Određivanje prisutnosti policikličkih aromatskih ugljikovodika u površinskim vodama

Jurčević, Matilda

Master's thesis / Diplomski rad

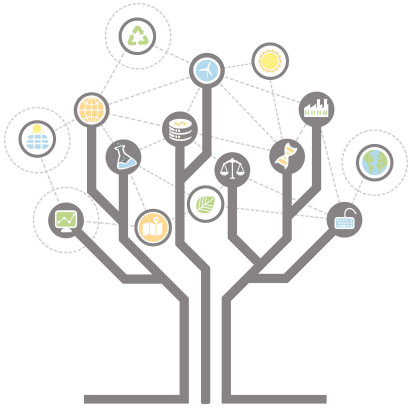
2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:088243

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

MATILDA JURČEVIĆ

ODREĐIVANJE PRISUTNOSTI POLICIKLIČKIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA U POVRŠINSKIM VODAMA

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

ODREĐIVANJE PRISUTNOSTI POLICIKLIČKIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA U POVRŠINSKIM VODAMA

KANDIDAT:
MATILDA JURČEVIĆ

MENTOR:
izv.prof. ANITA PTIČEK SIROČIĆ

KOMENTOR:

izv.prof. NIKOLA SAKAČ

VARAŽDIN, 2019.

Zahvala

Zahvaljujem Zavodu za javno zdravstvo Varaždinske županije i Hrvatskim vodama na pomoći i ustupljenim podacima koji su pridonijeli izradi ovog diplomskog rada.

Posebno zahvaljujem svojoj mentorici izv.prof. Aniti Ptiček Siročić i komentoru izv.prof. Nikoli Sakaču na strpljenju, pomoći, vodstvu i izuzetnoj suradnji tijekom izrade rada.

Ovim putem želim također zahvaliti i svim svojim kolegama i prijateljima koje sam upoznala na fakultetu koji su svojim prisustvom uljepšali moje studentsko razdoblje.

Na kraju, veliko hvala mojoj obiteljina strpljenju i moralnoj podršci te povjerenju koje su mi ukazali tijekom studija.

Sažetak

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) su organski spojevi koji se u okolišu zadržavaju zbog svoje inertnosti i kemijske stabilnosti. Sastoje se od dvaju ili više kondenziranih aromatskih prstenova, a nastaju zbog nepotpunog izgaranja ili pirolize organskih tvari, prirodnim putem ili tijekom industrijskih procesa te drugih ljudskih aktivnosti. Osjetljivi su na svjetlo, rezistentni na toplinu i koroziju, a dokazano je da imaju toksično djelovanje koje između ostaloga može biti genotoksično, kancerogeno, teratogeno i fototoksično. Policiklički aromatski ugljikovodici u površinske vode dospijevaju putem oborina ili direktnim izlijevanjem nafte, ispuštanjem nepročišćenih otpadnih voda te odlaganjem otpada koji sadrži PAU-ove. Kod ljudi i životinja mogu uzrokovati rak pluća, želuca, debelog crijeva, jednjaka, prostate i mokraćnog mjehura.

Varaždinska županija je značajno hidrografsko čvorište u Hrvatskoj te je poznata po poljoprivrednoj proizvodnji i razvijenoj industriji. Ubrzan razvoj industrije te pretjerana upotreba umjetnih gnojiva u poljoprivredi uvelike pridonosi onečišćenju površinskih voda, a trenutno prema Američkoj agenciji za zaštitu okoliša i Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji prepoznato je više od 100 PAU-a u prirodi od kojih je 16 klasificirano kao primarna, najopasnija, onečišćenjapovršinskih voda. Određivanje koncentracije PAU-aprovodi se metodom plinske kromatografije s masenom spektrometrijom. Velika prednost ove metode je detekcija jako malih koncentracija PAU-a koje su uobičajene za područje Varaždinske županije, što znači da je kakvoća površinskih voda zadovoljavajuća s obzirom na koncentraciju PAU-a koja ne prelazi maksimalno dopuštene vrijednosti.

Ključne riječi: policiklički aromatski ugljikovodici, površinske vode, zdravlje ljudi

Sadržaj

1.Uvod 1
2.Opći dio 2
2.1. Organski spojevi 2
2.2. Policiklički aromatski ugljikovodici 7
2.2.1. Svojstva PAU-a 11
2.2.2. Utjecaj PAU-a na ljudsko zdravlje 12
2.3. Površinske vode 13
2.3.1.Onečišćenje površinskih voda PAU-ovima 15
2.3.2. Zakonska regulativa (EU i HR) 16
3. Eksperimentalni dio 20
3.1. Opis lokacije 20
3.2. Uzorkovanje 23
3.3. Metoda karakterizacije 24
4. Rezultati i rasprava 30
5. Zaključak 37
6. Literatura 38

1.Uvod

Voda je životno važan resurs na Zemlji, a čovjek kao pojedinac nije dovoljno osviješten po pitanju održivog korištenja vode. Najveći izazov je zaštita kvalitativnog i kvantitativnog statusa površinskih voda, a pitanje koje se često postavlja, da li će buduće generacije imati dovoljno pitke vode s obzirom na to da smo svjedoci sve većeg onečišćenja, ali i nestašice vode. Porast broja stanovništva, industrijalizacija i poljoprivreda samo su neki od faktora koji često uzrokuju degradaciju kakvoće površinske vode. Voda ne smije postati samo strateška sirovina ili komercijalni proizvod jer omogućava funkcioniranje mnogih ekosustava i održava biološku raznolikost. Prirodni izvori onečišćenja kao što su šumski požari ili vulkanske erupcije nisu toliko česti, ali ipak mogu utjecati na kakvoću površinskih voda. Problem se javlja zbog nastanka policikličkih aromatskih ugljikovodika koji se u obliku sitnih čestica raspršе u zraku tese zajedno sa oborinama talože se u površinskim vodama, a nepoželjni su jer imaju toksično djelovanje. Zbog izrazite lipofilnosti, vrlo lakose u doticaju s ljudskim tijelom apsorbiraju kroz pluća, crijeva i kožu, a uzrok brzog vezanja PAU-a s anorganskim i organskim česticama su velika hidrofobnost i slaba topljivost koje ovise o broju aromatskih prstenova [1].

Ispuštanjem velikih količina otpadnih voda kao i otpadnih tvari u površinske vode dovodi do neupotrebljivosti takvih voda, a učinci onečišćenja su dalekosežni i utječu ne samo na okoliš, već i na čovjeka.

Zaštita vodenih resursa pokazala se neučinkovitom u mnogim zemljama, što je potaknulo inicijativu s ciljem zaštite i uspostavljanja povoljnog statusa površinskih, ali i podzemnih voda koja je formalizirana kroz Okvirnu Direktivu o Vodama Europske unije, a u njoj se ističe kako voda nije komercijalna roba, već prirodna baština koju je potrebno braniti i zaštititi.

Cilj ovog rada je odrediti koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika(PAU-a) te njihov utjecaj na kakvoću površinskih voda i ljudsko zdravlje na određenim lokacijama Varaždinske županije.

2.Opći dio

Većina organskih spojeva, otkrivena početkom 19 sto. potjecala je iz biljaka i životinja te je postojalo uvjerenje da takve tvari imaju neku posebnu „životnu silu“. Teorija „životne sile“ srušena je 1828. godine, kada je poznati njemački kemičar Friedrich Wöhler u laboratoriju kemijskim procesom iz amonij-cijanata koji se smatra anorganskim spojem proizveo organski spoj, ureu. Krajem 19 sto. i početkom 20 sto. organski spojevi počinju dobivati i ekonomsku važnost, a sintezom organskih tvari pokušavaju se dopuniti i nadomjestiti prirodni spojevi.

Danas je poznato više od šest milijuna organskih spojeva, a svake se godine popis povećava za desetke tisuća novih organskih tvari koje se sintetiziraju ili otkrivaju u prirodi. Osim ugljika, vodik je drugi element koji je gotovo uvijek prisutna u organskim spojevima, a uz to često sadrže atome kisika, fosfora, sumpora ili halogena.

Sintetičke organske tvari imaju veliko značenje jer su potakle razvoj farmaceutske i prehrambene industrije te industrije za proizvodnju boja i eksploziva, a poljoprivreda danas uvelike ovisi o umjetnim gnojivima, insekticidima i herbicidima. Sirovine za proizvodnju sintetičkih organskih tvari su produkti petrokemijske industrije koja koristi naftu i zemni plin [1-3].

2.1. Organski spojevi

U tvorbi spojeva, ugljik zauzima posebno mjesto među kemijskim elementima, a zbog svoje jedinstvene elektronske konfiguracije ugljikovi atomi imaju sposobnost da se na različite načine povezuju međusobno, ali i s atomima drugih elemenata. Stvaraju se molekule od nekoliko atoma do nekoliko tisuća atoma koji su međusobno povezani u dugolančane, ravne ili razgranatete u prstenaste i umrežene strukture. Organska molekula se sastoji od dva segmenta, ugljikovodičnog kostura koji daje molekuli oblik i savitljivost te funkcionalne skupine koja je odgovorna za kemijsku reaktivnost molekule. Organski spojevi koji nemaju funkcionalnu skupinu nazivaju se ugljikovodici [2,3]. Izraz

ugljikovodik označava najjednostavniji organski spoj koji se sastoji od ugljikovih i vodikovih atoma, a moguće ih je svrstati u dvije kategorije:

- Alifatski ugljikovodici se sastoje od jednostrukih, dvostrukih ili trostrukih kovalentnih veza između ugljikovih atoma (alkani, alkeni i alkini).
- Aromatski ugljikovodici (areni) su nezasićeni ugljikovodici koji u svojoj strukturi imaju petero- ili šesteročlani prsten u kojem se naizmjenično nalaze jednostruke i dvostruke veze, a ime su dobili zbog oštroga mirisa.

Glavni izvori ugljikovodika su nafta i prirodni plin, a kako su se posljednjih nekoliko godina svjetske zalihe nafte smanjile, veliko je zanimanje za pretvorbu svjetskih rezervi ugljena u ugljikovodike.

Alkani

Alkani su zasićeni aciklički ugljikovodici koji se također nazivaju parafinima (grč. *Para* – protiv, lat. *Affinitas*– privlačnost). Stabilni spojevi, netopljivi u vodi i slabo reaktivni, koji teško reagiraju s drugim elementima i spojevima. Homologni niz alkana se razlikuje za jednu metilensku skupinu (-CH_2).

Opća formula alkana je: C_nH_{2n+2}

Cikloalkani

Skupina zasićenih cikličkih ugljikovodika kod kojih su ugljikovi atomi povezani u prsten, a ime cikloalkana dobiva se, uporabom korijena kojim se označava broj ugljikovih atoma u prstenu, s time što se ispred stavlja prefiks ciklo-.

Opća formula cikloalkana je: C_nH_{2n}

Alkeni

Alkeni su ugljikovodici koji sadrže jednu ili više dvostrukih veza ugljik-ugljik, a nazivaju se još nezasićenim spojevima jer nemaju maksimalan broj vodikovih atoma koji svaki ugljikov atom može vezati.

Opća formula alkena je: C_nH_{2n}

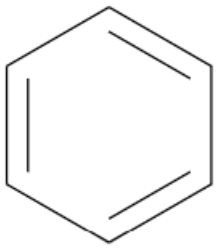
Alkini

Alkini su nezasićeni ugljikovodici koji imaju jednu ili više trostrukih veza ugljik-ugljik, a najjednostavniji alkin je industrijski važan plinoviti etin.

Opća formula alkina je: C_nH_{2n-2}

Aromatski ugljikovodici

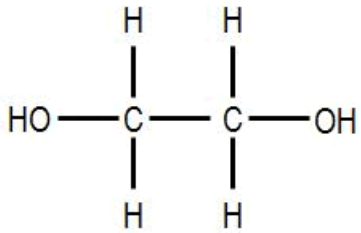
Najjednostavniji predstavnik aromatskih ugljikovodika ili arena je benzen, koji ne pokazuje karakteristične reakcije za ugljikovodike, npr. ne obezboji bromnu vodu i ne nastane smeđi MnO_2 u reakciji s $KMnO_4$. Molekulska formula benzena je C_6H_6 , a što se tiče strukturnih formulabenzenski se prsten redovito prikazuje bez ugljikovih i vodikovih atoma (Slika 1.), katkad i bez dvostrukih veza, kao pravilan šesterokut s upisanom kružnicom [2-4].



Slika 1. Struktura benzena

Alkoholi i fenoli

Strukturna karakteristika alkohola je –OH skupina koja je vezana za sp^3 atom vodika, a prisutnost hidroksilne skupine uzrokuje da su mnoga njihova svojstva slična svojstvima vode. Alkoholi se dijele na primarne, sekundarne i tercijarne, ovisno o tome da li je hidroksilna skupina vezana za primarni, sekundarni ili tercijarni ugljikov atom, a u slučaju ako se nalaze dvije(Slika 2.) [5] ili više –OH skupina tada se alkoholi nazivaju diolima, triolima itd.



Slika 2. Struktura etilen-glikola (etan-1,2-diol)

Fenoli su spojevi u kojima se jedna ili više hidroksilnih skupina neposredno veže na aromatski prsten, a najjednostavniji predstavnik je hidroksibenzen koji je poznat i pod nazivom fenol ili karbonilna kiselina. Hidroksibenzen je bezbojni kristal karakteristična oštra mirisa, koji se na zraku postupno oboji u crveno, otrovan je te djeluje baktericidno.

Za razliku od alkohola, fenoli imaju kiseo karakter zbog utjecaja aromatskoga prstena, a otapanjem u jakim lužinama stvaraju soli koje se nazivaju fenolate [2-4].

Eteri

Eteri su organski spojevi u kojima su dva ugljikova atoma neposredno vezana na jedan kisikov atom, a pripravljaju se dehidratacijom alkohola ili zagrijavanjem alkil-halogenida s alkoholatima. Netopljivi su u vodi, ali su dobro topljivi u alkoholu te su karakteristična mirisa. Koriste se kao otapala, ali i kao sredstva za ekstrakciju i dezinfekciju, a najvažniji je dietil-eter (obični eter), $C_2H_5OC_2H_5$.

Amini

Amini su organski derivati amonijaka (NH_3) i najvažnija vrsta organskih spojeva koji pokazuju bazna svojstva. Zamjenom vodikovih atoma amonijaka s jednom, dvije ili tri ugljikovodične skupine nastaju primarni, sekundarni ili tercijarni amini kao na primjer, metilamin, CH_3NH_2 .

Aldehidi i ketoni

Aldehidi i ketoni često se zovu karbonilnim spojevima jer imaju karbonilnu skupinu koja se može podvrgnuti najrazličitijim kemijskim pretvorbama. Uzrok visokih vrelišta su molekulska međudjelovanja koja su povezana s polarnošću karbonilne skupine. U aldehidima, na karbonilnu skupinu vezana je jedna ugljikovodična skupina i vodikov atom, a kod ketona su na karbonilnu skupinu vezane dvije ugljikovodične skupine [2-4].

Karboksilne kiseline

Karboksilne kiseline su organski spojevi koji se u prirodi pojavljuju u biljkama i životinjskim organizmima, i to u slobodnom stanju te u derivatima (esteri i soli), a u svojoj molekuli sadrže jednu ili više karboksilnih skupina, -COOH. Mogu biti tekućine ili čvrste tvari čija su vrelišta znatno viša od vrelišta ugljikovodika slične molekulske mase.

Derivati karboksilnih kiselina

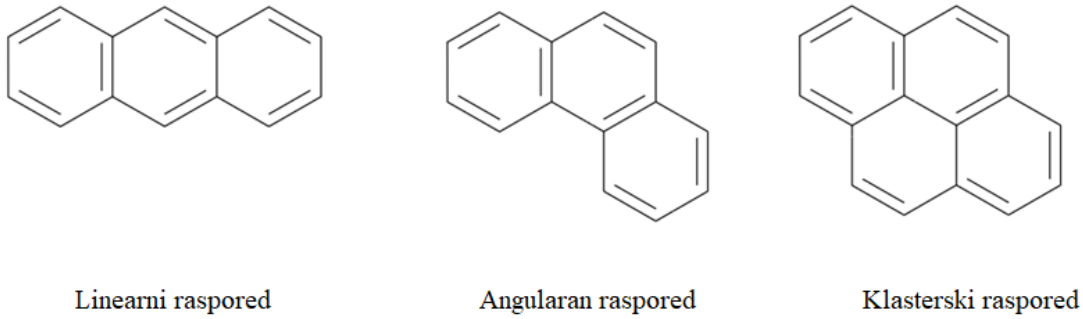
Spojevi u kojima je hidroksilna skupina karboksilne kiseline zamijenjena s drugim heteroatomom ili kemijskom skupinom nazivaju se derivatima karboksilnih kiselina, a pritom se hidroksilna skupina može zamijeniti sa:

- halogenom (acil-halogenidi) – spojevi u kojima se hidroksilna skupina u – COOH zamjenjuje halogenom, vrlo reaktivni spojevi, ali značajni kao međuprodukti u sintezi drugih važnih derivati karboksilnih kiselina.
- karboksilatom (anhidrid kiselina) – spojevi koji sadrže dvije karbonilne skupine međusobno spojene jednim kisikovim atomom, a mogu biti simetrični i asimetrični.
- alkoksi – nastaju u reakciji alkohola s karboksilnom kiselinom uz oslobađanje jedne molekule voda, a ubrajaju se u organske spojeve najugodnijeg mirisa.
- amino – dijele se na primarne, sekundarne i tercijarne ovisno o broju ugljikovih atoma vezanih direktno za dušikov atom u amidnoj skupini. Sadrže odlaznu skupinu ($-NH_2$) što ih čini manje reaktivnim nego ostale derivate, a i zbog toga podliježu manjem broju nukleofilnih supstitucija.
- nitrili – ne sadrže acilnu (karbonilnu) skupinu, sadrže cijano skupinu (-CN) vezanu za alkilnu skupinu, a ugljik cijano skupine u nitrilu se nalazi u istom oksidacijskom

stanju kao ugljik u karboksilnoj skupini (+3) pa zbog te činjenice nitrili imaju slična kemijska svojstva kao ostali derivati karboksilnih kiselina [2-4].

2.2. Policiklički aromatski ugljikovodici

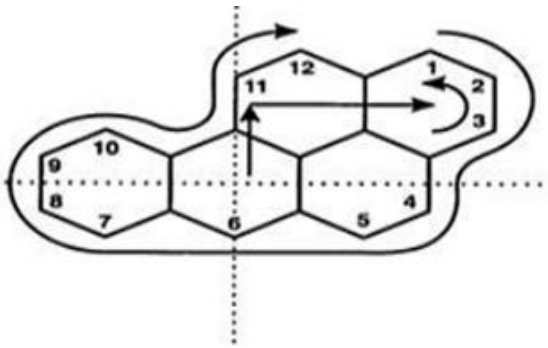
Policiklički aromatski ugljikovodici (eng. *Polycyclic aromatic hydrocarbons,* PAH) su organski spojevi, vrlo rasprostranjeni u okolišu, a mogu nastati prirodnim putem ili antropogenim utjecajem. Prema starijim nomenklaturama nazivali su se polinuklearni ciklički ugljikovodici, poliareni, ali već dugi niz godina prisutan je isključivo naziv policiklički aromatski ugljikovodici. PAU-ovi se sastoje od dva ili više benzenskih prstena, a prstenaste strukture su međusobno povezane tako da imaju zajedničke stranice prstena te se stoga nazivaju kondenzirani šesteročlani prsteni [1,6]. Na temelju rasporeda prstena dijele se na linearne, angularne i klasterske PAU-ove (Slika 3.).



Slika 3. PAU-ovi prema rasporedu prstena

Proučavanje i istraživanje PAU-a započelo je prije uvođenja sistematizirane nomenklature te su zbog toga neka imena nastala prema imenu spoja iz kojeg su izolirani (npr. iz katrana kamenog ugljena naftalen i piren), obliku molekule (koronen) ili boji (fluoranten i krizen). Uvođenjem sistematske nomenklature, Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (eng. *International Union for Pure and Applied Chemistry,* IUPAC) postavila je pravila za imenovanje, numeriranje i orijentaciju PAU-a. Stranice prstena crtaju se okomito kad god je to moguće, a u horizontalnu liniju stavlja se maksimalna broj prstenova. Ostatak strukture postavlja se što je više moguće u gornji desni kvadrant, a što manje u donji lijevi.

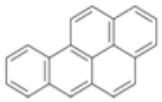
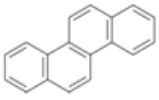
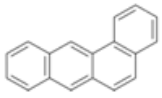
Brojčano numeriranje ugljikovih atoma započinje s gornjim, zadnjim desnim prstenom i to s onim atomom ugljika koji nije uključen u grupu prstenova. Označavanje se dalje nastavlja u smjeru kazaljke na satu, a atomi koji se nalaze na mjestu spajanja dva ili više prstena ne numeriraju se, nego se označavaju sa slovima (a, b, c itd.) (Slika 4.) [6].

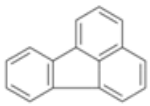
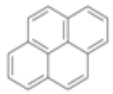
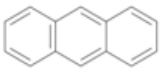
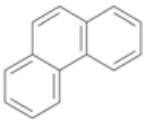
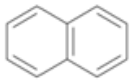


Slika 4. Pravila imenovanja, numeriranja i orijentacije PAU-a

Ovisno o broju aromatskih prstena u strukturi, PAU-ovi se dijele na lake, oni koji imaju 2-3 prstena i teške, koji imaju 4 ili više prstenova u strukturi i time su stabilniji, ali i toksičniji (Tablica 1.) [7].

Tablica 1. Kemijske strukture najčešćih PAU-ova (prema: NRC,1983)

Naziv spoja	**Empirijska formula**	**Broj aromatskih prstenova**	**Struktura**	**Molekulska masa (g/mol)**
Benzo(a)piren ili BaP	$C_{20}H_{12}$	5		252
Krizen ili Chy	$C_{18}H_{12}$	4		228
Benzo(a)antracen ili BaA	$C_{18}H_{12}$	4		228

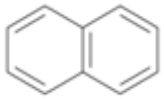
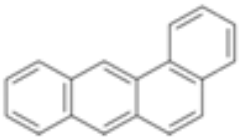
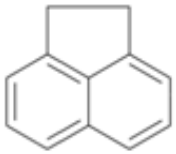
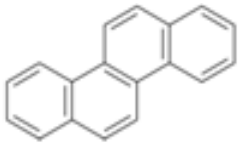
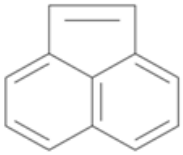
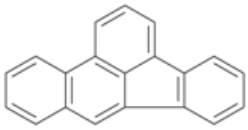
Fluoranten ili Flt	$C_{16}H_{10}$	4		202,26
Piren ili Pyr	$C_{16}H_{10}$	4		202,25
Antracen ili Ant	$C_{14}H_{10}$	3		178,23
Fenantren ili Phn	$C_{14}H_{10}$	3		178,23
Naftalen ili Nap	$C_{10}H_8$	2		128,17

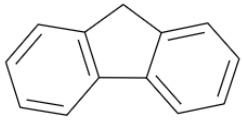
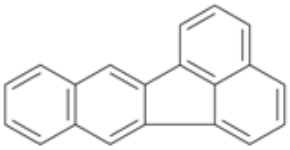
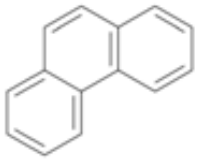
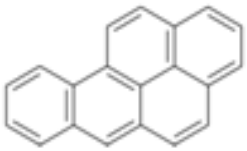
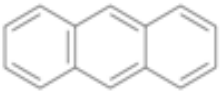
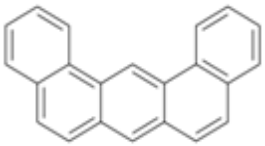
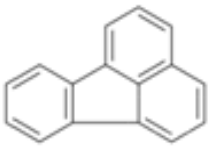
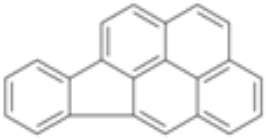
PAU-ovi nastaju nepotpunim izgaranjem ili pirolizom organske tvari pri temperaturama od 650 do 900 ˚C te kao produkt procesa karbonizacije. S obzirom na to da su produkti nepotpunoga izgaranja njihovi izvori u prirodi mogu biti vulkanske erupcije i šumski požari, a sama proizvodnja ovisi o meteorološkim uvjetima kao što su vjetar, vlažnost zraka, temperatura te vrsta goriva pod kojom se podrazumijeva sadržaj vlage, vrsta drveta, promjena drveta kroz godišnja doba itd. Emisija PAU-a iz prirodnih izvora znatno je niža od one koju uzrokuje ljudska djelatnost, a u zadnjih 50 godina, povećanjem populacije, zabilježen je i porast koncentracije PAU-a. Do emitiranja dolazi tijekom procesa kao što je proizvodnja ugljena, benzina, sirove nafte i drugih goriva, prirodnog plina te proizvodnja teških i lakih metala, a prisutni su i u ispušnim plinovima raznih strojeva. Također su produkti sagorijevanja u kućnim ložištima, a nalaze se i u dimljenoj hrani, duhanskim proizvodima i dimu cigareta. U trenutku kada dospiju u atmosferu vežu se za lebdeće

čestice, te suhim ili mokrim taloženjem prelaze iz atmosfere u tlo, vegetaciju i površinske ili podzemne vode. Drugi način onečišćenja vode, vegetacije i tla PAU-ovima je direktno izlijevanje nafte, ispiranjem urbanih površina, odlaganjem otpada koji sadrži PAU-ove te ispuštanjem nepročišćenih industrijskih i komunalnih voda [1,6,7].

U prirodi je prepoznato više od 100 PAU-a, a 16 ih je klasificirano kao primarna, najopasnija, onečišćenja okoliša prema Američkoj agenciji za zaštitu okoliša (eng. *Environmental Protection Agency*, EPA) i Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (eng. *World Health Organization*, WHO) (Tablica 2.) [1].

Tablica 2. Nazivi i strukture 16 najopasnijih PAU-a prema US EPA

Naziv spoja	**Struktura**	**Naziv spoja**	**Struktura**
Naftalen		Benzo(a)antracen	
Acenaften		Krizen	
Acenaftilen		Benzo(b)fluoranten	

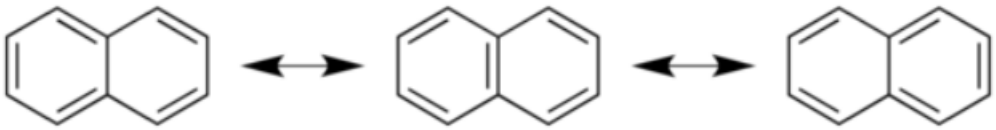
Fluoren		Benzo(k)fluoranten	
Fenantren		Benzo(a)piren	
Antracen		Dibenzo(a,h)antracen	
Fluoranten		Benzo(g,h,i)perilen	
Piren		Indeno(1,2,3-c,d)piren	

2.2.1. Svojstva PAU-a

Policiklički aromatski ugljikovodici ubrajaju se u skupinu najraširenijih onečišćujućih tvari, koji se zbog svoje kemijske stabilnosti i inertnosti zadržavaju u okolišu. Većina ih je pri sobnoj temperaturi čvrsta tvar, temperature tališta i vrelišta su visoke, a tlak para nizak.

Porastom broja aromatskih prstena, a time i molekularne mase PAU-a, opada topljivost i tlak para te su zbog toga neki PAU-ovi pri sobnoj temperaturi u plinovitom stanju dok se oni s većim molekularnom masom vežu na čestice. Velika hidrofobnost, koja raste s porastom broja aromatskih prstenova te slaba topljivost su razlog brzog vezanja PAU-a s anorganskim i organskim česticama u tlu te je zbog toga njihova prisutnost u tlu veća i iznosi 95% dok je u zraku samo 0,2% [1,6-8].

Svi PAU-ovi se mogu prikazati u više različitih rezonantnih struktura, npr. naftalen ima tri rezonantne strukture (Slika 5.), a broj različitih rezonantnih struktura se poveća s brojem aromatskih prstenova u strukturi spoja. Zbog aromatske strukture izrazito su lipofilni, što ima jak utjecaj na mjesta zadržavanja i taloženja u okolišu. Osjetljivi su na svjetlo, rezistentni na toplinu i koroziju, pokazuju svojstvo fluorescencije te emitiraju svjetlost kada se podignu na viši energetski nivo.



Slika 5. Rezonantne strukture naftalena

Prstenasti spojevi poput PAU-a pokazuju veliku stabilnost za razliku od ravnolančanih konjugiranih alkena s istim brojem C atoma, a uzroci kemijske stabilnosti su konjugirani π elektroni aromatskih prstena. Visoka energetska π-vezna orbitala i relativno niska π*-antivezna orbitala omogućuju apsorpciju UV zračenja i zračenja u vidljivom dijelu spektra, a pri tome dolazi do pobuđivanja elektrona i njihovoga prijelaza te nastanka apsorpcijskih i fluorescentnih spektara[1,6-8].

2.2.2. Utjecaj PAU-a na ljudsko zdravlje

PAU-ovi se zbog izrazite lipofilnosti vrlo lako, u doticaju s ljudskim tijelom, apsorbiraju kroz pluća, crijeva i kožu. Do ljudi dospijevaju najčešće putem hrane, bilo prženjem, pečenjem i dimljenjem hrane ili pak dugogodišnjim akumuliranjem u vodenim organizmima te kontaminacijom plodnog tla. Osim putem hrane, vrlo čest slučaj unošenja

PAU-a u ljudski organizam je putem zraka odnosno udisanjem, posebno u onečišćenim područjima kao što su industrijske zone, ugljenokopi i rudnici. U tijelo ulaze putem dišnog sustava te se akumuliraju u žuči, jetri i masnom tkivu. Za neke PAU-ove, kao što su benzo(a)piren,benzo(a)antracen i krizen utvrđeno je da kod životinja i ljudi uzrokuju rak pluća, želuca, jednjaka, debelog crijeva, prostate i mokraćnog mjehura. Na primjer, istraživanja kancerogenosti PAU-a kod miševa pokazala su da nakon unosa PAU-a u tijelo miša dolazi do blokiranja sinteze DNA, onemogućava se transkripcija i stvaraju se mutacije, što u konačnici rezultira nastankom karcinoma. Također, kod radnika koji rade u koksarama i na dimnjacima, postoji velika opasnost nastanka raka kože. PAU-ovi su izrazito opasni spojevi jer imaju mutagena i kancerogena svojstva, a dokazano je da posjeduju reproduktivnu toksičnost, razvojnu toksičnost, hematotoksičnost, kardiotoksičnost, neurotoksičnost i imunotoksičnost [7-10].

2.3. Površinske vode

Voda je najvažniji kemijski spoj, bitan sastojak živih organizama, koji zauzima više od dvije trećine Zemljine površine. Molekula vode sastoji se od dva atoma vodika i jednog atoma kisika, a zbog svoje polarnosti posjeduje izvrstan kapacitet da otapa različite vrste tvari. Prema nastanku odnosno pojavi vode na Zemlji, dijeli se na oborinsku, površinsku i podzemnu vodu.

Površinska voda obuhvaća:

- slatke vode
    - tekućice (potoci i rijeke)
    - stajaćice (jezera, močvare, ribnjake, umjetne akumulacije itd.)
- slane vode (oceani, mora i slana jezera)

Dio površinskih voda potječe od oborinskih voda koje padaju u obliku snijega, leda, kiše itd., na slabo propusno tlo te pod utjecajem Sunčeva zračenja ne isparavaju natrag u atmosferu, a mogu nastati i otapanjem snijega i leda, pri čemu se formiraju površinski

vodotoci. Za razliku od oborinske vode, okus površinske vode je znatno bolji jer je voda u stalnom kontaktu sa zemljom pri čemu otapa dio mineralnih tvari, ali treba obratiti pozornost i na činjenicu da direktan i konstantan kontakt sa zemljom može uzrokovati u manjoj ili većoj mjeri onečišćenje. Površinske vode su izrazito značajne za ljudsku populaciju kao izvori pitke vode, ali su istovremeno i prijemnici iskorištenih i otpadnih voda iz industrije, poljoprivrede i kućanstva te ih je iz tog razloga potrebno nadzirati i njima upravljati na održivi način jer su bitne za razvoj ljudskog društva. Posebno svojstvo površinskih voda je samočišćenje, tzv. autopurifikacija, a u slučaju onečišćenja organskim tvarima dolazi do razvijanja veće količine bakterija i mikroorganizama te se provodi proces mineralizacije [11].

Vode tekućice

Vodeni sustavi s izrazitim vodnim tokom koji je uvjetovan gravitacijskim silama odnosno nagibom terena (Slika 6.), a s obzirom na brzinu tečenje, dijele se na :

- brzotoke (mala količina vode u gornjim dijelovima vodotoka, mala dubina, niska temperatura i visoka koncentracija kisika)
- mirne tekućice (veća količina vode u donjim dijelovima vodotoka, veća dubina, manja brzina i manje otopljenoga kisika).

Slika 6. Rijeka Drava u Varaždinu

Vode stajaćice

Glavne karakteristike stajaćica su slabo gibanje vodene mase uslijed nagiba vodene površine te utjecaj temperature na raspored gustoće vode odnosno na slojevitost. U gornjim slojevima voda stajaćica nalazi se veća koncentracija kisika uslijed procesa fotosinteze za razliku od donjih slojeva gdje se kisik troši uslijed razgradnje mrtvih tvari te se povećava koncentracija hranjivih soli i ugljik-dioksida [11].

2.3.1.Onečišćenje površinskih voda PAU-ovima

Vodeni sustavi sadrže složenu smjesu organskih tvari različitog sastava, fizikalno-kemijskih svojstava i porijekla, a od iznimne su važnosti jer utječu na kemijske (kompleksiranje, adsorpcija, fotokemijski procesi), fizikalne (prigušenje valova), biološke (produktivnost i razvoj organizama) te geološke procese (sedimentaciju i remobilizaciju). Jedna od najvažniji informacija o organskoj tvari u vodama dobiva se određivanjem koncentracije ugljika u smjesi organskih spojeva raspodijeljenih između suspendirane (eng. *Particulate Organic Carbon*, POC) i otopljene (eng. *Dissolved Organic Carbon*, DOC) frakcije. Suspendirane frakcije su čestice organskih tvari koje zaostaju na filteru određene veličine pora, npr. 0,7 μm ili 0,45 μm, dok kroz pore prolaze otopljene frakcije koje uključuju koloidnu i otopljenu fazu. Kako je poznato da su PAU-ovi spojevi koji su slabo topljivi u vodi, oni se u vodenim sustavima vežu na suspendirane čestice [1,7-12].

PAU-ovi kada dospiju u vodu rasporede se ovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima (topljivosti u vodi, tlaku para, koeficijentu sorpcije) kao i parametrima promatranog okoliša. U oborinske vode dospijevaju iz zraka, koje na putu do rijeka i jezera dodatno ispiru ceste, krovove i ostale površine na kojima mogu biti prisutni PAU-ovi, ali ipak najveće koncentracije su u vodama koje se nalaze u blizini industrijskih postrojenja i kreću se do nekoliko stotina $\mu g/dm^3$. Onečišćena riječna voda većinom sadrži 0,05 do više od 1 $\mu g/dm^3$ PAU-a, dok se koncentracije u izvorskoj vodi kreću od 0,001 do 0,1 $\mu g/dm^3$. Prema preporukama Svjetske zdravstvene organizacije za Europu, koncentracija PAU-a ne smije prelaziti 0,1 $\mu g/dm^3$. Također, koncentracija svih PAU-a znatno je niža pri većim

dubinama, npr. koncentracije PAU-a u Baltičkom moru su niže na dubinama od 70 do 415 m u odnosu na koncentraciju pri dubini od 10 do 20 m.

Velika većina vodenih organizama ima visoki potencijal biotransformacije PAU-a, zbog čega ne dolazi do značajnije biomagnifikacije u hranidbenom lancu, ali neki organizmi imaju nisku sposobnost biotransformacije PAU-a, kao dagnje i kamenice, što uzrokuje filtriranje veće količine vode, a time dolazi i do akumuliranja PAU-a. Biomagnifikacija može predstavljati veliki rizik jer organizmi koji su niže u prehrambenom lancu vodenih ekosustava u svojim tkivima akumuliraju PAU-ove, koji kasnije prehranom dolaze u tkiva životinja koje se nalaze više u prehrambenom lancu. Tako je količina PAU-a najveća kod životinja koje se nalaze na vrhu hranidbenog lanca [1,7-12].

2.3.2. Zakonska regulativa (EU i HR)

Zakonom o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14, 46/18), voda i vodno dobro imaju potpunu zaštitu i nemoguće ih je privatizirati jer je voda zaštićena kroz institut općeg dobra koje ima osobitu zaštitu Republike Hrvatske. Odredbe zakona odnose se na podzemnu i površinsku vodu, ali uključuju i priobalnu vodu, osim u slučaju kada je zakonom drukčije uređeno. Vodu je potrebno koristiti na ekonomičan i racionalan način, što znači da je svakome dopušteno korištenje vode za osobne potrebe, ali na način i u količinama koje ne isključuju druge od jednakog korištenja. Zakonom se štite područja koja su osjetljiva, podložna eroziji, eutrofikaciji itd., a ljudi ih koriste za osobne potrebe. Cilj je postići što bolje ekološko i kemijsko stanje površinskih voda odnosno da koncentracije onečišćujućih tvari ne prelaze utvrđene standarde kakvoće vode, a mjere kojima se to želi postići su kontrola ispuštanja otpadnih voda, saniranje štete na vrijeme, onečišćivač snosi troškove nastale onečišćavanjem vode itd. [13].

Nadzor nad stanjem površinskih voda provodi se i sustavnim praćenjem stanja vode (monitoringom), a ciljevi monitoringa su:

- nadzorni monitoring - utvrđivanje dugoročnih promjena

- operativni monitoring - utvrđivanje promjena uslijed provođenja mjera na područjima za koja je utvrđeno da ne ispunjavaju uvjete za dobro stanje
- istraživački monitoring – utvrđivanje nepoznatih odnosa

Površinske vode se prema zakonu ocjenjuju i razvrstavaju u odgovarajuće kategorije (vrlo dobro, umjereno, loše i vrlo loše stanje) u skladu s njihovim kemijskim i ekološkim stanjem [13].

Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18) propisuje zdravstvenu ispravnost vode za ljudsku uporabu, granične vrijednosti pokazatelja zdravstvene ispravnosti, učestalost uzimanja uzoraka te vrste i obim analize uzoraka. U slučaju ako je voda za piće po porijeklu površinska voda tada je maksimalno dopuštena koncentracija ukupnih PAU-a 0,10 µg/l [14].

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda donesen je na temelju članka 60. stavka 3. Zakona o vodama te propisuju granične vrijednosti emisija u tehnološkim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u površinske vode. Granične vrijednosti emisija otpadnih voda koje se ispuštaju u površinske vode ili u sustav javne odvodnje, utvrđuju se opterećenjima u otpadnim vodama i/ili dozvoljenim koncentracijama onečišćujućih tvari, a kod ispuštanja pročišćenih komunalnih otpadnih voda u površinske vode, potrebno je još dodatno utvrditi i postotak smanjenja opterećenja na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda. Granične vrijednosti PAU-a u otpadnim vodama prikazane su u tablici 3. [15].

Tablica 3. Granične vrijednosti PAU-a u otpadnim vodama

Pokazatelji	Mjerna jedinica	Granična vrijednost
Antracen	mg/l	0,01
Naftalen	mg/l	0,01
Fluoranten	mg/l	0,01
Benzo(a)piren	mg/l	0,005
Benzo(b)fluranten	mg/l	0,003
Benzo(k)fluranten	mg/l	0,003
Benzo(g,h,i)perilen	mg/l	0,0002
Indeno(1,2,3-c,d)piren	mg/l	0,0002

Na temelju članka 41. stavka 1. Zakona o vodama, donesena je Uredba o standardu kakvoće vode koja propisuje kakvoću vode za površinske vode, posebne ciljeve za zaštitu voda, monitoring stanja voda, kriterije za utvrđivanje ciljeva itd. Stanje površinskih voda određuje se na temelju kemijskog stanja koje se ocjenjuje u odnosu na pokazatelje te ekološkog stanja koje se odnosi na biološke, hidromorfološke i osnovne fizikalno-kemijske i kemijske elemente. PAU-ovi koji se nalaze na popisu prioritetnih tvari za ocjenu kemijskog stanja površinskih voda su: antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(g,h,i)perilen, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren. U tablici 4. prikazani su PAU-ovi prema standardima kakvoće za ocjenu kemijsko stanja [15].

Tablica 4. Standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja

Naziv tvari	**SKVO za PGK [(1)] Kopnene površinske vode [(2)] [µg/l]**	**SKVO za PGK [(1)] Ostale površinske vode [µg/l]**	**SKVO za MGK [(3)] Kopnene površinske vode [(2)] [µg/l]**	**SKVO za MGK [(3)] Ostale površinske vode [µg/l]**
Antracen	0,1	0,1	0,4	0,4
Naftalen	2,4	1,2	n/p	n/p
Fluoranten	0,1	0,1	1	1
Benzo(a)piren	0,05	0,05	0,1	0,1
Benzo(b)fluoranten	∑=0,03	∑=0,03	n/p	n/p
Benzo(g,h,i)perilen	∑=0,002	∑=0,002	n/p	n/p

*SKVO-standardi za kakvoću vodnog okoliša
*n/p – nije primjenjivo
(1) SKVO za PGK - prosječna godišnja koncentracija
(2) Kopnene površinske vode koje obuhvaćaju jezera i rijeke te povezana umjetna ili znatno promijenjena vodena tijela
(3) SKVO za MGK – maksimalna godišnja koncentracija

Pravilnik o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja vode donesen je na temelju članka 221. stavka 2. Zakona o vodam te propisuje tehničke specifikacije ispitivanja i praćenja stanja voda, emisija otpadnih voda kao i uvjete tehničke opremljenosti, brojnosti i stručnosti zaposlenika. Metode ispitivanja određenih pokazatelja u površinskim vodama moraju ispunjavati minimalne izvedbene zahtjeve, a to su mjerna nesigurnost koja mora biti od 50% ili manja i granica kvantifikacije od 30% ili manja od vrijednosti odgovarajućeg standarda kakvoće vodnog okoliša. U slučaju kada je koncentracija pojedinih pokazatelja u određenom uzorku niža od granice kvantifikacije tada

se za ocjenu ekološkog i kemijskog stanja obrađuju podaci prema postupku da se za izračun srednjih vrijednosti koncentracija koristi pola vrijednosti granice kvantifikacije [17].

Okvirna Direktiva o Vodama Europske unije, prihvaćena je u Europskoj uniji kao značajan i ambiciozan zakonodavni projekt europske vodne politike uklopljene u zaštitu okoliša te je tim dokumentom pružena generacijska prilika za unaprjeđivanje i poboljšanje europskih voda. Direktiva je obavezala zemlje članice Europske unije da do 2015. godine pa nadalje postignu dobru kakvoću ("dobro stanje") svih vodnih tijela. Prema Direktivi voda nije komercijalni proizvod, već je naslijeđe koje je potrebno zaštiti, čuvati i shodno tome postupati te je stoga donesena odluka o preventivnim mjerama. Racionalno korištenje prirodnih resursa, princip onečišćivač mora platiti, sprečavanje i ograničavanje ispuštanja opasnih i drugih tvari, koje bi mogle uzrokovati onečišćenje vode, samo su neke od preventivnih mjera za zaštitu vode [18].

Svrha Direktive je uspostaviti okvir za zaštitu kopnenih površinskih voda s ciljem:

- sprečavanja daljnje degradacije te zaštite i učvršćivanja stanja vodenih tijela
- održivo korištenje vodnih resursa
- zaštite i poboljšanja vodenog okoliša putem specifičnih mjera za:
    - postupno smanjenje ispuštanja opasnih tvari s prioritetne liste
    - prekid ispuštanja opasnih tvari s prioritetne liste
- ublažavanja posljedica poplava i suša [17]

3. Eksperimentalni dio

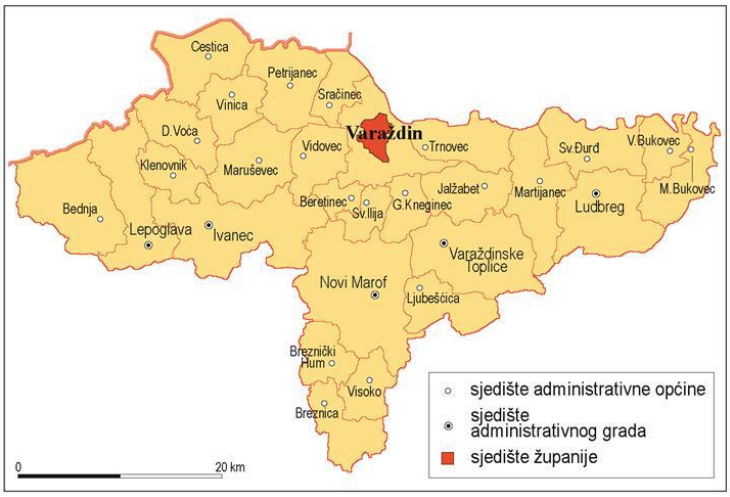
3.1. Opis lokacije

Varaždinska županija ima površinu 1 261,29 km² te se svrstava u jednu od najmanjih županija u Republici Hrvatskoj. Nalazi se na krajnjem sjeverozapadnom dijelu Hrvatske (Slika 7.) [19]. U geografskom pogledu sastoji se od dva dijela: većeg, koji pripada dravskom porječju i manjega koji pripada savskom porječju, a međusobno su odvojeni gorskim nizom Ivančice i Kalničkog gorja. Sjevernije od tog niza nalazi se prostraniji podravski dio koji je pretežito nizinski, s brežuljcima na jugu i zapadu dok je južni dio manji, većinom brežuljkast i izdužen od sjevera prema jugu uz rijeku Lonju koja otječe prema rijeci Savi.

Slika 7. Položaj Varaždinske županije u Hrvatskoj

Prema Zakonu o područjima županija, gradova i općina u Republici Hrvatskoj ("Narodne novine", br. 10/97.) Varaždinska županija obuhvaća 6 gradova (Ivanec, Lepoglava, Ludbreg, Novi Marof, Varaždin i Varaždinske Toplice) i 22 općine (Bednja, Breznica, Breznički Hum, Beretinec, Cestica, Donja Voća, Donji Martijanec, Gornji Kneginec, Jalžabet, Klenovnik, Ljubešćica, Mali Bukovec, Maruševec, Petrijanec, Sračinec, Sveti

Đurđ, Sveti Ilija, Trnovec Bartolovečki, Veliki Bukovec, Vidovec, Vinica i Visoko) (Slika 8.) [19].



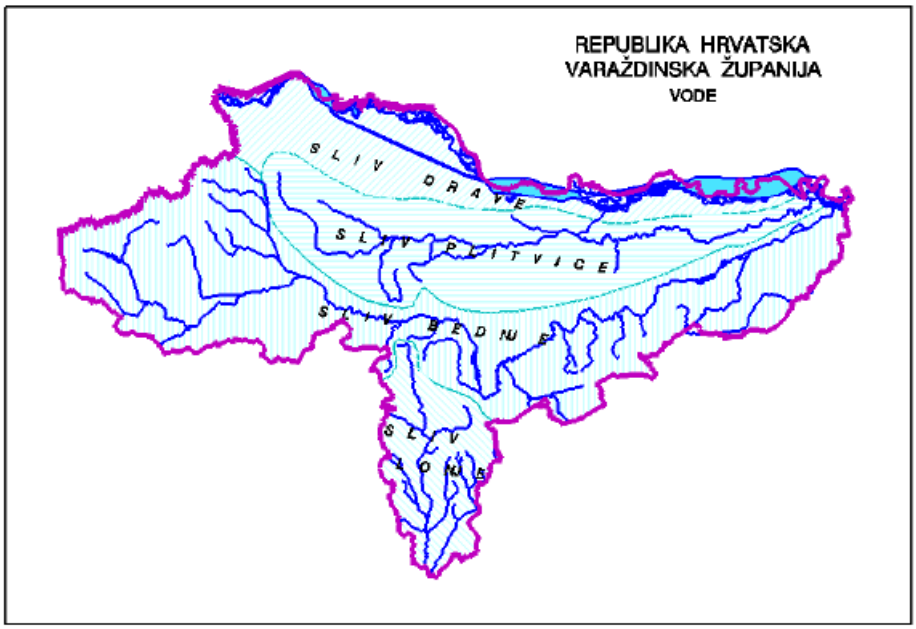
Slika 8. Položaj općina u Varaždinskoj županiji

Klima čitave Županije je umjereno toplo – kišna klima, što znači da su topla ljeta, a temperatura najhladnijega mjeseca kreće se općenito između - 3°C i 18°C. Sušnih razdoblja nema, a četiri mjeseca u godini temperatura je viša od 10°C. Područje je relativno bogato vlagom tijekom cijele godine, a prosječne vrijednosti vlage u zraku su iznad 70%. Ukupne godišnje količine oborina rastu od nizinskih područja u dolini Drave prema gorskim dijelovima Hrvatskog zagorja i kreću se od 880 mm u Varaždinu do 1 162 mm u Klenovniku, a oko 55 – 60% od ukupne godišnje količine oborina padne u toplom dijelu godine dok u hladnom dijelu godine padne tek 40 – 45% oborina. Tijekom zime snažni pokrivač se javlja između 45 i 50 dana, a u prosjeku se može očekivati 10 ili više dana sa snježnim pokrivačem od 1 cm [19].

Varaždinska županija ima dobro razvijenu riječnu mrežu i značajno je hidrografsko čvorište u Hrvatskoj, a u hidrogeološkom smislu sve tekućice na području Županije pripadaju slivu rijeke Dunav te se dijele na:

- sliv Drave (rijeke Plitvica i Bednja s pritocima)
- sliv Save (rijeka Lonja s pritocima)

Plitvica i Bednja nalaze se od izvora do ušća na području županije pa se sva odgovornost za kakvoću voda, biološko-ekološko stanje te rezultate vodnogospodarskih aktivnosti nalazi na subjektima unutar županije. Rijeka Drava ima nivalni režim, što znači da je maksimalna razina vode u lipnju, a minimalna u prosincu dok rijeke Bednja, Plitvica i Lonja imaju pluvijalni (kišni) režim s maksimalnim vodostajem u proljeće, ali nemaju povoljne hidrološke karakteristike (Slika 9.) [19].



Slika 9. Sliv Drave,Bednje, Plitvice i Lonje

Akumulacijska jezera hidroenergetskog sustava na rijeci Dravi su:

- jezero HE "Varaždin" (Ormoško jezero),
- jezero HE "Čakovec" (Varaždinsko jezero)
- jezero HE "Dubrava" (jezero Dubrava)

Od ostalih jezera značajnija su Trakošćansko jezero, Bitoševlje i jezero Bis kod Ivanca te dva veća jezera koja su nastala eksplotacijom šljunka u Motičnjaku i Hrastovljanu.

Za određivanje koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika u površinskim vodama na području Varaždinske županije, uzeti su uzorci na lokacijama Donji obodni kanal hidroelektrane Čakovec, Štefanec i Melačka, Vularija.

3.2. Uzorkovanje

Prilikom uzimanja uzoraka korišteni su spremnici izrađeni od stakla, volumena 1000 ml, a za vrijeme uzorkovanja spremnik (boca) se puni do kosog dijela (ramena), otprilike 950 ml (Slika 10.) [19]. Preporuka je da se koriste spremnici jednostavnog dizajna jer ih je lakše očistiti, a prilikom korištenja tenzida (deterdženata) za čišćenje potrebno je paziti jer mogu dovesti do stvaranja emulzija tijekom ekstrakcije tekuće-tekuće te su zbog toga spremnici dodatno ispirani s diklormetanom [20].

Slika 10. Staklena boca za uzorkovanje

Ostala oprema koja je korištena prilikom uzorkovanja također je izrađena od inertnog materijala odnosno ne reagira s vodom, dobro je oprana i lako prenosiva. Potrebno je izbjegavati upotrebu silikona, organskog i gumenog materijala, a ako to nije moguće potrebno je njihov kontakt s uzorkom svesti na minimum. Prije samog uzimanja uzoraka izmjereni su parametri koji mogu utjecati na koncentraciju PAU-a kao što su temperatura, vrijeme uzimanja uzoraka, pH itd. Uzorci za navedene lokacije uzimani su ručno, a u laboratorij su transportirani u hladnjacima na temperaturi od 4˚C, što dalje od izravnog sunčevog svjetla i dugotrajnog izlaganja svjetlosti (Slika 11.)[21]. Dostavljeni su u laboratorij u roku od 8 sati te se najduže mogu skladištiti 7 dana, ali potrebno je naglasiti da tijekom skladištenja može doći do pojave gubitka PAU-a zbog apsorpcije na stijenke spremnika [20]. Opseg gubitaka ovisi o vremenu skladištenja.

Slika 11. Uzimanje uzorka

3.3. Metoda karakterizacije

Određivanje koncentracije PAU-a provedeno je metodom plinske kromatografije s masenom spektrometrijom na plinskom kromatografu s masenim detektorom (GCMS/MS Thermo Scientific). Referentni dokument prema kojemu se metoda izvodi je norma ISO 28540:2011 (eng. *Water quality– Determination of 16 polycyclicaromatichydrocarbons (PAH) in water – Method using gas chromatography with massspectrometricdetection (GC-MS)*, Kvaliteta vode – Određivanje 16 policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) u vodi - Metoda plinske kromatografije s masenom spektrometrijskom detekcijom (GC - MS)).

Princip metode

Policiklički aromatski ugljikovodici ekstrahirani su pomoću automatiziranog sustava iz poznatog volumena uzorka, a organski ekstrakti su koncentrirani uparavanjem i preneseni u viale za GC-MS mjerenje. Ekstrakti su potom analizirani plinskom kromatografijom, a detekcija i kvantifikacija provedena je masenom spektrometrijom uz elektronsku ionizaciju (EI). Koncentracije PAU-a u uzorku kvantificirane su uporabom vanjskog standarda koji je komercijalno dostupan kao:

- *Polynuclear aromatic hydrocarbons 16 solution (Sigma Aldrich)* koncentracije 10 ng/µl ili
- *EPA 610 PAH mix 48743(Supelco)* koncentracije 100 do 2000 µg/ml

Oprema koja se koristila kod određivanja koncentracije PAU-a:

- Plinski kromatograf s masenim detektorom (GCMS/MS Thermo Scientific) (Slika 12.), koji uključuje:
    - Trace 1300 Plinski kromatograf s dva injektora (SSL i PTV injektor)
    - AS 1310 Autosampler za tekuće uzorke
    - TSQ 8000 Evo maseni detektor (TripleQuadrupole), elektronska ionizacija
    - kolizijska ćelija s argonom kao kolizijskim plinom
    - GC-MS/MS software (TraceFinder, Version 4)
    - GC kolona TG-5SILMS GC Column (30m x 0,25 mm x 0,25 m) Thermo Scientific ili slična
- Automatizirani ekstraktor SPE-DEX 4790 (Horizon) s DVB diskovima

Slika 12. Plinski kromatograf s masenim detektorom

Uvjeti rada na plinskom kromatografu s masenim detektorom potrebni za odjeljivanje PAU – a navedeni su u tablici 5. [19].

Tablica 5. Uvjeti rada GC-MSMS za kolonu tipa TG-5SILMS Thermo Scientific (30m x 0,25 mm x 0,25 m)

Kolona za plinsku kromatografiju	
Vrijeme određivanja	45 min
Temperatura injektora	310°C
Volumen injektiranog uzorka	5 µl
Plin nosioc	He, 1,0 mL/min, konstantan, splitless
Temperatura MS sučelja	320°C
Temperatura izvora e^-	250°C
Protok odjeljivanja	50 ml/min
*Purge*protok	5,0 ml/min

Opis postupka

Ekstrakcija uzorka provedena je na automatiziranom sustavu za ekstrakciju na krutoj fazi SPE-DEX 4790 s DVB diskovima (Slika13.) prema programu koji je naveden u tablici 6. Uzorci su preneseni u boce za ekstrakciju koje se napune do vrha i odmah zatvore aluminijskom folijom, a zatim su prenesene na ekstraktor i u programu su odabrane metode *Purge 3535 PAH i Metoda 3535 PAH*.

Tablica 6. Ekstrakcijski program za PAU-ove – prema aplikacijskoj metodi Horizon Technology SPE-DEX 4790

Korak	**Otapalo**	**Vrijeme natapanja**	**Vrijeme sušenja**
„Prewet“ 1	diklormetan	1:00 min	1:00 min
„Prewet“ 2	aceton	1:00 min	1:00 min
„Prewet“ 3	voda	1:00 min	1 sekunda

„Prewet“ 4	voda	30 sekundi	5 sekundi
Filtracija uzorka			
Sušenje na zraku – 5 min			
„Rinse“ 1	aceton	3:00 min	30 sekundi
„Rinse“ 2	diklormetan	1:00 min	30 sekundi
„Rinse“ 3	diklormetan	1:00 min	30 sekundi
„Rinse“ 4	diklormetan	1:00 min	1:00 min

Slika 13. Automatizirani sustav za ekstrakciju

Organskom ekstraktu je dodano oko 0,2 g natrijevog sulfata, a zatim je sušen 15 min, uz povremeno miješanje. Osušeni ekstrakti su zatim dekantirani u redukcijsku tikvicu, a tikvica od sušenja je dva puta isprana s 5 ml diklormetana, koji se također prebačen u redukcijsku tikvicu poznate mase [20].

Sušeni diklormetanski ekstrakti su upareni pri temperaturi do 40-45°C na rotacijskom uparivaču do otprilike 2 ml. Ekstrakti se nikada ne uparuju do suha jer to može dovesti do gubitka PAU-a s dva ili tri benzenska prstena. Konačni ekstrakt je prebačen u vialui analiziran na GC-MS, a za kvantifikaciju PAU-a korištena je spektrometrija masa prema tablici 7., [20] te su pojedinačni PAU-ovi identificirani na različite načine:

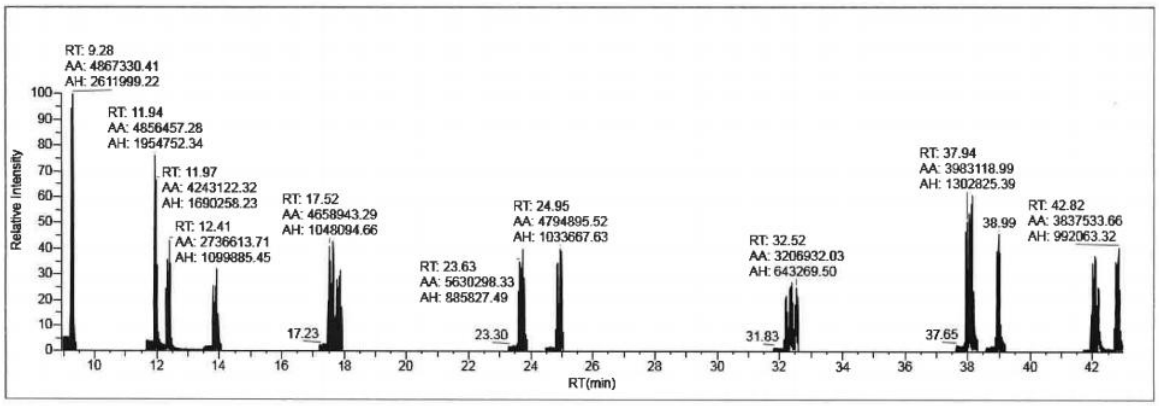
- U spektru masa prisutan je signal molekulskog iona, a relativno retencijsko vrijeme signala molekulskog iona treba biti u granicama ± 0,2 min u odnosu na retencijsko vrijeme istog iona u spektru masa za standard
- Molekulske mase glavnih (kvantifikacijskih) iona i sporednih (kvalifikacijskih) iona prikazane su u tablici 8.

Tablica 7. Podaci za kvantifikacijske i kvalifikacijske ione (m/z)

Policiklički aromatski ugljikovodik (PAU)	**Kvantifikacijski ion**	**Kvalifikacijski ion**
Naftalen	128,1	102,1
Acenaftilen	152,1	151,1
Acenaften	153,1	152,0
Fluoren	165,1	164,1
Fenantren	178,1	152,1
Antracen	178,1	152,1
Fluoranten	202,1	201,1
Piren	202,1	201,2
Benzo[a]antracen	228,1	226,1
Krizen	228,1	226,1
Benzo[b]fluoranten	250,0	252,1
Benzo[k]fluoranten	250,1	252,1
Benzo[a]piren	250,1	252,1
Indeno[1,2,3-c,d]piren	276,1	274,0
Dibenzo[a,h]antracen	278,1	276,0
Benzo[g,h,i]perilen	276,1	274,1

Inicijalnom kalibracijom izmjereni su GC-MSMS kromatogrami standardnih otopina koje pokrivaju očekivani kalibracijski raspon (0,05 - 10 ug/l), a zatim su signali identificirani, te je izrađena kalibracijska krivulja za svaki spoj. Slika 14. prikazuje kromatogram za

standarde, na x osi se nalazi retencijsko vrijeme odnosno vrijeme zadržavanja u koloni dok na y osi relativni intenzitet.



Slika 14. Kromatogram za standarde

Na temelju apsolutnih retencijskih vremena i masa glavnih molekulskih iona određene su koncentracije PAU-a, a dobivene koncentracije preračunaju se na volumen uzorka vode:

$$c_m = \frac{c_{izmj} \cdot V_{eks}}{V_{uz}} \quad (1)$$

- c_m – masena koncentracijapojedinog PAU-a u uzorku (µg/l)
- c_{izmj} - izmjerena koncentracija pojedinog PAU-a na instrumentu (µg/l)
- V_{eks}– volumen ektrakta u viali (ml)
- V_{uz} – volumen uzorka vode iz kojeg se ekstrahira (ml) [19]

4. Rezultati i rasprava

Policiklički aromatski ugljikovodici su lipofilni spojevi što znači da se slabije otapaju u vodi, ali se dobro otapaju u mastima i uljima. U vodene sustave najčešće dospiju putem oborina, a njihovo ponašanje u vodi ovisi o fizikalno- kemijskim parametrima.

Donji obodni kanal hidroelektrane Čakovec, Štefanec

Hidroelektrana Čakovec je prva hidroelektrana u Hrvatskoj s cijevnim turbinama u strojarnici, a smještena je na rijeci Dravi. Višenamjensko je postrojenje koje koristi potencijal rijeke Drave za proizvodnju električne energije, poboljšava opskrbu s vodom, omogućuje gravitacijsko natapanje poljoprivrednih površina te štiti prostor od poplava [23]. Uzorciza određivanje koncentracije PAU-a uzimani su na lokaciji Donjeg obodnog kanala, Štefanec. Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama 8. i 9.

U tablici 8. je vidljivo da tijekom prva četiri mjeseca tijekom 2017. godine nije bilo mjerenja kao ni tijekom studenog i prosinca. Nadalje, vidljivo je povećanje koncentracije fluorantena tijekom zimskih mjeseci posebice ako se usporedi mjesec rujan kada je koncentracija fluorantena iznosila 0,002 µg/l i listopad kada je koncentracija iznosila 0,001 µg/l. Tijekom ljetnih mjeseci, točnije u mjesecu srpnju, također dolazi do povećanja koncentracije PAU-a u vodi, a ona iznosi 0,0113 µg/l dok je u mjesecu lipnju koncentracija bila manja od 0,0009 µg/l. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da se tijekom pojedinih mjeseci mijenja koncentracija PAU-a u okolišu, no povećanje koncentracija je zanemarivo te ne predstavlja opasnost po ljudsko zdravlje.

Tablica 8. Koncentracije PAU-a na lokaciji Donjeg obodnog kanala HE Čakovec, Štefanec za 2017. godinu

Mjesec	Fluoranten (µg/l)
1	-
2	-
3	-

4	-
5	0,00093
6	<0,0009
7	0,0113
8	<0,0009
9	0,002
10	0,001
11	-
12	-

Ako se usporede rezultati prikazani u tablicama 8. i 9., odnosno ako se usporede rezultati za 2017. i 2018. godinu za lokaciju Donji obodni kanala HE Čakovec, Štefanec, vidljivo je da se tijekom 2017. godine određivao samo fluoranten (tablica 8.) dok su tijekom 2018. godine određivani benzo(a) piren, benzo(b)fluoranten, benzo(g,h,i)perilen, benzo(k)fluoranten, fluoranten i indeno(1,2,3 – c,d)piren.

Tablica 9. Koncentracije PAU-a na lokaciji Donjeg obodnog kanala HE Čakovec, Štefanec za 2018. godinu

Mjesec	**Benzo(a) piren (µg/l)**	**Benzo(b) fluoranten (µg/l)**	**Benzo(g, h, i)perilen(µg/l)**	**Benzo(k) fluoranten (µg/l)**	**Fluoranten (µg/l)**	**Indeno(1, 2, 3 - c, d)piren(µg/l)**
1	<0,00005	<0,0004	<0,0009	<0,0002	<0,0009	<0,0007
2	<0,00005	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	<0,0007
3	<0,00005	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	<0,0007
4	<0,00005	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	<0,0007
5	0,0021	0,0021	<0,0009	0,0011	0,0025	0,225
6	0,0004	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	0,0091
7	<0,00005	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	<0,0007
8	0,0009	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	0,0296

9	0,0005	<0,0004	<0,0009	0,0005	0,0044	0,0015
10	0,005	<0,0004	<0,0009	0,0005	<0,0009	0,0016
11	<0,00005	0,00225	0,00164	<0,0003	0,00219	<0,0007
12	<0,00005	<0,0004	0,00582	<0,0003	0,0245	<0,0007

Rezultati dobiveni 2018. godine (tablica 9.), pokazuju da policiklički aromatski spojevi također ne prelaze maksimalno dopuštene koncentracije koje su propisane prema zakonu, ali tijekom određenih mjeseci dolazi do manjih povećanja koncentracije. U tablici 9. za policiklički aromatski spoj benzo(a)piren vidljivo je da je tijekom prva četiri mjeseca u 2018. godini koncentracija bila manja od 0,00005 µg/l kao i za mjesec srpanj, studeni i prosinac dok je u mjesecu listopadu koncentracija iznosila je 0,005 µg/l. Benzo(a)piren je spoj koji se može pronaći u katranu kamenoga ugljena, sastoji se od pet aromatskih prstena, što znači da spada u teške policikličke aromatske ugljikovodike koji su stabilniji, ali i toksičniji. Koncentracije koje su navedene za benzo(a)piren u tablici 9. nisu opasne po zdravlje ljudi ni po okoliš. Benzo(b)fluoranten se također svrstava u stabilnije, ali i toksičnije spojeve. Tijekom 2018. godine (tablica 9.) ističu se mjesec svibanj, kada je koncentracija benzo(b)fluoranten iznosila 0,0021 µg/l te mjesec studeni kada je koncentracija iznosila 0,00225 µg/l. Prema Američkoj agenciji za zaštitu okoliša i Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji sastavljen je popis 16 najopasnijih PAU-a u okolišu, a na 15 mjestu se nalazi benzo(g, h, i)perilen. Na lokaciji Donjeg obodnog kanala HE Čakovec, Štefanec prema 2018. godini (tablica 9.) koncentracije benzo(g, h, i)perilena su bile manje od 0,0009 µg/l za razdoblje od mjeseca siječnja do mjeseca listopada, a za mjesec studeni dolazi do povećanja koncentracije na 0,00164 µg/l kao i za mjesec prosinac kada koncentracija iznosi 0,00582 µg/l. U mjesecu siječnju 2018. godine, koncentracija benzo(k)fluorantena bila je manja od 0,0002 µg/l dok je najveća koncentracija u toj godini bila u mjesecu svibnju i iznosila je 0,0011 µg/l . Tijekom mjeseca rujna i listopada također je vidljiva veća koncentracija u odnosu na ostale mjesece, a iznosi 0,0005 µg/l. Fluoranten je policiklički aromatski ugljikovodik, a u većim koncentracijama je zastupljen u urbanim sredinama, a većinom nastaje nepotpunim izgaranjem fosilnih goriva, ali može biti prisutan kao jedan od sastojaka u bojama, lijekovima, dimu cigarete itd. Koncentracije fluorantena prikazane u tablici 9. su niske, što je i očekivano s obzirom da se ne radi o lokaciji koja je

jako naseljena. Od mjeseca siječnja do mjeseca travnja koncentracija je manja od 0,0009 µg/l kao i za mjesece lipanj, srpanj, kolovoz i listopad, a u mjesecu prosincu određena je najveća koncentracija za 2018. godinu i iznosi 0,0245 µg/l. Policiklički aromatski ugljikovodik koji se nalazi na 16 mjestu prema popisu najopasnijih spojeva u okolišu je indeno(1, 2, 3 - c, d)piren, a prema navedenim podacima u tablici 9. njegova najviša koncentracija iznosila je 0,225 µg/l u mjesecu svibnju. Od mjeseca siječnja do mjeseca travnja koncentracija je bila manja od 0,0007 µg/l kao i za mjesec srpanj, studeni i prosinac.

Melačka, Vularija

Potok Melačka, lijeva je pritoka rijeke Drave i teče sjevernim dijelom Općine Trnovec Bartolovečki, odnosno utječe u odvodni kanal HE Čakovec. Uzimanje uzoraka vrši se na potoku Melačka u naselju Vularija u Općini Orehovica [24]. U tablici 10. nalaze se koncentracije fluorantena za razdoblje tijekom 2017. i 2018. godine, a u tome razdoblju najviša koncentracija iznosila je 0,003 µg/l u mjesecu listopadu u 2017. godini.

Tablica 10. Koncentracije PAU-a na lokaciji Melačka, Vularija za 2017. i 2018. godinu

Mjesec	Fluoranten(µg/l) 2017.godina	Fluoranten (µg/l) 2018. godina
1	-	<0,0009
2	-	<0,0009
3	-	-
4	-	<0,0009
5	<0,0009	-
6	-	-
7	-	-
8	-	-
9	0,002	<0,0009
10	0,003	<0,0009
11	0,00103	<0,0009

12	-	-

Promjene koncentracije vidljive su tijekom 2017. godine, jer se koncentracija određivala samo za četiri mjeseca, odnosno za mjesec svibanj kada je koncentracija bila niža od 0,0009 µg/l te za mjesece rujan, listopad i studeni. U 2018. godini koncentracija fluornatena određena je tijekom šest mjeseci i to u mjesecu siječnju, veljači, travnju, rujnu, listopadu i studenom, a izmjerene koncentracije su bile manje od 0,0009 µg/l .

Usporedimo li rezultate prikazane u tablicama 8., 9. i 10. vidljivo je da se svake godine ne određuju isti policiklički aromatski ugljikovodici. Nadalje, tijekom određenih mjeseci kao što je mjesec studeni 2017. godine na lokaciji Donjeg obodnog kanala HE Čakovec, Štefanec (tablica 8.) ili mjesec veljača u 2017. godini na lokaciji Melačka,Vularija (tablica 10.) nisu određivane koncentracije PAU-a. Razlog određivanja koncentracije pojedinih PAU-a te njihovo vremensko određivanje ovisi o području županije gdje se određuju te o zahtjevima Hrvatskih voda. Županija ili Hrvatske vode na godišnjoj razini definiraju mjesece tijekom godine u kojima će se mjeriti vrsta i koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika temeljem mogućih rizika onečišćenja površinskih voda policikličkim aromatskim ugljikovodicima.

Koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika, prikazanih u tablicama jako su niske, što je očekivano za navedene lokacije jer se radi površinskim vodama na područjima koja nisu jako naseljena, a i utjecaj industrije je zanemariv. Iz tablice 10 je vidljivo da postoje jako male oscilacije koncentracija za određene mjesece, primjerice za mjesec studeni u 2017. godini, koncentracija fluorantenaje iznosila 0,00103 µg/l dok u 2018. godini izmjerena vrijednost koncentracije je <0,0009 µg/l. Tako niske promjene koncentracije su uobičajene jer koncentracija PAU-a u vodi ovisi o dosta faktora, npr. o količini oborina, temperaturi, vlagi u zraku, ispuštanju otpadnih voda, upotrebi motornih vozila itd.

Poznato je da policiklički aromatski ugljikovodici najčešće u površinske vode dospijevaju zbog ispuštanja nepročišćenih otpadnih i komunalnih voda ili pak putem oborina, odnosno nastaju nepotpunim izgaranjem organske tvari što znači da do njihovog emitiranja u okoliš dolazi tijekom proizvodnje ugljena, nafte, izgaranjem goriva u motornim vozilima, a

nastaju i kao produkti sagorijevanja u kućnim ložištima. Kada policiklički aromatski ugljikovodici dospiju u atmosferu, vežu se za lebdeće čestice te se suhim ili mokrim (oborine) putem talože u površinskim vodama. Tijekom hladnijih mjeseci u godini, koncentracija PAU-a može biti znatno viša u usporedbi s ljetnim mjesecima odnosno razdobljem kada su temperature više. Za pretpostaviti je da tijekom jeseni i zime zbog nižih temperatura, raste potreba za grijanjem (drva), količina oborina može biti veća (kiša i snijeg), a i upotreba motornih vozila je u porastu te sve navedeno ima velik utjecaj na porast koncentracija PAU-a.

Razlike u koncentracijama PAU-a tijekom pojedinih mjeseci također su vidljive ako se usporede podaci iz tablice 8. za lokaciju Donji obodni kanala HE Čakovec, Štefanec, primjerice, koncentracija fluorantena u lipnju 2017. godine iznosila je <0,0009 µg/l , a u listopadu 0,001 µg/l.

Nadalje, koncentracija indeno(1, 2, 3 - c, d)pirena, tablica 9., u kolovozu iznosila je 0,0296 µg/l, a u prosincu je vrijednost znatno niža i iznosi 0,0007 µg/l. Za pretpostaviti je da su vrijednosti koncentracija više tijekom ljetnog razdoblja zbog povišene temperature i isparavanja s obzirom da su tijekom ljetnih mjeseci temperature iznad 23 ˚C, što dovodi do isparavanja vode s rijeka, jezera, mora itd., a time se smanjuje količina vode dok se PAU-ovi, kao stabilni spojevi zadržavaju.

Nadalje, pojedine biljke imaju sposobnost razgradnje organskih tvari kao što je npr. vodeni zumbul (lat. *Eichhornia crassipes*, Solms), zeljasta vodena biljka, koja može utjecati na smanjenje koncentracije naftalena u otpadnoj vodi iz rafinerije. Veliki dio gljivica i bakterija također može smanjiti koncentraciju PAU-a u vodi za 80 % ako su prilagođeni pojedini uvjeti, odnosno visoka temperatura i otprilike neutralna pH vrijednost [25]. Policiklički aromatski ugljikovodici su spojevi koji su podložni biorazgradnji, ali PAU-ovi koji sadrže 2 ili 3 aromatska prstena brže se razgrađuju od PAU-ova s 4 ili više aromatskih prstenova. Brzina razgradnje također ovisi i o količini otopljenih soli u vodi, odnosno veća količina soli znači sporiju razgradnju [25].

Vrijeme uzimanja uzoraka također ima značajnu ulogu kod određivanja koncentracija PAU-a u površinskim vodama jer u slučaju uzimanja uzoraka na lokaciji koja se nalazi u

blizini prometnica, koncentracija PAU-a će u zraku biti viša u jutarnjim satima tijekom radnih dana u tjednu. Također, koncentracija PAU-a u površinskim vodama biti će još viša ukoliko prilikom uzorkovanja pada kiša.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je kakvoća vode za navedene lokacije zadovoljavajuća odnosno koncentracije PAU-a su ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti što znači da vode na promatranim lokacijama nisu onečišćene. Također, osiguravanje određenih uvjeta razgradnje PAU-a ekološki je prihvatljiv način smanjenja njihove koncentracije ili njihovog potpunog uklanjanja iz vode, ukoliko je to moguće.

5. Zaključak

Voda je jedan od osnovnih uvjeta za život na Zemlji, jer je neophodna za odvijanje bitnih procesa u biosferi te je nezamjenjiva u razmjeni nutrijenata u čovjekovom organizmu, u održavanju osobne i opće higijene, a osim toga ima značajnu ulogu u ekonomskom smislu, gdje se koristi u industriji i poljoprivredi. Uz sve dobrobiti što donosi voda, ona istovremeno može biti jako opasna za ljudsko zdravlje jer sve više onečišćuje vodu te se danas sve češće u vodi mogu pronaći opasni kemijski spojevi. Policiklički aromatski ugljikovodici, skupina su hidrofobnih organskih spojeva s dva ili više spojenih benzenskih prstena, a mogu nastati prirodnim putem ili antropogenim utjecajem. Opasni su po ljudsko zdravljes obzirom da imaju toksično djelovanje, a zbog inertnosti i kemijske stabilnosti zadržavaju se u okolišu duži vremenski period, a do ljudi dospijevaju najčešće putem hrane ili udisanjem onečišćenog zraka. Određeni vodeni organizmi imaju nisku sposobnost biotransformacije policikličkih aromatskih ugljikovodika, što uzrokuje filtriranje veće količine vode, a time dolazi i do njihovog akumuliranja, koji kasnije prehranom dolaze u doticaj s ljudskim organizmom.

Rezultati dobiveni za Varaždinsku županiju, za lokacije Donji obodni kanal hidroelektrane Čakovec, Štefanec i Melačka, Vularija, pokazuju da su koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika izrazito niske te je kakvoća vode zadovoljavajuća. Male oscilacije u koncentracijama nisu zabrinjavajuće jer na tako male promjene utječu oborine, temperatura, vlaga u zraku itd. Iako koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika na navedenim lokacijama trenutno nisu visoke i nema opasnosti po ljudsko zdravlje, potrebno je redovito mjeriti koncentracije PAU-a u površinskim vodama s obzirom da su PAU-i stabilni spojevi koji mogu ostati duži vremenski period u okolišu. Zakonskim regulativama cilj je postići što bolje ekološko i kemijsko stanje površinskih voda odnosno da koncentracije PAU-a ne prelaze maksimalno dopuštenu koncentraciju koja iznosi 0,1 $\mu g/dm^3$. Također, cilj je smanjiti utjecaj čovjekovih aktivnosti na vodene resurse uvođenjem određenih mjera kao npr. sprečavanje i ograničavanje ispuštanja otpadnih voda, uspostavljanje sustava informiranja o stanju kakvoće vodaitd.

6. Literatura

[1] Dučić I. Raspodjela PAH-ova u tlu Labinštine onečišćenom višestoljetnim rudarsko-industrijskim aktivnostima (Istarski ugljenokopi Raša). Diplomski rad.Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet. 2017.

[2] Vančik H. Temelji organske kemije. 1. izd. Varaždin: Tiva Tiskara; 2012.

[3] Pine H. S. Organska kemija. 3. promijenjeno izd. Zagreb: Školska knjiga; 1994.

[4] Barbarić M. Ž., Plazonić I., Rožić M.Vježbe iz kemije. 2. izd. Interna skripta. Zagreb:Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Katedra za kemiju u grafičkoj tehnologiji. 2009.

[5] Slika 2. Struktura etilen-glikola (etan-1,2-diol), Dostupno na: https://pl.wikipedia.org/wiki/Glikol_etylenowy . Datum pristupa: 06.06.2019.

[6] Mandić J. Policiklički aromatski spojevi u sedimentima srednjeg i južnog Jadrana. Doktorska disertacija. Split: Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za studije mora, Sveučilište u Dubrovniku, Insititut za oceanografiju i ribarstvo. 2016.

[7] Roller M., Prisutnost policikličkih aromatskih ugljikovodika u hrani - podrijetlo, toksičnost i rizici. Završni rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno – biotehnološki fakultet. 2016.

[8] Šišović A., Raspršenost policikličkih aromatskih ugljikovodika. Zagreb: Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada. 1995.

[9] Jakovljević I., Žužul S. Policiklički aromatski ugljikovodici u zraku.Zagreb: Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada. 2011.

[10] Butorac A., Marić M., Badnjak Sabolović M., Hruškar M., Rimac Bručić S., Bačun Družina V., Analitičke metode u forenzici hrane. 2013. 8 (3-4), pp. 90-101

[11] Ovčariček S., Kućanske otpadne vode. Završni rad. Karlovac: Veleučilište u Karlovcu, Odjel sigurnosti i zaštite. 2017.

[12] Penezić A., Razvoj elektrokemijskog senzora za detekciju policikličkih aromatskih ugljikovodika u vodama. Doktorski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet. 2015.

[13] Zakon o vodama. Narodne novine. 2018. Broj 4.

[14] Zakon o vodi za ljudsku potrošnju. Narodne novine. 2018. Broj: 115

[15] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Narodne novine. 2013. Broj: 80

[16] Uredba o standardu kakvoće voda. Narodne novine. 2013. Broj: 73

[17] Pravilnik o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda. Narodne novine. 2013. Broj: 74

[18] Direktiva 2000/60/EC Europskog parlamenta i vijeća. Hrvatske vode. 2001.

[19] Izvješće o stanju okoliša Varaždinske županije za razdoblje od 2014. do 2017. godine. Varaždinska županija. 2018.

[20]Slika 10. Staklena boca za uzorkovanje . Dostupno na: https://www.fishersci.com/shop/products/lab-bottle-1000ml-plain/50971924. Datum preuzimanja: 14.06.2019.

[21] ISO 28540:2011, Water quality– Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water – Method using gas chromatography with massspectrometricdetection (GC-MS). 1 izd.; 2011

[22] Slika 11. Uzimanje uzorka . Dostupno na : https://www.crolab.hr/userfiles/file/KAL/Simunic-Meznaric_Osiguranje_kvalitete_i_validacija_uzorkovanja_voda.pdf. Datum preuzimanja: 20.03.2019.

[23] HEPPROIZVODNJA. HE Čakovec. Dostupno na: http://www.hep.hr/proizvodnja/hidroelektrane-1528/pp-he-sjever/he-cakovec/1533. Datum pristupa: 01.06.2019.

[24] Općine Trnovec Bartolovečki. Dostupno na: https://www.trnovec-bartolovecki.hr. Datum pristupa: 01.06.2019.

[25] En chun Pan i sur.Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Concentrations in Drinking Water in Villagesalong the HuaiRiver in China and Their Association with High Cancer Incidence in Local Population. 2015. Dostupno na: https://www.ncbi.nlm.nih. gov/pmc/articles/PMC4672361/. Datum pristupa:28.06.2019.

Popis kratica

PAU (PAH) – policiklički aromatski ugljikovodici

IUPAC–Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju

EPA–Američka agenciji za zaštitu okoliša

WHO – Svjetska zdravstvena organizacija

POC –suspendirani organski ugljik

DOC–otopljeni organski ugljik

SKVO–standardi za kakvoću vodnog okoliša

n/p – nije primjenjivo

PGK –prosječna godišnja koncentracija

MGK – maksimalna godišnja koncentracija

GC-MS –plinska kromatografija s masenom spektrometrijom

MDK –maksimalno dopuštena koncentracija

Popis slika

Slika 1. Struktura benzena

Slika 2. Struktura etilen-glikola (etan-1,2-diol)

Slika 3. PAU-ovi prema rasporedu prstena

Slika 4. Pravila imenovanja, numeriranja i orijentacije PAU-a

Slika 5. Rezonantne strukture naftalena

Slika 6. Rijeka Drava u Varaždinu

Slika 7. Položaj Varaždinske županije u Hrvatskoj

Slika 8. Položaj općina u Varaždinskoj županiji

Slika 9. Sliv Drave,Bednje, Plitvice i Lonje

Slika 10. Staklena boca za uzorkovanje

Slika 11. Uzimanje uzorka

Slika 12. Plinski kromatograf s masenim detektorom

Slika 13. Automatizirani sustav za ekstrakciju

Slika 14. Kromatogram za standarde

Popis tablica

Tablica 1. Kemijske strukture najčešćih PAU-ova (prema: NRC,1983)

Tablica 2. Nazivi i strukture 16 najopasnijih PAU-a prema US EPA

Tablica 3. Granične vrijednosti PAU-a u otpadnim vodama

Tablica 4. Standardi kakvoće za ocjenu kemijskog stanja

Tablica 5. Uvjeti rada GC-MSMS za kolonu tipa TG-5SILMS Thermo Scientific (30m x 0,25 mm x 0,25 m)

Tablica 6. Ekstrakcijski program za PAU-ove – prema aplikacijskoj metodi Horizon Technology SPE-DEX 4790

Tablica 7. Podaci za kvantifikacijske i kvalifikacijske ione (m/z)

Tablica 8. Koncentracije PAU-a na lokaciji Donjeg obodnog kanala HE Čakovec, Štefanec za 2017. godinu

Tablica 9. Koncentracije PAU-a na lokaciji Donjeg obodnog kanala HE Čakovec, Štefanec za 2018. godinu

Tablica 10. Koncentracije PAU-a na lokaciji Melačka, Vularija za 2017. i 2018. godinu