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/2013) koncentracije svih metala, hranjivih tvari, ukupnog dušika i ukupnog organskog ugljika u vodi su unutar dopuštenih vrijednosti. Elementi koji duplo pa čak i troduplo imaju veće koncentracije u vodi na lokaciji c (ispust pročišćivača otpadnih voda) u odnosu na ostale lokaciju su B, Ba, Fe, Mn, Ni, Rb i Zn. Koncentracija Al, Cd i Mo veća je na lokaciji a (Jankomir) nego na lokaciji c, dok se na lokaciji d (Rugvica) opet povećava. Moguće smanjenje koncentracije tih elemenata na lokaciji c je zbog razrjeđenja, adsorpcije na čestice ili kompleksiranja s organskom tvari. Zr, V i Be imaju približno jednake koncentracije na svim lokacijama. Elementi koji pokazuju slične koncentracije na lokaciji a i b, zatim povećavaju koncentraciju na lokaciji c i smanjuju na lokaciji d su: As, Co, Cr, Cs, Cu, Li, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti i U. To bi se moglo objasniti velikom količinom ispuštenih pročišćenih otpadnih voda jer otpadne vode koje dolaze na pročišćavanje sadrže komunalne vode, otpadne vode industrija i drugih pogona, sanitarne vode i vode šest potoka koji su priključeni u sustav javne kanalizacije. Koncentracije hranjivih tvari, iona, ukupnog dušika i ukupnog organskog ugljika povećane na lokaciji c (ispust pročišćivača otpadnih voda). U radu Chen et al. (2009) u Arizoni su mjerene koncentracije klorida, sulfata, amonijaka, nitrita, nitrata i ukupnog organskog ugljika u vodi na ispustu i nizvodno ispusta. Na ispustu je uočeno povećanje amonijaka, nitrita i ukupnog organskog ugljika (povećanje od 12, 1 i 5 puta u odnosu na ovdje dobivene vrijednosti), dok su koncentracije klorida, sulfata i nitrata manje (povećanje od 1,5, 1,5 i 8 puta u odnosu na ovdje dobivene vrijednosti). Pad vrijednosti koncentracija natrija i kalija sa smjerom toka ukazuje na utjecaj pritoka, odnosno razrjeđivanja vode Save, pri čemu snažniji utjecaj imaju desni pritoci, dok su lijevi kraći i s manjim protokom (Predović, 1999). Pokrov na području zagrebačkog vodonosnika djelomično je prekriven vegetacijom, dok je drugi dio prekriven urbanim površinama kao što su ceste, industrija i zgrade. Važnost navedenog je upravo u različitim izvorima dušikovih spojeva na području vodonosnika. Urbane površine predstavljaju mjesto antropogenog utjecaja na pokrov i sam vodonosnik. U urbanim područjima razvijena je kanalizacijska mreža koja je često propusna, dok su u ruralnim područjima česte septičke jame koje također znaju propuštati otpadne vodena različitim poljoprivrednim površinama koriste se razne vrste

gnojiva, bilo prirodna bilo mineralna koja čine jedan od glavnih izvora dušikovih spojeva (Huljek, 2018).

Koncentracije metala u sedimentu mjerene su samo u frakciji sedimenta <63  $\mu\text{m}$ , za koju je poznato da znatno jače veže metale i ostala zagađivala nego krupnije frakcije. Raspodjela Al, Fe, Na i K, koji su glavni konstituenti sedimenta, ukazuje na sastav sedimenta, prije svega na udio gline u sedimentu. Iz tablice 7 se i može uočiti da najveće koncentracije tih metala jesu na lokaciji D koja ima najveći udio glinovite komponente. Pb i Cu imaju na lokaciji c duplo višu koncentraciju nego na ostalim lokacijama. Na svim lokacijama uočene su visoke koncentracije Al, Ca, Mg, Fe, K, Cr i Na. Prema Prijedlogu graničnih vrijednosti teških metala u sedimentu iz tablice 2. Jedino Pb i Cu imaju malo veće koncentracije na lokaciji c te mogu potencijalno uzrokovati negativne učinke na vodenu floru i faunu.

Prema Lučić (2019) u antropofilnu skupinu kemijskih elemenata (eng. anthropophile elements) spadaju As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Pb, Sn i Zn. Ovi elementi uglavnom se ispuštaju u okoliš kroz obradu ruda, kanalizacijske ispuste, poljoprivredne i industrijske aktivnosti; odnosno, njihov glavni izvor je čovjek. Cu se naširoko koristi u vodovodnim cjevima te zajedno s Cr u gnojivu; Pb, Sn, Zn u kućnim detergentima; Fe, Pb, Zn u kanalizacijskim cjevima, dok se Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn i Zn koriste pri izradi metalnih legura.

Prema dobivenim podacima uočava se prisutnost ove skupine kemijskih elemenata u vodi i sedimentu. Kvaliteta ispuštenih obrađenih otpadnih voda je u granicama pravilnika s uočenim povećanjima pojedinih mjerenih parametara u neposrednoj blizini ispusta u Savu. Međutim, navedene vrijednosti ne pokazuju povećanje i na točki d, već su vrijednosti po iznosu slične onima iznad ispusta, koje u ovom kontekstu možemo uzeti kao pozadinske vrijednosti.

## ZAKLJUČAK

- ❖ Na temelju granulometrijskih, mineraloških i geokemijskih analiza tri od četiri lokacije uzorkovanja pokazuju sličnosti dok su promjene u sedimentu i vodi uočene na lokaciji c.
- ❖ Promjene zabilježene na lokaciji c (lokacija ispusta pročišćivača otpadnih voda) su u vrijednosti pH, električne vodljivosti i nekih kemijskih elemenata (As, Co, Cr, Cs, Cu, Li, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, U, Pb, Cu) .
- ❖ Prema trokomponentnom dijagramu svi uzorci imenovani su kao siltozni pijesak. Na lokaciji a, b i c neznačajno varira granulometrijski sastav, dok se na lokaciji d povećava siltna frakcija.
- ❖ Mineralni sastav svih analiziranih uzoraka je sličan. Svi bulk uzorci imaju sličan mineralni sastav, kvarc kao glavnu fazu dok su kalcit, dolomit, muskovit i kaolinit manje zastupljeni. U frakciji < 0,063 mm u svim uzorcima pojavljuju se, uz ranije navedene minerale, albit i magnezijски kalcit.
- ❖ Karbonatna komponenta smanjuje se nizvodno, od 35,99% do 29,50%.
- ❖ Koncentracije elemenata u vodi ne prelaze dopuštene granice prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13).
- ❖ Koncentracije elemenata u sedimentu prema Prijedlogu graničnih vrijednosti teških metala u sedimentu ne prelaze dopuštene granice.
- ❖ Pb i Cu u sedimentu mogli bi imati potencijalno negativne efekte ukoliko se nastavi njihovo povećanja nastavi.
- ❖ Rezultati ukazuju da je kvaliteta ispuštene vode u granicama pravilnika s uočenim povećanjima te je sediment vjerojatno pod većim opterećenjem od potencijalno toksičnih elemenata koji dolaze iz vode što se vidi iz geokemijskih analiza.

## LITERATURA

- Agilent 8800 ICP-QQQ (2016), Application Handbook, Agilent publication, 10 str.
- Basch, O. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Ivanić-Grad L 33. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
- Bosanac, V. (2015): Identifikacija zona pretežitog prihranjivanja/dreniranja zagrebačkoga vodonosnika analizom krivulja trajanja rijeke Save i razina podzemne. Diplomski rad. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 2-4.
- Calmano, W., Ahlf, W., i Forstner, U., (1990): Exchange of heavy metals between sediment components and water. In: Broekaert, J.A.C., Güçer, Ş., Adams, F. (Eds.), Metal Speciation in the Environment. NATO ASI Series, Vol. G 23. Springer-Verlag, Berlin, pp. 503–522.
- Chen, B., Nam, S-N., Westerhoff, P. K., Krasner, S. W. i Amy, G. (2009): Fate of effluent organic matter and DBP precursors in an effluent-dominated river: A case study of wastewater impact on downstream water quality. *Water research*, 43, 1755–1765.
- Generalić E. i Krka S. (2012): Analiza realnih uzoraka. Interna skripta. Zavod za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 64 str.
- Gorjanović-Kramberger, D. (1908): Geologijska prijedlogna karta Kraljevine Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijskoj karti Zagreb (Zona 22, col. XIV).
- Gusak, H. (2016): Kemijska kakvoća otpadnih voda Brodsko-posavske županije. Završni rad, Sveučilište u Požegi, 39.str.
- Huljek, L. (2018): Karta specifične ranjivosti na glavne izvore dušikovih spojeva na području zagrebačkog vodonosnika. Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 50 str.
- Ilijanić, S. (2016): Karakteristike peloidnih sedimenata uvale Segal na otoku Pagu. Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 76 str.
- Lučić, M. (2019): Geokemijske i mineraloške značajke sitnozrnatog sedimenta gornjeg toka rijeke Save i njenih pritoka. Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 231 str.

Leko-Kos, M. (2019): Nastanak i pokretljivost sedimenta onečišćenog teškim metalima u melioracijskim kanalima ravničarskih područja. Doktorski rad, Građevinski i arhitektonski fakultet Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 126 str.

Levlin, E. (2007): Conductivity measurements for controlling municipal wastewater treatment, ResearchGate, 1–5.

Kapelj, S. (2010): Geokemija voda u upravljanju vodama, inženjerstvu okoliša i geoinženjerstvu. Geotehnički fakultet u Varaždinu, Sveučilište u Zagrebu, 43-62.

Kapetanović, D., Kurtović, B., Valić, D., Vardić, I., Teskeredžić, Z. i Teskeredžić, E. (2011): Bakteriološka kvaliteta ribe iz rijeke Save: izolacija i karakterizacija *Staphylococcus aureus* iz tkiva klena (*Squalius cephalus*). Hrvatsko ribarstvo na pragu EU, Riba kao funkcionalna hrana, Zbornik sažetaka - Vukovar, 2011, 33-34.

Krčmar, D. (2010): Uticaj promene fizičko-hemijskih uslova i odabranih tretmana na mobilnost metala u sistemu sediment/voda. Doktorski rad, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 197 str.

Macan, J. (2006): Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala – interna skripta za laboratorijske vježbe. Zagreb : FKIT

Mayer, D. (1993): Kvaliteta i zaštita podzemnih voda. Zagreb: Hrvatsko društvo za zaštitu voda i mora.

Mlakar, M. (2012): Određivanje prirodnih koncentracija metala u vodama prema zahtjevima Okvirne direktive o vodama. Zavod za istraživanje mora i okoliša. Institut Ruđer Bošković.

Morrison, G., Fatoki OS., Persson, L., i Ekberg, A. (2001): Assessment of the impact of point source pollution from the Keiskammahoek Sewage Treatment Plant on the Keiskamma River - pH, electrical conductivity, oxygen-demanding substance (COD) and nutrients. Water SA Vol. 27 No. 4.

Pandey, L. K., Park, J., Son, D. H., Kim, W., Islam, M. S., Choi, S., Lee, H. i Han, T. (2019): Assessment of metal contamination in water and sediments from major rivers in South Korea from 2008 to 2015. Science of the Total Environment , 651, 323–333.

Pavlović, G., Prohić, E. i Tibljaš D. (2004): Statistical assessment of geochemical pattern in overbank sediments of the river Sava, Croatia. *Environmental Geology*, 46, 132–143.

Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Cui, X. i Qiu, G. (2009): The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 633–640.

Perišić, M. (2012): Modeliranje pokazatelja onečišćenja komunalne otpadne vode grada Splita. Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 126 str.

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/2013).

Predović, A. (1999): Analiza alkalnih elemenata u rijeci Savi kod Zagreba. Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 89 str.

Šikić, K., Basch, O. i Šimunić, A. (1977): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. List Zagreb L 38–80. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Tomljenović, B. Strukturna geomorfologija, interna skripta, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 19.str.

Tucker, M.E. (2001): *Sedimentary Petrology*.-Blackwell Sci. Publ, Oxford, 261 str., prijevod Medunić, G. (2008): *Petrologija sedimenata*. AZP Grafis, Samobor, 261.

Tušar B., Pavić A. i Tedeschi S. (2009): Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda u zagrebu (CUPOVZ), *Hrvatske vode*, 17, 241-250.

Varol, M. i Şen, B. (2012): Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena*, 92, 1–10.

Visco, G., Campanella, L., Nobili, V., *Microchemical Journal* 79 (2005) 185-191.

Velić, J. i Saftić, B. (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor. *Geološki vjesnik*, 44, str. 69-82.

Velić, J. i Durn, G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. *Geologia Croatica*, vol. 46, no. 1, str. 71-90.

Velić, J., B. Saftić i T. Malvić: (1999): Lithologic Composition and Stratigraphy of Quaternary Sediments in the Area of the "Jakuševac" Waste Depository (Zagreb, Northern Croatia). *Geologia Croatica*, vol. 52, no. 2, str. 119-130.

Wentworth, C. K. (1922): A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology* 30, 377-392.

Yuan, X., Zhang, L., Li, J., Wang, C. i Ji, J. (2014): Sediment properties and heavy metal pollution assessment in the river, estuary and lake environments of a fluvial plain, China. *Catena*, 119, 52–60.

## **INTERNETSKI IZVORI**

URL 1-<http://www.geografija.hr/hrvatska/zagreb-grad-na-savi/>, 20.06.2019.

URL 2-<https://www.zgportal.com/o-zagrebu/simboli-grada-zagreba/rijeka-sava/>, 20.06.2019.

URL 3-[http://rgn.hr/~bruntom/nids\\_bruntom/PDF%20Strukturna%20geomorfologija/02-%20Geomorfoloski%20markeri.pdf](http://rgn.hr/~bruntom/nids_bruntom/PDF%20Strukturna%20geomorfologija/02-%20Geomorfoloski%20markeri.pdf), 15.10.2019.

URL 4-<https://www.zagreb.hr/pitka-voda-u-svakome-zagrebackom-kucanstvu/123369>, 19.11.2019.

URL 5-[http://www.zov-zagreb.hr/media/41919/projekt-cupovz\\_lq5-brosura.pdf](http://www.zov-zagreb.hr/media/41919/projekt-cupovz_lq5-brosura.pdf), 28.06.2019.

URL 6-<https://www.corrosionpedia.com/definition/919/pourbaix-diagram> 23.09.2019

URL 7- <https://www.arcticcirc.net/platform-instruments/2018/1/15/shimadzu-total-organic-carbon-analyzer-toc-vcph>, 24.11.2019.

## POPIS SLIKA

- Slika 1.** Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika (Bosanac, 2015)
- Slika 2.** Geološka karta zagrebačkog vodonosnika- OGK Zagreb (Šikić i dr., 1972) i OGK Ivanić Grad (Basch, 1981)
- Slika 3.** Akumulacijske terase rijeke Save (at 1,2,3) u okolici Zagreba (prema OGK list Zagreb, preuzeto iz Tomljenović B., internetski izvor 3)
- Slika 4.** .Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba (preuzeto iz internetski izvor 5)
- Slika 5.** Lokacije uzorkovanja vode i sedimenta ispod mosta na Jankomiru (a), ispod mosta Mladosti (b), 50 m od ispusta pročišćivača otpadnih voda (c) i u Rugvici (d) (preuzeto iz Google Maps, 29.05.2019.)
- Slika 6.** Lokacija uzorkovanja a, ispod mosta na Jankomiru
- Slika 7.** Lokacija uzorkovanja b, ispod mosta Mladosti
- Slika 8.** Lokacija uzorkovanja c, 50 m od ispusta pročišćivača otpadnih voda
- Slika 9.** Lokacija uzorkovanja d, Rugvica
- Slika 10.** Uređaj za mjerenje pH i električne vodljivosti (Hrvatske vode)
- Slika 11.** Scheiblerov kalcimetar (laboratorij Mineraloško petrografskog zavoda, PMF).
- Slika 12.** Prikaz uvjeta koji moraju biti zadovoljeni da bi došlo do difrakcije (Ilijanić, 2016).
- Slika 13.** Uređaj za rendgensku difrakciju praha Mineraloško petrografskog zavoda, PMF.
- Slika 14.** Uređaj Shimadzu TOC-VCPH (preuzeto iz internetski izvor 7)
- Slika 15.** ICP-MS Triple Quad (Hrvatske vode)
- Slika 16.** Shematski prikaz ključnih dijelova Agilent 8900 ICP-QQQ
- Slika 17.** Laserski granulometar (Beckman Coulter LS 13 320), Institut Ruđer Bošković (preuzeto iz Ilijanić, 2016).
- Slika 18.** Grafički prikaz pH vrijednosti vode na lokacijama uzorkovanja (a, b, c i d).
- Slika 19.** Grafički prikaz električne vodljivosti vode na lokacijama uzorkovanja (a, b, c i d).
- Slika 20.** Grafički prikaz udjela karbonata na lokacijama uzorkovanja (a, b, c i d).
- Slika 21.** Prikaz koncentracija potencijalno toksičnih elemenata Pb, Cu, Zn, Cr i Ni u sedimentu na lokacijama uzorkovanja (a, b, c i d).
- Slika 22.** Grafički prikaz granulometrijskog sastava sedimenta po lokacijama uzorkovanja (a, b, c i d).



**Slika 23.** Grafički prikaz raspodjele uzoraka s različitih lokacija uzorkovanja (a, b, c i d) prema veličini čestica.

**Slika 24.** Raspodjela uzoraka u trokomponentnom dijagramu pijesak-silt-glina, GRADSTAT 8.0.

## POPIS TABLICA

**Tablica 1.** Koncentracije pokazatelja otpadne tvari na ulazu i izlazu iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba (Tušar et al., 2009).

**Tablica 2.** Prijedlog graničnih vrijednosti teških metala u sedimentu (Frančišković-Bilinski i dr., 2017) .

**Tablica 3.** Vrijednosti teških metala propisane Uredbom o graničnim vrijednostima kvalitete sedimenta u RS (preuzeto iz Leko-Kos, 2019).

**Tablica 4.** Mjerilo veličine zrna sedimenta i sedimentnih stijena Uddenu i Wentworthu (Tucker, 2008).

**Tablica 5.** . Veličina čestica tla prema Atterbergu (Tucker, 2008).

**Tablica 6.** Mineralni sastav cjelovitog sedimenta (bulk) i frakcije < 0,063 mm.

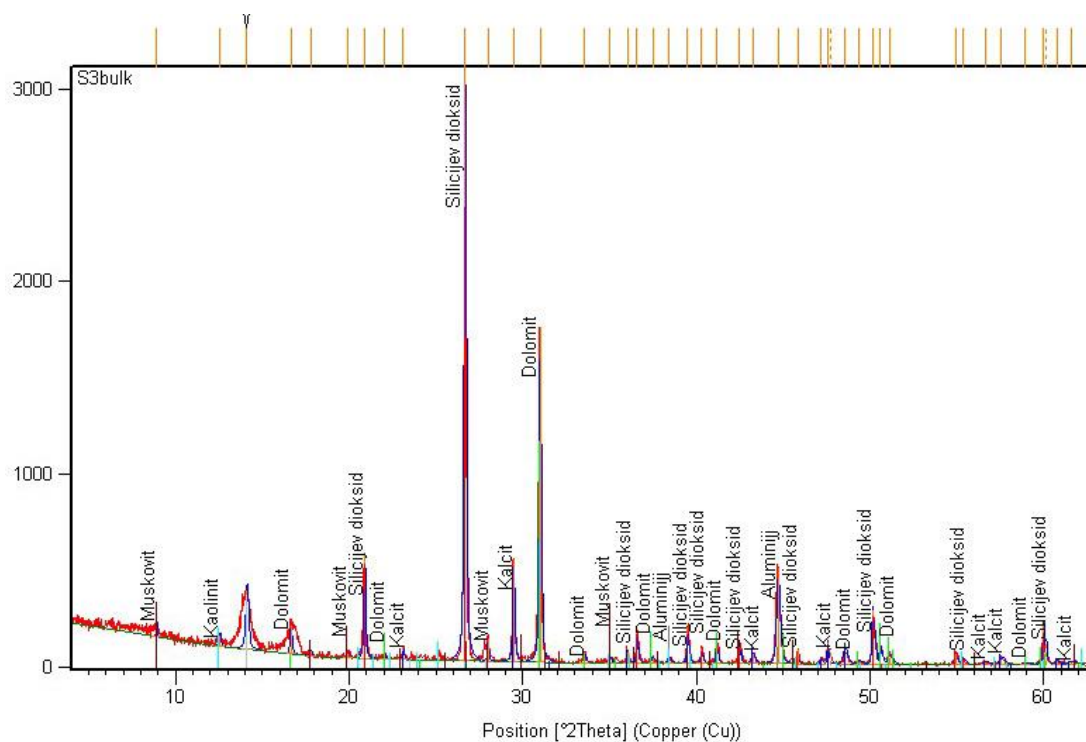
**Tablica 7.** Koncentracije otopljenih metala u vodi (koncentracija ± standardna devijacija).

**Tablica 8.** Koncentracije iona, hranjivih tvari, ukupnog dušika (TN) i ukupnog organskog ugljika (TOC).

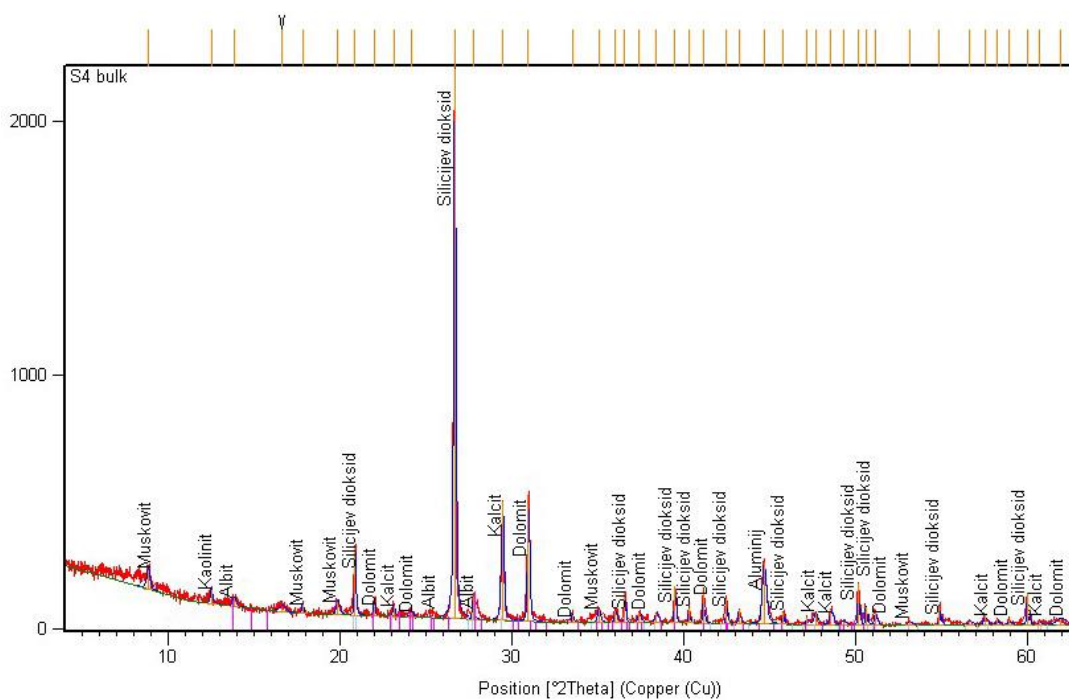
**Tablica 9.** Koncentracija elemenata u frakciji sedimenta < 0,63μm.

**Tablica 10.** Prikaz rezultata granulometrije sedimenta prema Uddenu i Wentworthu (Tucker, 2008).

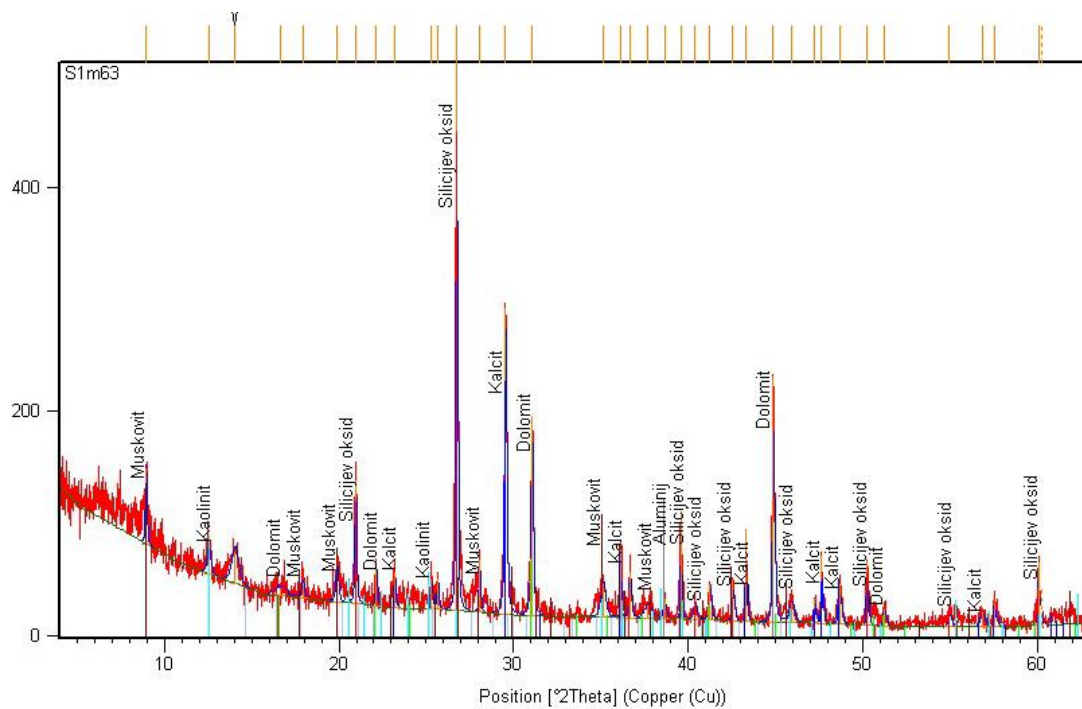




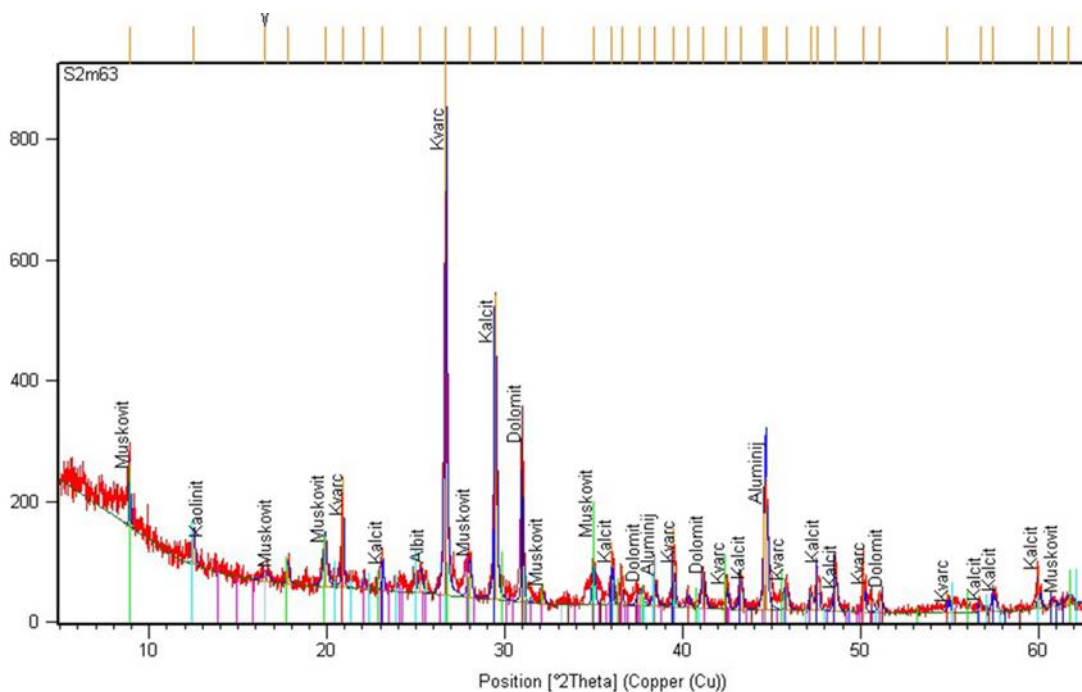
Prilog 3. Mineralni sastav lokacije c, bulk uzorak.



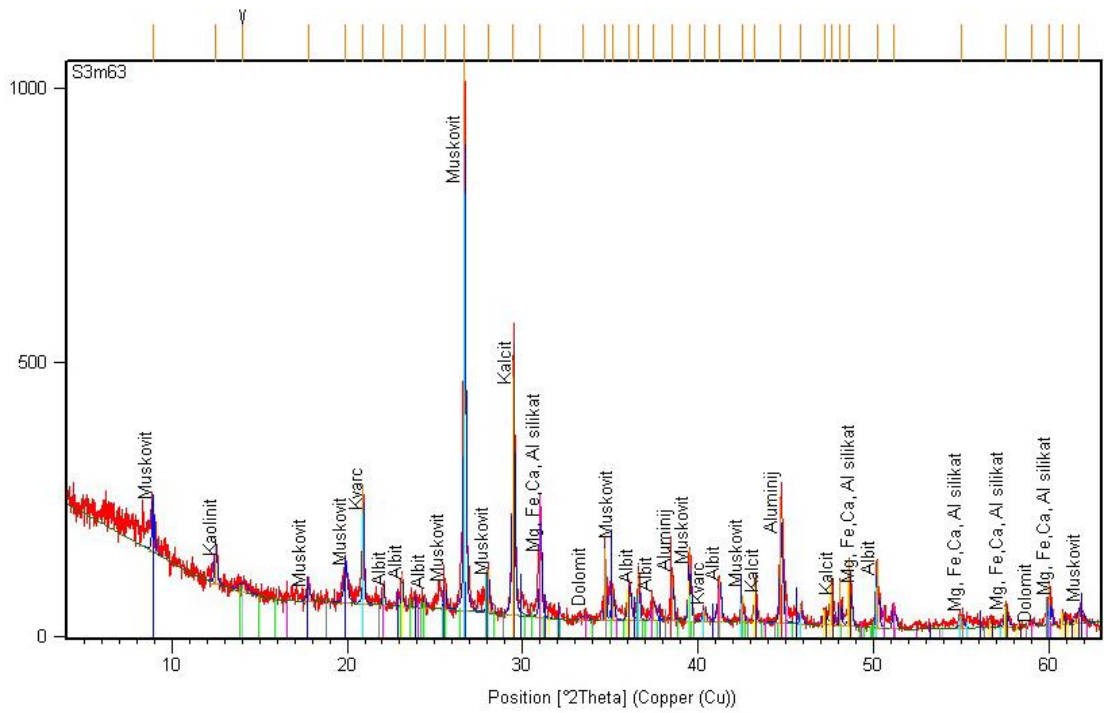
Prilog 4. Mineralni sastav lokacije d, bulk uzorak.



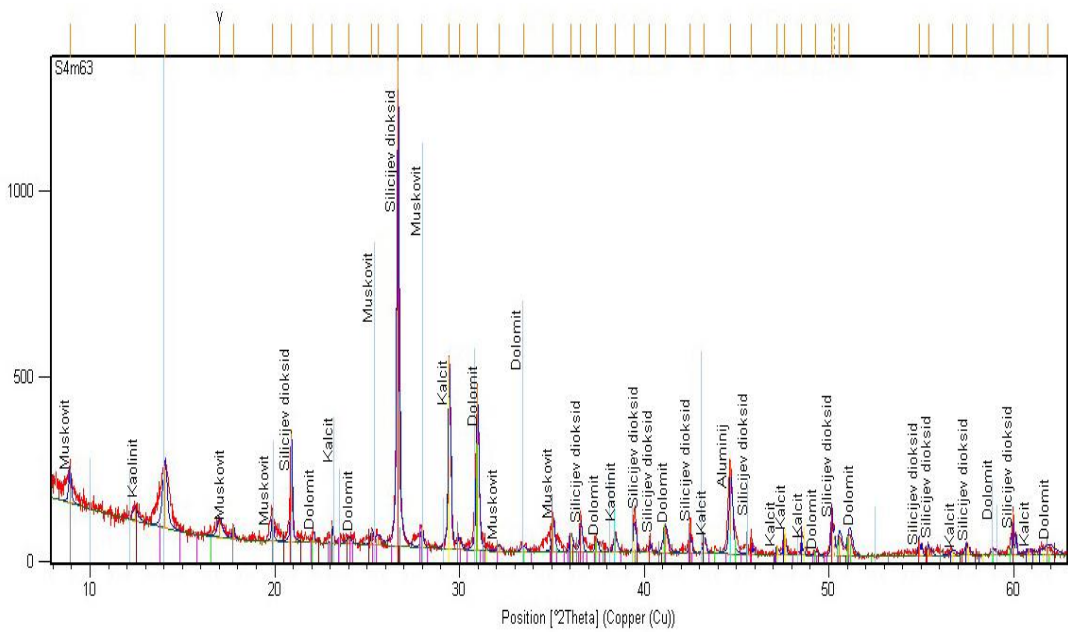
Prilog 5. Mineralni sastav lokacije a, frakcija < 0,063 mm.



Prilog 6. Mineralni sastav lokacije b, frakcija < 0,063 mm.



Prilog 7. Mineralni sastav lokacije c, frakcija < 0,063 mm.



Prilog 8. Mineralni sastav lokacije d, frakcija < 0,063 mm.