Analiza tragova postojanih organoklorovih spojeva u tlu i lebdećim česticama u zraku

Dvoršćak, Marija

Doctoral thesis / Disertacija

2015

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:579225

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Marija Dvoršćak

TRACE ANALYSIS OF PERSISTENT ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN SOIL AND ATMOSPHERIC PARTICLES

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marija Dvoršćak

ANALIZA TRAGOVA POSTOJANIH ORGANOKLOROVIH SPOJEVA U TLU I LEBDEĆIM ČESTICAMA U ZRAKU

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Vlasta Drevenkar

Zagreb, 2015.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Marija Dvoršćak

TRACE ANALYSIS OF PERSISTENT ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN SOIL AND ATMOSPHERIC PARTICLES

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Dr. Vlasta Drevenkar, Professor

Zagreb, 2015

Dr. sc. Vlasti Drevenkar zahvaljujem na pomoći i razumijevanju tijekom izrade i pisanja ovog rada.

Hvala dr. sc. Želimiri Vasilić, dr. sc. Gordani Mendaš Starčević i dr. sc. Sanji Stipičević na pomoći, savjetima i podršci tijekom izrade ovog rada te dr. sc. Sanji Fingler na GC-MS analizi i interpretaciji rezultata.

Svim suradnicima Jedinice za biokemiju i organsku analitičku kemiju zahvaljujem na pomoći, savjetima i podršci.

Zahvaljujem Jeleni Kovačić, mag. math., na pomoći kod statističke obrade podataka.

Doc. dr. sc. Zvjezdani Stančić i doc. dr. sc. Dinku Vujeviću s Geotehničkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu zahvaljujem na uzorcima površinskih tala skupljenim na području grada Varaždina.

Veliko hvala Ivici, Andreji i mojim roditeljima na razumijevanju, podršci i strpljenju u trenucima kada mi je to bilo najpotrebnije!

Marija

Ovaj rad omogućen je sredstvima iz sljedećih projekata:

Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta ("Organska onečišćenja u okolišu – raspodjela, interakcije, izloženost ljudi" (022-0222882-2896, voditelj dr. sc. V. Drevenkar)

Stručni projekt "Monitoring organskih i anorganskih onečišćenja u okolišu NP Plitvička jezera" (voditelj dr. sc. S. Herceg Romanić)

Projekt Hrvatske zaklade za znanost "Organska zagađivala u okolišu – markeri i biomarkeri toksičnosti (OPENTOX)" (8366, voditelj dr. sc. D. Želježić)

Sadržaj

SAŽETAK……..…….…….……XIII

ABSTRACT……..…….……XV

1. **UVOD**…….....…….……...……..1

1.1. Svrha rada……...……...…..5

2. **LITERATURNI PREGLED**……..…….....…….…..…….…7

2.1. Postojana organska zagađivala……..……...……..…….9

2.2. Svojstva i primjena postojanih organoklorovih spojeva……...……..…….10

2.2.1. Fizikalno-kemijska svojstva organoklorovih pesticida…..…….....……10

2.2.2. Fizikalno-kemijska svojstva polikloriranih bifenila……..……....…..14

2.2.3. Toksičnost organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila…..…….....……15

2.2.4. Primjena i izvori emisije organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila……...17

2.3. Organoklorovi pesticidi i poliklorirani bifenili u biosferi……..…....……..19

2.3.1. Raspodjela organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u biosferi……19

2.3.1.1. Raspodjela organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u tlu/sedimentu…20

2.3.1.2. Raspodjela organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u lebdećim česticama u zraku…...……..30

2.4. Analiza organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u tlu/sedimentu i u lebdećim česticama u zraku ……36

2.4.1. Tlo i akvatički sediment……..…….……36

2.4.1.1. Skupljanje i priprava uzoraka…….……..36

2.4.1.2. Ekstrakcija organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila…….…....37

2.4.2. Lebdeće čestice……41

2.4.2.1. Skupljanje i priprava uzoraka……..…….41

2.4.2.2. Ekstrakcija organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila…….…….....42

2.4.3. Pročišćavanje ekstrakta……43

2.4.4. Kvalitativna i kvantitativna analiza organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila……..…44

3. EKSPERIMENTALNI DIO…….....……49

3.1. Spojevi analizirani u ovom radu……..……..51

3.2. Kemikalije…….52

3.3. Potvrđeni referencijski uzorci tla i sedimenta……...53

3.4. Instrumenti i pribor……53

3.4.1. Radni uvjeti plinskokromatografskih analiza……..54

3.5. Uzorkovanje tla, jezerskog sedimenta i lebdećih čestica u zraku…….....…….56

3.5.1. Uzorci tla…….....……..56

3.5.2. Uzorci jezerskog sedimenta…….....…….58

3.5.3. Uzorci lebdećih čestica…….....……59

3.6. Priprava standardnih otopina za analizu organoklorovih zagađivala u tlu, jezerskom sedimentu i lebdećim česticama u zraku……..……...……..…61

3.7. Analiza tla i jezerskog sedimenta…….....……63

3.7.1. Određivanje sadržaja organskog ugljika u uzorcima tla i jezerskog sedimenta.....63

3.7.2. Određivanje pH tala i jezerskih sedimenata…….....……64

3.7.3. Mikrovalna ekstrakcija organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila iz tla i jezerskog sedimenta…….....…….....64

3.7.4. Ultrazvučna ekstrakcija organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila iz tla……...……65

3.8. Analiza lebdećih čestica u zraku…….…….....……..……66

3.8.1. Određivanje masene koncentracije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ u zraku…….....……66

3.8.2. Ultrazvučna ekstrakcija organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila iz lebdećih čestica u zraku…….……....…….66

3.9. Plinskokromatografska analiza organoklorovih zagađivala ekstrahiranih iz uzoraka tala, jezerskog sedimenta i lebdećih čestica u zraku $PM_{2,5}$…….....…….67

3.10. Statistička obrada rezultata…..…….....……...67

4. REZULTATI I RASPRAVA…….....……69

4.1. Analiza organoklorovih zagađivala u uzorcima tla i jezerskog sedimenta….....71

4.1.1. Linearnost odziva detektora i granice detekcije……..….....…..71

4.1.2. Priprava standardnih otopina organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u ekstraktima tla..…….……...…….....78

4.1.3. Djelotvornosti mikrovalne i ultrazvučne ekstrakcije organoklorovih zagađivala iz tla….....…….……...……..83

4.1.4. Analiza organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u potvrđenim referencijskim uzorcima tla i sedimenta…...……..…….92

4.1.5. Organoklorovi pesticidi i poliklorirani bifenili u uzorcima tla…….....….…...95

4.1.6. Organoklorovi pesticidi i poliklorirani bifenili u uzorcima jezerskog sedimenta.....107

4.2. Analiza organoklorovih zagađivala u lebdećim česticama u zraku…..….....……..115

4.2.1. Linearnost odziva detektora zahvata elektrona i granice detekcije….....….115

4.2.2. Djelotvornost ultrazvučne ekstrakcije organoklorovih zagađivala iz lebdećih čestica $PM_{2,5}$ u zraku...…….…….…115

4.2.3. Organoklorovi pesticidi i poliklorirani bifenili u uzorcima lebdećih čestica u zraku.....117

4.2.3.1. Sezonske varijacije masenih koncentracija organoklorovih zagađivala u lebdećim česticama u zraku….....…….129

5. ZAKLJUČCI…….....133

6. LITERATURNI IZVORI…….143

7. ŽIVOTOPIS……...…XVII

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

ANALIZA TRAGOVA POSTOJANIH ORGANOKLOROVIH SPOJEVA U TLU I LEBDEĆIM ČESTICAMA U ZRAKU

Marija Dvoršćak
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb, Hrvatska

Razrađeni su postupci mikrovalne ili ultrazvučne ekstrakcije za multirezidualnu analizu tragova organoklorovih (OC) pesticida i specifičnih kongenera polikloriranih bifenila u tlu (35 spojeva) i u frakciji lebdećih čestica $PM_{2,5}$ u zraku (27 spojeva). Otapalo za ekstrakciju bila je smjesa ψ(*n*-heksan, aceton)=1:1. Pročišćeni ekstrakti analizirani su plinskom kromatografijom uz detekciju spojeva detektorom zahvata elektrona i spektrometrijom masa. Istražen je utjecaj sastojaka matrice tla na djelotvornost dvaju različitih postupaka ekstrakcije i selektivnost i osjetljivost odziva detektora. Mikrovalna ekstrakcija primijenjena je za analizu OC spojeva u tlima i jezerskim sedimentima skupljenim na području Nacionalnog parka Plitvička jezera te tlima skupljenim na području grada Varaždina, a ultrazvučna za analizu istih zagađivala u lebdećim česticama $PM_{2,5}$ skupljenim u Zagrebu. Maseni udjeli OC zagađivala u tlu i sedimentima (ng kg^{-1} do µg kg^{-1}) kao i njihove masene koncentracije u česticama u zraku (pg m^{-3}) bili su na razini globalnog onečišćenja okoliša. U uzorcima tla i sedimenata najčešće je detektiran *p,p'*-DDE, a u česticama $PM_{2,5}$ u zraku γ-heksaklorcikloheksan. Omjeri *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT u varaždinskim tlima i u lebdećim česticama u zraku upućuju na stalni unos tragova *p,p'*-DDT-a u okoliš. Masene koncentracije OC zagađivala u česticama $PM_{2,5}$ u zraku bile su 2010. godine znatno niže od onih izmjerenih na istoj lokaciji u razdoblju od 2000. do 2003. godine.

(156 stranica, 22 slike, 37 tablica, 158 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102A, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: lebdeće čestice $PM_{2,5}$/ mikrovalna ekstrakcija/ organoklorovi pesticidi/ polikloriranibifenili/ sediment/ tlo/ ultrazvučna ekstrakcija

Mentor: dr. sc. Vlasta Drevenkar, zn. savj.

Ocjenitelji: izv. prof. dr. sc. Nives Galić
dr. sc. Vlasta Drevenkar, zn. savj.
izv. prof. dr. sc. Ines Primožić

Rad prihvaćen: 27. svibnja 2015.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

TRACE ANALYSIS OF PERSISTENT ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN SOIL AND ATMOSPHERIC PARTICLES

Marija Dvoršćak
Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska c. 2, HR-10000 Zagreb, Croatia

Microwave-assisted or ultrasound-assisted extraction procedures were developed for multiresidue trace analysis of organochlorine (OC) pesticides and specific polychlorinated biphenyl congeners in soil (35 compounds) and atmospheric particles $PM_{2.5}$ (27 compounds). The extraction solvent was the mixture ψ(*n*-hexane, acetone)=1:1. Purified extracts were analysed using gas chromatography with electron capture and mass spectrometric detection. The influence of soil matrix components on the efficiency of two different extraction procedures and on the selectivity and sensitivity of detector response was investigated. The microwave-assisted extraction was applied for the analysis of OC compounds in soils and lake sediments collected in the area of Plitvice Lakes National Park and in soils collected in the city of Varaždin, while the ultrasonic extraction was used for analyses of these pollutants in $PM_{2.5}$ atmospheric particles collected in Zagreb. Mass fractions of OC pollutants in soils and sediments (ng kg^{-1} to µg kg^{-1}) as well as their mass concentrations in particles in air (pg m^{-3}) were at levels of global environmental pollution. The most frequently detected OC pollutant in soils and sediments was *p,p'*-DDE, and in $PM_{2,5}$ particles in air γ-hexachlorocyclohexane. The *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT in Varaždin soils and in atmospheric particles indicated a constant input of *p,p'*-DDT traces in the environment. Mass concentrations of OC pollutants in $PM_{2.5}$ particles in air were considerably lower in 2010 than those measured at the same location in the 2000 to 2003 period.

(156 pages, 22 figures, 37 tables, 158 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: atmospheric particles $PM_{2.5}$/ microwave-assisted extraction/ organochlorine pesticides/ polychlorinated biphenyls/ sediment/ soil/ ultrasound-assisted extraction

Supervisor: Dr. Vlasta Drevenkar, Senior Scientist

Reviewers: Dr. Nives Galić, Associate Professor
Dr. Vlasta Drevenkar, Senior Scientist
Dr. Ines Primožić, Associate Professor

Thesis accepted: May 27th, 2015

§ 1. UVOD

Organoklorovi (OC) pesticidi i poliklorirani bifenili (PCB) globalna su zagađivala biosfere koja mogu negativno utjecati na ekosustav i zdravlje ljudi. Pripadaju skupini postojanih organskih zagađivala (engl. *Persistent Organic Pollutants*; POPs) koju čine organski spojevi otporni na fotolitičku, kemijsku i biološku razgradnju zbog čega se vrlo dugo nepromijenjeni zadržavaju u okolišu ili se transformiraju u također postojane i toksične razgradne produkte. Zračnim strujanjima, taloženjem čestica na kojima su sorbirani i ispiranjem iz zraka oborinama, OC pesticidi i PCB-i mogu se prenositi na velike udaljenosti od mjesta primjene i primarnih izvora zagađenja, pa su detektirani i u područjima gdje se nikada nisu primjenjivali ni proizvodili.[1–5] Vrlo su postojani i u vodama okoliša, a mora i oceani smatraju se njihovim konačnim rezervoarom.[6] Kao izrazito lipofilni spojevi, OC pesticidi i PCB-i skloni su bioakumuliranju iz čega proizlazi mogućnost njihovog nakupljanja u hranidbenom lancu i unosa u ljudski organizam u kojem se akumuliraju u masnim tkivima.[7,8]

Široka rasprostranjenost postojanih OC zagađivala u svim dijelovima biosfere te spoznaje o njihovoj toksičnosti i štetnom djelovanju na zdravlje ljudi i drugih organizama, potakli su 70. i 80. godina prošlog stoljeća zabranu ili ograničenje proizvodnje i primjene ovih spojeva u mnogim, u prvome redu razvijenim, zemljama uključujući i Hrvatsku. U svibnju 2001. godine usvojena je *Stockholmska konvencija o postojanim organskim zagađivalima*,[9] koja je stupila na snagu 17. svibnja 2004. nakon što ju je ratificiralo 50 država. Konvencijom su propisani uvjeti koje svaka zemlja potpisnica mora ispuniti, kako bi se prestalo s proizvodnjom, uporabom, uvozom i izvozom POPs-ova na globalnoj razini. U Hrvatskoj je Zakon o potvrđivanju Stockholmske konvencije prihvaćen 2006. godine.[10]

OC pesticidi i PCB-i su slabo hlapljivi i hidrofobni spojevi, koji su slabo topljivi u vodi. Brzo se i jako sorbiraju u tlu i vodenim sedimentima. Svojstvo tla koje najviše pospješuje njihovu sorpciju i zadržavanje u tlu visok je sadržaj organske tvari odnosno organskog ugljika. Onečišćena tla jedan su od glavnih rezervoara postojanih organoklorovih spojeva i stoga značajni sekundarni izvori onečišćenja okoliša ovim zagađivalima. Razdjeljenje i izmjena OC pesticida i PCB-a između vode i zraka te tla i zraka, u kojem se mogu nalaziti u plinovitoj fazi ili se sorbirati na lebdeće čestice, ključni su procesi koji kontroliraju njihovu koncentraciju u zraku na određenom području.[11] Tijekom posljednjeg desetljeća sve je više istraživanja usmjereno na proučavanje prijenosa tih spojeva u okolišu putem atmosfere.[12–14] Najveći dio OC pesticida i PCB-a u atmosferi nalazi se u plinovitoj fazi. U kojoj će se mjeri sorbirati na čestice u zraku ovisi o temperaturi zraka, ali i o svojstvima

spojeva i čestica. Svojstva čestica ovise o njihovoj veličini, koja među ostalim utječe na uklanjanje čestica iz atmosfere suhim taloženjem ili oborinama. Negativni učinci lebdećih čestica na zdravlje ljudi bolje koreliraju s izloženošću inhalabilnim česticama ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}) i promjera manjeg od 2,5 μm ($PM_{2,5}$) nego s izloženošću ukupnim lebdećim česticama. Moguća toksičnost čestica ne ovisi, međutim, samo o njihovoj veličini već i o kemijskom sastavu što uključuje i na njima sorbirana toksična onečišćenja.

Današnje masene koncentracije ili maseni udjeli OC pesticida i PCB-a u okolišu prvenstveno su posljedica njihove prijašnje uporabe, iako i danas postoje primarni izvori njihove emisije u okoliš.[12,15–17] Određivanje složenih smjesa OC zagađivala u uzorcima okoliša poput tla i lebdećih čestica u zraku kompleksan je analitički zadatak zbog vrlo niskih masenih udjela / koncentracija spojeva i složenih postupaka priprave uzoraka. Analitičke metode moraju biti što djelotvornije, preciznije i selektivnije kako bi rezultati istraživanja prostorne i vremenske raspodjele OC spojeva bili dovoljno pouzdani. Metode obuhvaćaju optimirane postupke skupljanja i ekstrakcije uzoraka, pročišćavanja ekstrakata te u konačnici plinskokromatografsku analizu uz primjenu kapilarnih kolona visokog razlučivanja i vrlo osjetljivih i selektivnih detektora. Pri tome se sve više teži razvijati multirezidualne metode koje omogućuju istovremenu analizu većeg broja analita istih, ali i različitih klasa. Uz niske masene udjele rezidua postojanih OC spojeva u tlu i lebdećim česticama, analizu otežavaju i interferirajući spojevi i sastojci matrice uzoraka čiji su udjeli često viši od udjela ciljnih analita. Zbog toga je jedan od ključnih koraka u pripravi uzoraka djelotvorno pročišćavanje ekstrakata. Postupak pročišćavanja često se provodi u više koraka, kako bi se interferirajući spojevi i sastojci matrice uklonili u što većoj mjeri.

1.1. Svrha rada

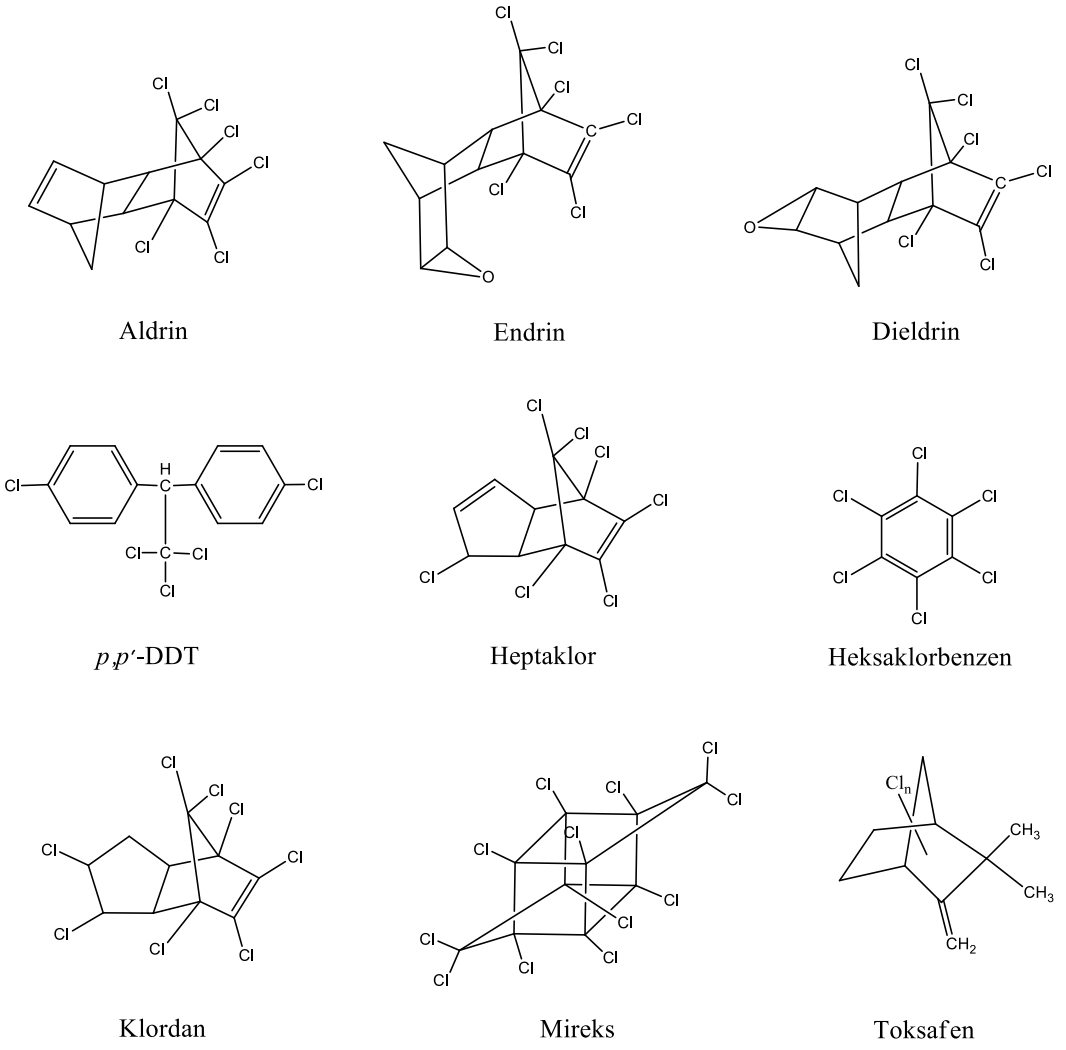
Svrha ovog rada bila je razraditi i optimirati postupke za što osjetljiviju i selektivniju multirezidualnu analizu tragova OC pesticida i specifičnih kongenera PCB-a u tlu (35 spojeva) i lebdećim česticama $PM_{2,5}$ u zraku (27 spojeva) te istražiti utjecaj složene matrice uzoraka na točnost i preciznost analitičkih rezultata. Analitički postupci obuhvatili su mikrovalnu ili ultrazvučnu ekstrakciju spojeva iz matrice uzorka, pročišćavanje ekstrakata ekstrakcijom na čvrstoj fazi te po potrebi izmućkavanjem s praškastim bakrom, elementarnom živom i koncentriranom sumpornom kiselinom, te završnu analizu kapilarnom plinskom kromatografijom uz detekciju spojeva detektorom zahvata elektrona i spektrometrijom masa.

Optimirane metode primijenjene su za određivanje tragova OC pesticida i specifičnih kongenera PCB-a u tlima s triju različitih lokacija, jedne u strogo zaštićenom području, jedne na područja lovišta i jedne urbane lokacije te u lebdećim česticama skupljenim na području Zagreba. Uzorci tala skupljeni su na području Nacionalnog parka Plitvička jezera, u lovištu Šumbar u blizini Karlovca i urbanom području grada Varaždina. Analizom postojanih OC zagađivala u tlima s različitih lokacija, te dodatno i u jezerskom sedimentu s područja Plitvičkih jezera i lovišta Šumbar, željelo se proširiti saznanja o njihovoj onečišćenosti ovim spojevima kao posljedici globalnog onečišćenja okoliša. Analizom tragova OC zagađivala u lebdećim česticama u zraku zaokružena su desetogodišnja istraživanja njihove učestalosti i masenih koncentracija u zraku na lokaciji u sjevernom dijelu Zagreba da bi se dobio uvid u trend promjena tijekom vremena. Na temelju rezultata analiza tala i lebdećih čestica u zraku željelo se također utvrditi postoji li na promatranim lokacijama novi unos OC zagađivala, u prvome redu OC pesticida, u okoliš.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Postojana organska zagađivala

Prema Stockholmskoj konvenciji,[9] u prvi je popis POPs-ova uvrštena skupina od dvanaest postojanih pojedinačnih ili grupa spojeva. Ti se spojevi mogu podijeliti na one koji su ciljano sintetizirani i one koji nastaju kao neželjeni nusprodukti u različitim termičkim procesima. Od spojeva koji su dugi niz godina sintetizirani za komercijalnu primjenu popis obuhvaća devet organoklorovih (OC) pesticida, skupinu industrijskih kemikalija koju čini 209 različito supstituiranih poliklorbifenila (PCB) te dvije skupine tricikličkih planarnih OC spojeva koji se nikad nisu komercijalno proizvodili i primjenjivali – skupinu polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina (PCDD), koju čini 75 mogućih kongenera, i skupinu polikloriranih dibenzofurana (PCDF), koju čini 135 mogućih kongenera. Prije industrijalizacije jedini izvori PCDD-a i PCDF-a u okolišu bile su vulkanske erupcije i šumski požari, no koncentracije tako nastalih spojeva zanemarivo su niske u odnosu na one koje su rezultat industrijske aktivnosti. PCDD i PCDF nastaju kao nusprodukti u različitim procesima spaljivanja pri temperaturama između 200 °C i 400 °C, pogotovo u prisutnosti metala kao katalizatora. Mogu nastati sintezom iz osnovnih elemenata ugljika, vodika, kisika i klora ili iz kloriranih organskih spojeva koji se koriste kao prekursori u različitim kemijskim reakcijama. Također su sporedni produkti kod proizvodnje PCB-a i OC pesticida. Strukture OC pesticida uvrštenih u popis prvih 12 POPs-ova prikazane su na **Slici 2.1**.



Slika 2.1. Strukture organoklorovih pesticida uvrštenih u popis prvih 12 postojanih organskih zagađivala

2.2. Svojstva i primjena postojanih organoklorovih spojeva

2.2.1. Fizikalno-kemijska svojstva organoklorovih pesticida

Najveći broj pojedinačnih spojeva na popisu POPs-ova čine OC pesticidi. Strukture OC pesticida uvrštenih u popis prvih 12 POPs-ova prikazane su na **Slici 2.1**. Popis POPs-ova proširen je 2009. godine s još 9 kemikalija među kojima su α-, β- i γ-izomer heksaklorcikloheksana (HCH), a 2011. godine u popis su dodani endosulfan i njegovi izomeri.

Prema kemijskoj strukturi razlikuje se pet većih grupa OC pesticida:

- DDT i njegovi analozi, na primjer dikofol, klorbenzilat, etilan, metoksiklor
- heksaklorcikloheksan kod kojeg se razlikuje osam stereoizomera
- spojevi ciklodienske strukture, na primjer aldrin, izodrin, dieldrin, endrin, heptaklor, endosulfan
- toksafen i srodni spojevi
- mireks i klordekon

OC spojevi istražuju se već dugi niz godina, pa u literaturi postoji mnogo podataka o njihovim fizikalno-kemijskim svojstvima. Problem je, međutim, što su podaci iz različitih literaturnih izvora često međusobno vrlo različiti što otežava procjenu i usporedbu ponašanja i sudbine tih zagađivala u okolišu. Shen i Wania[18] i Xiao i suradnici[19] prikupili su literaturne podatke o fizikalno-kemijskim svojstvima koja određuju sudbinu nekog spoja u okolišu, kao što su topljivost u vodi, koeficijent razdjeljenja između *n*-oktanola i vode (K_{ow}), Henryjeva konstanta (H), tlak para, koeficijent razdjeljenja između *n*-oktanola i zraka (K_{oa}) i topljivost u *n*-oktanolu. Nakon evaluiranja prikupljenih podataka, odabrali su samo one određene direktnim mjerenjem i objavljene u izvornim znanstvenim radovima. Matematičkim postupcima preveli su sve vrijednosti izmjerene pri temperaturama različitim od 25 °C u vrijednosti pri 25 °C. Obzirom da su OC pesticidi pri sobnoj temperaturi krutine, iz eksperimentalno određenih vrijednosti za krutu fazu izračunate su vrijednosti za pothlađenu tekućinu. Obradom tih podataka odredili su tzv. literaturno izvedene vrijednosti (engl. *Literature-Derived Values*), i konačno podešene vrijednosti (engl. *Final Adjusted Values*) odabranih fizikalno-kemijskih svojstava OC pesticida. Na temelju ovih unificiranih vrijednosti izvedenih iz velikog broja matematički jednako obrađenih eksperimentalnih podataka može se lakše uspoređivati ponašanje i sigurnije procijeniti sudbinu tih spojeva u različitim dijelovima okoliša. U **Tablici 2.1** prikazane su konačno podešene vrijednosti nekih fizikalno-kemijskih svojstava OC spojeva.

Tablica 2.1. Konačno podešene vrijednosti nekih fizikalno-kemijskih svojstava organoklorovih pesticida[18,19]

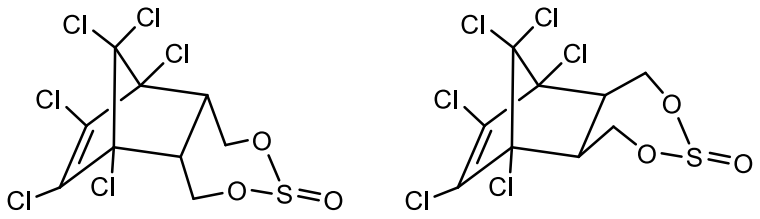
Spoj	Topljivost u vodi[a] / mol m^{-3}	Tlak para[a] / Pa	H / Pa m^3 mol^{-1}	log K_{ow}
HCB	0,0014	0,094	65	5,64
α-HCH	0,333	0,245	0,735	3,94
β-HCH	1,44	0,0529	0,037	3,91
γ-HCH	0,247	0,0757	0,306	3,83
p,p′-DDE	0,00079	0,0034	4,2	6,93
p,p′-DDD	0,0023	0,0012	0,50	6,33
p,p′-DDT	0,00042	0,00048	1,1	6,39
Aldrin	0,0027	0,064	23	6,24
Dieldrin	0,013	0,014	1,1	5,48
Endrin	0,030	0,0031	1,1	4,94
Heptaklor	0,0035	0,13	38	5,94
Heptaklor epoksid	0,013	0,022	1,7	5,42
α-Endosulfan	0,0063	0,0044	0,70	4,94

[a] vrijednosti iz literature izražene za krutu fazu preračunate na vrijednosti za pothlađenu tekućinu

Kratica DDT obično se odnosi na *p,p′*-DDT [akronim prema *p,p′*-**d**iklor**d**ifenil**t**rikloretan; puno kemijsko ime 1,1,1-triklor-2,2-di(4-klorfenil)etan] čiji je udjel u smjesi tehničkog DDT-a upotrebljavanoj kao insekticid bio najviši (između 65 % i 80 %). Zbog izrazitih insekticidnih svojstava sintetiziran je i niz njegovih analoga, prvenstveno kako bi se pronašao jednako učinkovit insekticid koji je podložniji biorazgradnji. Primjer spoja koji zadovoljava taj zahtjev je metoksiklor koji nastaje zamjenom klorovih supstituenata na benzenskim prstenima polarnijom metoksi-skupinom čime spoj postaje i topljiviji u vodi. Mali se broj analoga *p,p′*-DDT-a pokazao jednako učinkovitim i isplativim. Jedan od njih je *p,p′*-DDD [akronim prema *p,p′*-**d**iklor**d**ifenil**d**ikloretan; puno kemijsko ime 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)etan], koji osim što je sintetiziran radi svojih insekticidnih svojstava, nastaje i razgradnjom *p,p′*-DDT-a. Drugi razgradni produkt *p,p′*-DDT-a je *p,p′*-DDE [akronim prema *p,p′*-**d**iklor**d**ifenildiklor**e**ten; puno kemijsko ime 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)eten], koji nema insekticidna svojstva, vjerojatno zbog prisutnosti dvostruke veze. Oba razgradna produkta *p,p′*-DDT-a vrlo su postojani spojevi. Sva tri spoja imaju nizak tlak para, vrlo su slabo topljivi u vodi i izrazito su lipofilni (log $K_{ow} \approx 6$).

Organoklorovi pesticidi ciklodienske strukture po svojstvima se izdvajaju od ostalih organoklorovih spojeva. Nastaju Diels-Alderovom reakcijom heksaklorciklopentadiena s npr. ciklopentadienom, odnosno sa spojem koji sadrži barem jednu dvostruku vezu ugljik – ugljik.

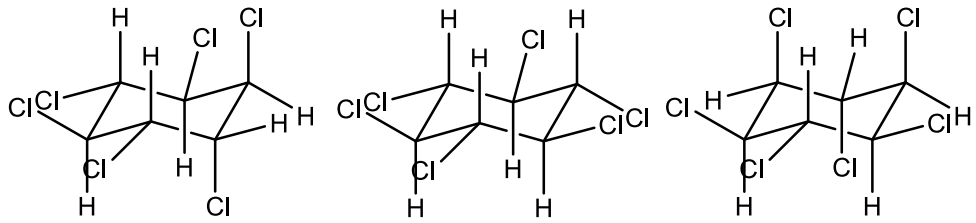
U tu se skupinu ubraja i endosulfan iako strogo gledajući tu ne pripada jer između ostalog sadrži i sumpor koji znatno utječe na njegova svojstva. Razlikuju se dva dijastereoizomera endosulfana, α-endosulfan i β-endosulfan, čije su strukturne formule prikazane na **Slici 2.2**.



α-endosulfan β-endosulfan

Slika 2.2. Strukturne formule α- i β-izomera endosulfana

Heksaklorcikloheksan klorirani je ciklički ugljikovodik koji ovisno o orijentaciji vodikovih i klorovih atoma vezanih na atome ugljika ima osam stereoizomera. Samo je pet izomera stabilno (α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH i ε-HCH). Dvije formulacije heksaklorcikloheksana, primjenjivane radi insekticidnog djelovanja, su tehnički HCH, koji je smjesa svih pet izomera s najvećim udjelom α-HCH (od 60 % do 70 %), i lindan koji sadrži više od 99 % γ-HCH. Topljivost β-HCH u vodi za red je veličine viša od topljivosti α- i γ-izomera, a vrijednost Henryjeve konstante za red veličine niža od vrijednosti određene za druga dva izomera. Koeficijent K_{ow} podjednak je za sva tri izomera. Strukturne formule α-, β- i γ-izomera HCH prikazane su na **Slici 2.3**.



α-HCH β-HCH γ-HCH

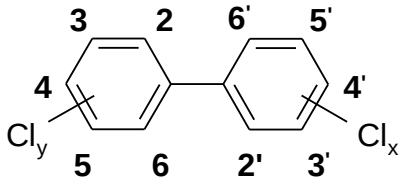
Slika 2.3. Strukturne formule α-, β- i γ-izomera HCH

Heksaklorbenzen (HCB) klorirani je aromatski ugljikovodik koji se proizvodi kloriranjem benzena pri temperaturi od 150 °C do 200 °C uz željezov klorid kao katalizator. Pri sobnoj je

temperaturi bijela krutina niskog tlaka para i niske zapaljivosti. Gotovo je netopljiv u vodi, a dobro je topljiv u organskim otapalima.

2.2.2. Fizikalno-kemijska svojstva polikloriranih bifenila

Polikloriranih bifenili su molekule aromatske strukture s dva povezana benzenska prstena u kojima su pojedini ili svi vodikovi atomi supstituirani atomima klora (**Slika 2.4**). Opća kemijska formula PCB-a je $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ pri čemu je *n* broj klorovih atoma koji može biti od 1 do 10. S obzirom na broj i položaj klorovih atoma postoji 209 izomera i homologa PCB-a koji se nazivaju kongeneri. Ballschmiter i Zell[20] su predložili, a Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry; IUPAC*) je prihvatila označavanje različitih kongenera PCB-a brojevima od 1 do 209.



Slika 2.4. Opća strukturna formula polikloriranih bifenila

Fizikalno-kemijska svojstva pojedinačnih kongenera ovise o broju i položaju klorovih atoma. S povećanjem broja klorovih atoma u molekuli povećava se stabilnost i lipofilnost spojeva, povišava temperatura njihova tališta, a snižava topljivost u vodi i hlapljivost. U **Tablici 2.2** izdvojene su vrijednosti nekih fizikalno-kemijskih svojstava sedam indikatorskih kongenera PCB-a, koji se zbog svoje zastupljenosti u primjenjivanim komercijalnim smjesama najčešće pojavljuju i određuju u uzorcima okoliša i biološkim uzorcima. Henryjeva konstanta određena za pojedine kongenere PCB-a povezana je s planarnošću obaju prstena koja ovisi o broju klorovih supstituenata u *ortho*-položaju prema fenil – fenil vezi. Što je broj klorovih atoma u *ortho*-položaju veći vrijednost *H* je viša.[21] Podaci o topljivosti i tlaku para pojedinih kongenera PCB-a pa posljedično i vrijednosti Henryjeve konstante, razlikuju se ovisno o literaturnom izvoru.[21,22] Paasivirta i Sinkkonen[23] su na temelju literaturnih podataka

matematičkim modeliranjem odredili vrijednosti fizikalno-kemijskih svojstava i vrijeme razgradnje u ovisnosti o temperaturi za svih 209 kongenera PCB-a. Takav pristup omogućuje modeliranjem procijeniti ponašanje i sudbinu PCB-a u okolišu u različitim prirodnim i klimatskim uvjetima.[23]

Tablica 2.2. Fizikalno-kemijska svojstva sedam indikatorskih kongenera polikloriranih bifenila[21]

Spoj	Topljivost u vodi / mol m^{-3}	Tlak para (25 °C) / Pa	H / Pa m^3 mol^{-1}	log K_{ow}
PCB-28	$7{,}9 \times 10^{-4}$	$2{,}6 \times 10^{-2}$	33	5,5
	$1{,}0 \times 10^{-3}$	$3{,}4 \times 10^{-2}$	32	
PCB-52	$8{,}1 \times 10^{-5}$	$1{,}3 \times 10^{-2}$	160	5,8
	$1{,}4 \times 10^{-4}$	$1{,}6 \times 10^{-2}$	34	
PCB-101	$1{,}2 \times 10^{-5}$	$2{,}6 \times 10^{-3}$	217	6,4
	$5{,}0 \times 10^{-5}$	$3{,}3 \times 10^{-3}$	25	
PCB-118	$4{,}7 \times 10^{-5}$	$8{,}4 \times 10^{-4}$	18	6,6
		$1{,}2 \times 10^{-3}$		
PCB-138	$4{,}8 \times 10^{-6}$	$3{,}3 \times 10^{-4}$	69	6,7
		$5{,}0 \times 10^{-4}$		
PCB-153	$2{,}5 \times 10^{-6}$	$5{,}6 \times 10^{-4}$	224	6,8
	$7{,}7 \times 10^{-6}$	$6{,}8 \times 10^{-4}$	13	
PCB-180	$7{,}9 \times 10^{-7}$	$8{,}1 \times 10^{-5}$	102	7,2
		$1{,}3 \times 10^{-4}$		

2.2.3. Toksičnost organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila

OC pesticidi i PCB-i privukli su pažnju istraživača zbog svoje postojanosti u okolišu, sklonosti bioakumuliranju i biokoncentriranju te negativnog utjecaja na ekosustav i zdravlje ljudi. Smatra se da ova zagađivala značajno utječu na okoliš kao i na većinu živih organizama. Toksični učinci OC spojeva uglavnom su posljedica kronične izloženosti. Akutna trovanja su rijetka i posljedica su zlouporabe ili nesreće. Mehanizam toksičnog djelovanja, pa i akumuliranja velikog broja postojanih OC zagađivala vrlo je sličan te je teško odrediti je li toksični učinak posljedica djelovanja jednog određenog spoja, grupe spojeva ili nekog razgradnog produkta, ili je posljedica sinergijskog djelovanja više vrsta spojeva.

Kod laboratorijskih životinja tretiranih postojanim OC spojevima uočen je široki spektar toksičnih i biokemijskih učinaka.[24] Neki od tih učinaka uočeni su i kod ljudi nakon nesreća ili duže profesionalne izloženosti ovim zagađivalima.[25–27] Istraživanja na životinjama, ali i ljudima pokazala su da su OC pesticidi i PCB-i stimulatori središnjeg živčanog sustava te mogu djelovati neurotoksično. Mnogi od njih su endokrini modulatori (disruptori), koji narušavaju hormonsku homeostazu te mogu imati toksičan učinak na reprodukciju.[28–31] Osim toga, OC spojevi mogu djelovati hepatotoksično i imunotoksično. Samo je za neke od njih dokazano da su karcinogeni, dok su drugi svrstani u skupinu spojeva s mogućim karcinogenim djelovanjem.

Mehanizam toksičnosti OC pesticida nije u potpunosti objašnjen, dok je dobro poznato da njihovu toksičnost određuje broj i položaj klorovih atoma u pojedinim kongenerima. Najtoksičniji su planarni kongeneri, koji u *ortho*-položaju prema fenil – fenil vezi nemaju niti jedan klorov supstituent (ne-*ortho* supstituirani kongeneri). Kongeneri koji u *ortho*-položaju prema fenil – fenil vezi imaju jedan ili dva klorova supstituenta manje su toksični. Mehanizam toksičnosti planarnih ne-*ortho* supstituiranih kongenera PCB-a isti je kao i mehanizam toksičnosti 2,3,7,8-tetraklordibenzo-*p*-dioksina (2,3,7,8-TCDD) i 2,3,7,8-tetraklordibenzofurana, koji također imaju planarnu strukturu. Toksičan učinak planarnih PCB-a, kao i PCDD-a i PCDF-a najvećim je dijelom povezan s njihovim visokim afinitetom za vezanje na aril ugljikovodični receptor (AhR).[32,33] Neplanarni *ortho* supstituirani kongeneri, čije je djelovanje neovisno o AhR, smatraju se manje toksičnima, iako i oni mogu drugim mehanizmima uzrokovati razne toksične učinke poput karcinogenih i neurotoksičnih.

PCB-i se nikada nisu upotrebljavali kao pojedinačni spojevi već uvijek kao komercijalne smjese spojeva čija svojstva određuju njihovu sudbinu i raspodjelu u okolišu. Zastupljenost pojedinih kongenera u različitim dijelovima okoliša i u ljudima znatno se razlikuje od njihove zastupljenosti u početnim komercijalnim smjesama. Radi sigurnije procjene rizika od izloženosti okoliša i ljudi PCB-ima, PCDD-ima i PCDF-ima razvijen je koncept faktora ekvivalentne toksičnosti (engl. *Toxicity Equivalency Factor*; TEF) koji omogućava procjenu kumulativne toksičnosti smjese ovih OC zagađivala. Kao referentni spoj s TEF-vrijednošću 1 uzet je 2,3,7,8-TCDD, koji je najtoksičniji od svih kongenera PCDD-a, PCDF-a i PCB-a. Relativna toksičnost svih ostalih kongenera izražava se u odnosu na referentni kongener, a toksični učinak smjese je zbroj TEF-vrijednosti pojedinačnih spojeva pomnožen s njihovom koncentracijom ili masenim udjelom. Taj umnožak naziva se toksični

ekvivalent (engl. *Toxic equivalency*; TEQ). TEF-vrijednosti za pojedine kongenere PCDD-a, PCDF-a i PCB-a utvrđuje i reevaluira Svjetska zdravstvena organizacija. Zadnja reevaluacija provedena je 2005. godine kada su promijenjene vrijednosti TEF-a za oktaklordibenzo-*p*-dioksin i oktaklordibenzofuran te za ne-*ortho* i mono-*ortho* supstituirane kongenere PCB-a. U **Tablici 2.3** uspoređene su TEF-vrijednosti ne-*ortho* i mono-*ortho* supstituiranih kongenera PCB-a iz 1998. i 2005. godine.[32]

Tablica 2.3. Faktori ekvivalentne toksičnosti planarnih kongenera PCB-a

	Spoj	**TEF 1 (1998.)**	**TEF 2 (2005.)**
ne-*ortho* supstituirani kongeneri:	PCB-77	0,0001	0,0001
	PCB-81	0,0001	0,0003
	PCB-126	0,1	0,1
	PCB-169	0,01	0,03
mono-*ortho* supstituirani kongeneri:	PCB-105	0,0001	0,0003
	PCB-114	0,0005	0,0003
	PCB-118	0,0001	0,0003
	PCB-123	0,0001	0,0003
	PCB-156	0,0005	0,0003
	PCB-157	0,0005	0,0003
	PCB-167	0,00001	0,0003
	PCB-189	0,0001	0,0003

2.2.4. Primjena i izvori emisije organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila

Organoklorovi pesticidi su sve do 1970-ih godina sintetizirani i široko upotrebljavani zbog svojih izrazitih insekticidnih svojstava. Nakon što su ostaci DDT-a detektirani u biološkim uzorcima kao što su ljudsko masno tkivo i majčino mlijeko te u arktičkoj fauni,[34] otkriveno je da je ovaj insekticid izrazito postojan te se akumulira u okolišu i višestruko koncentrira u prehrambenome lancu što može narušiti cjelokupni ekosustav. Postalo je jasno da se DDT, unatoč njegovoj niskoj akutnoj toksičnosti za ljude, više ne smije primjenjivati te je njegova uporaba u razvijenim zemljama uskoro ograničena i potpuno zabranjena. Ubrzo nakon DDT-a zabranjena je ili strogo ograničena i uporaba ostali spojeva iz skupine OC pesticida. DDT je prvobitno korišten u borbi protiv malarije, tifusa i sličnih bolesti za vrijeme Drugog svjetskog rata, a kasnije je njegova primjena proširena na poljoprivredu i šumarstvo. Danas se DDT još uvijek upotrebljava u nekim zemljama za suzbijanje malarije.

HCH je prvi put sintetiziran još 1825. godine. Njegovo insekticidno djelovanje otkriveno je ranih 40-tih godina 20. stoljeća. Koristio se u zaštiti voća i povrća, za zaštitu stoke, kao ektoparaziticid, te za kontrolu malarije. Preparati na bazi HCH-a zabranjeni su osamdesetih godina 20. stoljeća, s iznimkom lindana, insekticidne formulacije čiji je glavni sastojak γ-HCH. Lindan je u Europskoj uniji zabranjen 2001. godine, a u Hrvatskoj 2005. godine.

Endosulfan se intenzivno primjenjivao u poljoprivredi, za kontrolu velikoga broja insekata i crva, i to na velikome broju kultura. Primjena endosulfana u Hrvatskoj u potpunosti je zabranjena 2009. godine.

Aldrin se uglavnom primjenjivao za suzbijanje štetnika u tlu, ali jednako tako i za suzbijanje skakavaca, krumpirove zlatice pa čak i voluharica. Dieldrin, OC spoj stabilniji od aldrina, insekticid je širokoga spektra djelovanja, pa je osim u poljoprivredi korišten i u druge svrhe. Klordan se primjenjivao kao ektoparaziticid kod domaćih životinja i u kontroli insekata, a sličnu primjenu imao je i heptaklor koji je bio i sastojak tehničkoga klordana. Toksafen se primjenjivao uglavnom za suzbijanje miševa, voluharica, skakavaca, ali i za zaštitu pamuka, u voćarstvu i kao ektoparaziticid.[35]

PCB-i se pripravljaju i direktnim kloriranjem bifenila uz prisutnost katalizatora, a nastale smjese karakterizira niska električna i relativno visoka toplinska vodljivost, otpornost na toplinsku razgradnju te izrazita kemijska postojanost. Zbog tih su se svojstava upotrebljavali posebice u elektroindustriji i kemijskoj industriji kao dielektrične tekućine u transformatorima i impregnatori u kondenzatorima. Osim u zatvorenim sustavima primjenjivali su se i u otvorenim hidrauličkim sustavima, kao dodaci mazivima i voskovima, kao plastifikatori u bojama, dodaci papiru za kopiranje te kao usporivači gorenja. Ovisno o uvjetima sinteze proizvodio se velik broj različitih smjesa kongenera PCB-a, koje su se međusobno razlikovale po sadržaju klora. Tehničke smjese PCB-a različitih proizvođača često su bile sličnog sastava, ali su na tržištu bile dostupne pod različitim komercijalnim imenima.[36] Proizvodnja komercijalnih smjesa PCB-a započela je 1930-ih godina u Americi, Njemačkoj i Francuskoj. Vrhunac proizvodnje dostignut je sedamdesetih godina 20. stoljeća, a zatim je zbog uočenih negativnih učinaka PCB-a na okoliš i zdravlje ljudi njihova proizvodnja i primjena postepeno ograničena ili zabranjena. Proizvodnja PCB-a potpuno je obustavljena 1993. godine kad su se prestali proizvoditi i u Rusiji.[22] U Hrvatskoj je 1989. godine uporaba PCB-a ograničena isključivo na zatvorene sustave (uređaje), a 2006. godine zakonski je

onemogućeno stavljanje u pogon novih uređaja koji sadrže PCB-e. U rujnu 2008. godine donesen je Pravilnik o gospodarenju polikloriranim bifenilima i polikloriranim terfenilima,[37] kojim je propisana obveza isključivanja iz uporabe i zbrinjavanja opreme koja sadrži PCB-e najkasnije do kraja 2010. godine.

Glavni izvori emisije PCB-a u okoliš bili su otvoreni sustavi i namjerna ili slučajna ispuštanja iz zatvorenih sustava. Nakon što je u svijetu korištenje PCB-a ograničeno ili potpuno zabranjeno njihova se koncentracija u okolišu počela postupno snižavati. U Hrvatskoj su emisije PCB-a u okoliš zabilježene za vrijeme Domovinskog rata (1991. - 1995.) kad su oštećeni ili razoreni mnogi elektroenergetski i drugi objekti koji su još sadržavali PCB-e.[38–41] Breivik i suradnici[36,42] prikupili su literaturne podatke o ukupnoj proizvodnji PCB-a, proizvodnji i sastavu različitih tehničkih smjesa PCB-a te o uvozu, izvozu i uporabi PCB-a u pojedinim državama u razdoblju od 1930. do 1993. Na temelju tih podataka procijenili su globalnu proizvodnju i primjenu PCB-a u prošlosti te razradili model za predviđanje sadašnje i buduće emisije PCB-a u okoliš. Razrađeni model vrlo je koristan za tumačenje globalnog onečišćenja PCB-ima i predviđanje prijenosa tih spojeva u okolišu.

2.3. Organoklorovi pesticidi i polikloririrani bifenili u biosferi

2.3.1. Raspodjela organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u biosferi

Ključna svojstva koja određuju raspodjelu i sudbinu organskih zagađivala u biosferi su topljivost u vodi, hlapljivost, koeficijent razdjeljenja između vodene i čvrste faze, koeficijent razdjeljenja između zraka i čvrste ili tekuće faze te postojanost u zraku, tlu i vodi. Obzirom na otpornost organoklorovih spojeva na kemijsku i mikrobiološku razgradnju, lipofilnost i sklonost bioakumuliranju njihovi se ostaci mogu detektirati u svim dijelovima biosfere i desecima godina nakon zabrane njihove uporabe.

Postojani organoklorovi spojevi, prvenstveno pesticidi, dospijevaju u vodu ispiranjem s poljoprivrednog tla na kojem su bili primjenjivani ili suhim i mokrim taloženjem iz atmosfere. U vodi su slabo topljivi, ali se čvrsto vežu za čestice suspendirane u vodi i sedimente. U vodene organizme unose se iz onečišćene vode ili zagađenom hranom. Zbog

svoje lipofilnosti i otpornosti na metaboličku razgradnju OC zagađivala se u hranidbenom lancu akumuliraju pa ih najviše sadrže vrste na njegovu vrhu. Među životinjama najizloženije su vodene vrste te vrste u čijoj prehrani najveći udio čine morski organizmi.[43] Životinjske vrste koje žive na određenom području mogu poslužiti kao bioindikatori onečišćenja tog područja.[44,45] Glavni izvor izloženosti ljudi (opće populacije) postojanim OC zagađivalima je hrana životinjskog porijekla, čemu najviše doprinosi konzumacija mesa, riba i mliječnih proizvoda. U sisavcima, pa tako i u čovjeku, OC zagađivala akumuliraju se u masnim tkivima, a sadržani su i u mlijeku i serumu.[7,8]

Hlapljenjem s površine tla, biljaka ili iz vode postojana OC zagađivala dospijevaju u atmosferu gdje mogu biti u plinovitoj fazi ili sorbirani na lebdeće čestice, što ovisi o temperaturi zraka, ali i o svojstvima spojeva i čestica. Iz atmosfere mogu mokrim (oborinskim) ili suhim taloženjem ponovo dospjeti na tlo. Osim na tlo mogu se sorbirati i na površinu biljaka, posebice na voskove na površini crnogoričnih iglica i lišća te njihovim opadanjem opet dospjeti u tlo. Ciklusi hlapljenja i taloženja se ovisno o temperaturi u okolišu mogu ponoviti više puta te se na taj način postojana OC zagađivala raspodjeljuju između različitih dijelova biosfere. U krajevima gdje su temperature više, spojevi u većoj mjeri hlape s površine sorbensa u atmosferu, dok se u krajevima s nižom temperaturom brže sorbiraju na tlo, prenose u biljne ili životinjske vrste te u vodu.[11] Smatra se da se najveći dio postojanih OC zagađivala prenosi na velike udaljenosti od mjesta primjene ili sekundarnih izvora emisije putem atmosfere.

2.3.1.1. Raspodjela organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u tlu/sedimentu

Raspodjela organoklorovih spojeva u tlu/sedimentu ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tla/sedimenta, sadržaju vlage u tlu, meteorološkim uvjetima, blizini izvora zagađivala, fizikalno-kemijskim svojstvima zagađivala te načinu primjene i vremenu proteklom od primjene pojedinog spoja. Svojstvo tla/sedimenta koje najviše pospješuje sorpciju i zadržavanje postojanih OC zagađivala u tlu/sedimentu je visok sadržaj organske tvari odnosno organskog ugljika.[46,47]

U **Tablicama 2.4** do **2.9** prikazani su rezultati mjerenja masenih udjela organoklorovih spojeva u tlu/sedimentu u različitim područjima širom svijeta. Izdvojeni su

Tablica 2.4. Maseni udjeli HCB-a, izomera HCH-a i *p,p'*-DDT-a te njegovih dvaju metabolita u tlu

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	γ / ng g^{-1} suhog tla							Referencija
		HCB	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	*p,p'*-DDT	*p,p'*-DDE	*p,p'*-DDD	
Njemačka, regija Bitterfeld (3 lokacije)[a]		1,6 do 26,3	3,3 do 18,9	41,2 do 244	ND do 33,6	3,4 do 22,9	2,2 do18,1	4,6 do 24,4	48
Toronto, Kanada, šumsko tlo, (7 lokacija)[a]	2002.	/	<0,005 do 0,068[b]	/	<0,005 do 0,068[b]	0,70 do 9,8	0,32 do 4,7	<0,05 do 1,0	49
Aliaga, Izmir, Turska[c]	ljeto 2004.	/	0,034	0,107	0,035	10,071	/	1,062	50
Aliaga, Izmir, Turska[c]	zima 2005.	/	0,068	0,196	0,069	9,579	/	0,802	50
Itirapina, Brazil	2005.	/	<0,03 do 0,22	<0,05 do 0,05	<0,05 do 0,09	0,03 do 1,12	2,05 do 8,8	<0,01 do 1,23	51
Bauru, Brazil	2005.	/	0,09 do 0,51	<0,05 do 0,34	<0,05 do 0,4	0,08 do 2,58	2,39 do 10,23	<0,01 do 1,39	51
Piratininga, Brazil	2005.	/	<0,03 do 0,08	<0,05 do 0,06	ND	<0,01 do 0,16	0,05 do 0,44	<0,01 do 0,09	51
Taiyuan, Kina (15 lokacija)	2006.	0,4 do 5,7	ND do 0,7	0,4 do 8,2	0,4 do 4,6	ND do 60	0,6 do 27	0,1 do 5,7	52
Meksiko (8 lokacija)	2003.-2006.	/	ND do 0,024	/	ND do 0,025	ND do 110	0,057 do 203	ND do 23	53
Banja Luka, BiH (3 lokacije)	2008.	0,124 do 0,526	0,054 do 0,212	<0,001 do 0,112	0,052 do 0,212	0,022 do 0,064	0,068 do 1,042	0,020 do 0,152	54
Jiangsu provincija, Kina (24 uzorka)	2008.	0,637 do 112,2	<0,02 do 363	<0,045 do 92,3	<0,021 do 95,7	<0,051 do 50400	0,31 do 6890	<0,014 do 3460	55
Rumunjska (17 lokacija)	2009.	/	ND do 1917	ND do 4473	ND do 692	ND do 704	ND do 4957	ND do 50	56
Zhangzhou, Kina (93 uzorka)	2009.	/	0,18 do 2,90	ND do 15,08	0,27 do 28,76	ND do 63,44	0,07 do 26,85	ND do 7,23	57

/ nije analizirano; ND nije detektirano, [a] maseni udio u vlažnom uzorku; [b] suma α-HCH i γ-HCH; [c] srednja vrijednost

Tablica 2.5. Maseni udjeli izomera ciklodienskih OC pesticida u tlu

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	γ / ng g^{-1} suhog tla						Referencija
		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Heptaklor	Heptaklor epoksid	α-Endosulfan	
Češka, planine (9 lokacija)		ND	0,58 do 2,78	ND do 1,20	/	ND	ND	58
Češka, Košetice (5 lokacija)		ND	ND do 1,60	ND	/	ND do 0,20	ND	58
Češka, ind.područje (5 lokacija)		ND	ND	ND	/	ND do 0,20	ND	58
Njemačka, regija Bitterfeld (3 lokacije)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	48
Aliaga, Izmir, Turska[a]	ljeto 2004.	/	/	/	/	0,068	0,119	50
Aliaga, Izmir, Turska[a]	zima 2005.	/	/	/	/	0,048	0,077	50
Itirapina, Brazil	2005.	<0,04 do 0,09	<0,05 do 0,05	<0,05 do 0,25	<0,05 do 0,05	ND	<0,05 do 2,09	51
Bauru, Brazil	2005.	<0,04 do 0,23	0,05 do 0,96	<0,05 do 0,13	ND	0,08 do 0,2	<0,05 do 0,06	51
Piratininga, Brazil	2005.	ND	ND	ND	<0,05 do 0,08	ND	<0,05 do 0,05	51
Taiyuan, Kina (15 lokacija)	2006.	ND do 0,1	ND	ND do 12	ND do 0,2	ND	ND	52
Meksiko (8 lokacija)	2003. do 2006.	/	/	/	/	/	ND do 0,23	53

/ nije analizirano; ND nije detektirano; [a] srednja vrijednost

Tablica 2.6. Maseni udjeli indikatorskih kongenera PCB-a u tlu

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	γ / ng g^{-1} suhog tla							Referencija
		PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-138	PCB-153	PCB-180	
Maršalovi otoci, (9 lokacija)[a]	2001.	1,23[b]	1,81	0,83	5,50	10,69	16,62	4,22	59
Toronto, Kanada, šumsko tlo (7 lokacija)[c]	2002.	<0,03 do 0,04	<0,03 do 0,65	0,03 do 2,3	<0,03	0,25 do 3,4	0,19 do 21	0,09 do 9,8	49
Itirapina, Brazil	2005.	0,03 do 0,1	0,03 do 0,22	0,03 do 0,12	<0,02 do 0,11	<0,02 do 0,03	<0,02 do 0,23	<0,02 do 0,08	51
Bauru, Brazil	2005.	0,03 do 0,25	0,03 do 0,25	0,03 do 0,23	0,06 do 0,28	<0,02 do 0,19	0,05 do 0,16	<0,02 do 0,15	51
Piratininga, Brazil	2005.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	51
Taiyuan, Kina, (15 lokacija)	2006.	ND do 0,12	ND do 0,11[b]	ND do 0,23	ND	ND do 0,33[b]	ND do 0,011	ND do 0,096[b]	60
Tibet, Kina (44 lokacije)	2010.	ND do 0,00643[b]	ND do 0,00092	ND do 0,00089	ND do 0,00143	ND do 0,00151[b]	ND do 0,00234[b]	ND do 0,00046[b]	4

ND nije detektirano; [a] srednja vrijednost svih lokacija; [b] koeluiranje s nekim kongenerom; [c] maseni udio u mokrom uzorku

Tablica 2.7. Maseni udjeli HCB-a, izomera HCH-a i *p,p'*-DDT-a te njegovih dvaju metabolita u akvatičkom sedimentu

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	γ / ng g^{-1} suhog sedimenta							Referencija
		HCB	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	*p,p'*-DDT	*p,p'*-DDE	*p,p'*-DDD	
Toronto, Kanada, jezerski sediment (7 lokacija)[a]	2002.	/	0,0075 do 0,16[b]	/	0,0075 do 0,16[b]	<0,1 do 45	0,13 do 170	0,061 do 0,91	49
Tajvan, rijeka Erh-jen	2002.		0,14 do 1,07	0,33 do 3,16	0,13 do 0,52	0,15 do 1,12	0,14 do 0,22	0,16	61
Tajvan, rijeka Lan-yang	2002.		0,16 do 0,61	0,37 do 0,80	0,16	0,45 do 0,74	0,17 do 0,26	ND	61
Južna Afrika, luka East London, riječni sediment, (4 lokacije)	2002.	1,9 do 45,0	1,8 do 30,0	0,8 do 134	/	1,9	/	1,3 do 50,0	62
Južna Afrika, rijeka Buffalo (3 lokacije)	2002.	24,6 do 34,0	19,1 do 90,0	72,7 do 81,5	/	1,9 do 110	/	1,3 do 47,7	62
Portugal, riječni sediment (11 lokacija)	2007./2008.	/	1,00 do 3,52	/	1,1 do 13	0,23 do 11,4.	0,19 do 5,2	0,29 do 2,6	63
Singapur, morski sediment, SW (5 lokacija)	2003.	/	0,9 do 7,2	0,7 do 5,3	<0,7 do 3,5	2,5 do 4,2	0,6 do 4,7	1,5 do 4,0	64
Singapur, morski sediment, NE (8 lokacija)	2003,	/	2,4 do 9,3	2,7 do 11,1	<0,7 do 13,4	<0,5 do 2,3	0,7 do 4,1	1,3 do 3,8	64
Jordan, zaljev Aqaba, obala (7 lokacija)	2006.	<GD do 0,015	<GD do 0,060	<GD do 3,829	/	<GD do 2,141	<GD do 0,844	<GD do 0,247	65
Jordan, zaljev Aqaba, 5 m (7 lokacija)	2006.	<GD do 0,085	0,023 do 0,056	0,828 do 15,119	/	<GD do 0,728	<GD do 0,409	<GD do 0,161	65
Jordan, zaljev Aqaba, 15 m (7 lokacija)	2006.	0,013 do 0,292	0,023 do 0,182	2,068 do 10,949	/	<GD do 1,927	<GD do 0,434	<GD do 0,083	65

/ nije analizirano; ND nije detektirano; GD granica detekcije; [a] maseni udio u vlažnom uzorku; [b] suma α-HCH i γ-HCH

Tablica 2.8. Maseni udjeli izomera ciklodienskih OC pesticida u akvatičkom sedimentu

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	γ / ng g^{-1} suhog sedimenta						Referencija
		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Heptaklor	Heptaklor epoksid	α-Endosulfan	
Tajvan, rijeka Erh-jen	2002.	0,18 do 0,44	0,09 do 2,31	0,34 do 0,37	/	/	0,07 do 0,19	61
Tajvan, rijeka Lan-yang	2002.	0,04	ND	0,16	/	/	0,08 do 0,49	61
Južna Afrika, luka East London, riječni sediment, (4 lokacije)	2002.	0,8	0,6 do 25	1,4 do 80	1,2	/	1,9 do 92	62
Južna Afrika, rijeka Buffalo (3 lokacije)	2002.	0,8 do 70,2	0,6 do 60,0	1,5 do 100,0	36,7 do 184,0	/	1,9 do 92,0	62
Portugal, riječni sediment, (11 lokacija)	2007./2008.	0,08 do 2,5	0,26 do 26	0,22 do 4,5	1,0 do 5,6	0,09 do 3,6	0,68 do 5,9	63
Singapur, morski sediment, SW (5 lokacija)	2003.	<0,3 do 1,2	<1,2 do 4,4	<1,3 do 3,4	<0,9 do 2,7	<0,7 do 6,8	<0,9 do 2,2	64
Singapur, morski sediment, NE (8 lokacija)	2003.	<0,3 do 1,4	1,6 do 4,0	<1,3 do 4,0	<0,9 do 9,0	<0,7 do 6,1	<0,9 do 1,0	64
Jordan, zaljev Aqaba, obala (7 lokacija)	2006.	<GD	/	/	<GD do 0,406	/	/	65
Jordan, zaljev Aqaba, 5 m (7 lokacija)	2006.	<GD	/	/	0,011 do 0,507	/	/	65
Jordan, zaljev Aqaba, 15 m (7 lokacija)	2006,	<GD	/	/	<GD do 0,353	/	/	65

/ nije analizirano; ND nije detektirano; GD granica detekcije

Tablica 2.9. Maseni udjeli indikatorskih kongenera PCB-a u akvatičkom sedimentu

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	γ / ng g^{-1} suhog sedimenta							Referencija
		PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-138	PCB-153	PCB-180	
Toronto, Kanada, jezerski sediment (7 lokacija)[a]	2002.	<0,03 do 0,83	<0,03 do 4,5	<0,03 do 2,5	<0,03 do 1,4	<0,03 do 4,9	<0,03 do 3,9	<0,03 do 1,3	49
Engleska (10 jezera)	2002.	<0,2 do 0,9	<0,2 do 0,7	<0,2do 1,2	0,3 do 4,2	0,2 do 1,5	<0,1 do 1,3	<0,2 do 0,8	66
Maršalovi otoci, morski sediment, (18 lokacija)[b]	2001.	10,68[c]	3,38	1,04	9,78	14,38	25,26	4,86	59
Singapur, morski sediment, SW (5 lokacija)	2003.	<0,6 do 31,9	/	/	<0,2 do 13,6	0,7 do 13,9	<0,2 do 19,4	/	64
Singapur, morski sediment, NE (8 lokacija)	2003.	<0,6 do 7,7	/	/	<0,2 do 4,0	<0,4 do 4,5	<0,2 do 21,9	/	64
Bospor, Turska, morski sediment (23 lokacije)	2007.	0,00054 do 0,893	0,00203 do 8,273	0,00275 do 76,530	0,00192 do 21,207	0,00138 do 91,755	0,00308 do 191,349	0,00116 do 114,146	67

/ nije analiziran; [a] maseni udio u vlažnom uzorku; [b] srednja vrijednost svih lokacija; [c] koeluiranje s nekim kongenerom

rezultati istraživanja objavljeni nakon 2000. godine kako bi se dobio uvid u opterećenost tala ovim zagađivalima u posljednjih petnaestak godina. Maseni udjeli OC pesticida i PCB-a u tlu/sedimentu na većini su mjesta uzorkovanja bili vrlo niski, što je u skladu s dugogodišnjom zabranom ili ograničenjem njihove proizvodnje i uporabe u većem dijelu svijeta. Iznimka su područja koja su u prošlosti bila jako zagađena tim spojevima,[48,55] zatim poljoprivredne površine na kojima su se donedavno ili još i u trenutku uzorkovanja tla primjenjivali neki od organoklorovih pesticida[56,57] te sedimenti u rijekama koje protiču kroz poljoprivredna područja ili se u njih slijevaju industrijske i komunalne otpadne vode.[62]

Vrlo visoki maseni udjeli organoklorovih pesticida detektirani su u uzorcima skupljenim u blizini dviju tvornica za proizvodnju pesticida na jugoistoku Kine.[55] Ukupno su skupljena 24 uzorka u kojima je analiziran 21 OC pesticid (α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, HCB, *oksi*-klordan, *trans*-klordan, *cis*-klordan, heptaklor, heptaklor epoksid, aldrin, dieldrin, endrin, metoksiklor i mireks), a granice detekcije bile su u rasponu od 0,014 μg kg^{-1} do 0,178 μg kg^{-1}. Suma masenih udjela detektiranih OC pesticida bila je 0,84 mg kg^{-1} u uzorcima tla skupljenim u blizini tvornice sagrađene 2000. godine i 166 mg kg^{-1} u uzorcima tla skupljenim u blizini druge tvornice sagrađene 50-ih godina prošlog stoljeća. Najveći udio u ukupnim OC pesticidima činili su β-HCH i *p,p'*-DDT. Tako visoke razine OC pesticida u tlu predstavljaju opasnost za okoliš, ali i za ljude, posebice one koji rade ili žive u blizini tih tvornica te su kontinuirano izloženi pesticidima. Stoga je u tom području nužno što prije početi provoditi postupke remedijacije tla.

Velik broj istraživanja usmjeren je na analizu postojanih OC zagađivala u područjima na velikoj udaljenosti od mjesta njihove proizvodnje i primjene u koja ti spojevi mogu dospjeti samo prijenosom kroz atmosferu. Cilj je istražiti raspodjelu postojanih OC zagađivala između zraka i tla i putove njihova prijenosa u okolišu.[1] U jednom od najnovijih istraživanja određivani su maseni udjeli 122 kongenera PCB-a u 44 uzorka tla skupljena 2010. godine na području visokog platoa Tibeta, koje se dugo smatralo jednim od najizoliranijih područja na svijetu.[4] U tim su uzorcima najčešće detektirani niže klorirani kongeneri PCB-a. Maseni udio kongenera s dva do šest atoma klora činio je približno 90 %, a maseni udio kongenera s dva do četiri atoma klora oko 70 % masenog udjela ukupnih PCB-a u tlu. Raspon sume masenih udjela svih 122 PCB-kongenera bio je od 66,98 ng kg^{-1} do 150,81 ng kg^{-1} (srednja vrijednost

100,64 ng kg^{-1}). Iako određeni maseni udjeli nisu visoki, dokaz su prijenosa PCB-a zračnim masama na velike udaljenosti i njihove izrazite postojanosti u okolišu.

Rezultati istraživanja postojanih organoklorovih zagađivala u tlu u Hrvatskoj do 2000. godine sažeti su u preglednom radu Drevenkar i Fingler[68] u kojem su uspoređeni maseni udjeli ukupnih PCB-a u uzorcima površinskih tala skupljanih uz nekoliko industrijskih i elektropostrojenja, unutar zračnih luka te u gradskim i seoskim područjima koja se nalaze u blizini takvih mogućih izvora onečišćenja. U površinskim tlima skupljenim unutar četiriju zračnih luka u razdoblju od 1993. do 2002. maseni udjeli ukupnih PCB-a bili su u rasponu od 3 μg kg^{-1} do 41 327 μg kg^{-1} suhog tla, a u tlima skupljenim na udaljenosti od nekoliko metara do 5 km od ograde aerodroma od <1 μg kg^{-1} do 39 μg kg^{-1} suhog tla.[69] U jednom od uzoraka visoko zagađenih PCB-ima analizirani su i PCDD-i PCDF-i te je određen toksični ekvivalent od 9,7 ng kg^{-1} suhog uzorka. Ta je TEQ-vrijednost bila u rasponu vrijednosti tipičnih za gradska i seoska područja, a profil PCDD/PCDF-kongenera nije upućivao da su PCB-i njihov jedini izvor. Novija istraživanja OC pesticida i PCB-a u tlima u Hrvatskoj najvećim su dijelom usmjerena na ispitivanja utjecaja ratnih zbivanja u razdoblju od 1991. do 1995. i ratnog otpada na zagađenost tala PCB-ima. U okviru projekta Europske unije APOPSBAL[70] ("*Assesment of the selected POPs in the atmosphere and water ecosystems from the waste generated by warfare in the area of former Yugoslavia*", 2002.-2005.) istraživana je ugroženost akvatičkih ekosustava, ne samo u Hrvatskoj nego i na području Bosne i Hercegovine, Kosova, Srbije i Crne Gore, kao posljedica ratnih razaranja i ratnog otpada. Glavnina istraživanja u Hrvatskoj provedena je na području Zadra, Rijeke Dubrovačke te Zapadne Slavonije.[39] U uzorcima tla skupljenim tijekom 2003. i 2004. na području grada Zadra maseni udjeli ukupnih PCB-a bili su u rasponu od 0,01 μg kg^{-1} do 453 μg kg^{-1} suhog tla, dok je suma masenih udjela sedam indikatorskih PCB-a bila u rasponu od 0,004 μg kg^{-1} do 118 μg kg^{-1} suhog tla.

U okviru projekta APOBSBAL procijenjen je i prijenos OC pesticida i PCB-a između tla i zraka na području Srednje i Južne Europe.[70] Među ostalim, analizirani su i uzorci tala skupljeni u Hrvatskoj na osam urbanih lokacija (u Zagrebu, Zadru i Gorici u Zapadnoj Slavoniji), jednoj ruralnoj lokaciji (Poljana u Zapadnoj Slavoniji), te po jednoj industrijskoj lokaciji (u Zadru), jako onečišćenoj lokaciji uz transformatosku stanicu (u Zadru) i pozadinskoj lokaciji (Zavižan). Medijani sume masenih udjela sedam indikatorskih PCB-kongenera bili su u rasponu od 2,3 ng g^{-1} suhog tla u uzorcima skupljenim u Zagrebu i na

Zavižanu do 3085,2 ng g^{-1} suhog tla u uzorku skupljenom u Zapadnoj Slavoniji (Gorica); medijani sume masenih udjela izomera α-HCH, β-HCH i γ-HCH bili su u rasponu od 0,1 ng g^{-1} suhog tla u uzorcima skupljenim u Zapadnoj Slavoniji (Poljana), Zagrebu, Zadru i na Zavižanu i do 147,4 ng g^{-1} suhog tla u uzorcima skupljenim u Zadru u blizini transformatorske stanice; medijani sume masenih udjela *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDD bili su u rasponu od 0,9 ng g^{-1} suhog tla u uzorcima skupljenim u Zagrebu do 754,1 ng g^{-1} suhog tla u uzorcima skupljenim u Zadru u blizini transformatorske stanice.[12]

Podataka o razinama i raspodjeli OC pesticida i PCB-a u riječnim sedimentima u našoj zemlji vrlo je malo. Rezultati istraživanja ovih spojeva u sedimentima rijeke Kupe te srednjodalmatinskih rijeka (Jadro, Cetina, Pantana, Žrnovnica) u razdoblju do 2000. godine sažeti su u preglednom radu Drevenkar i Fingler.[68]

Podaci o razinama OC pesticida i PCB-a u sedimentima iz hrvatskog dijela Jadranskog mora objavljeni do 2000. godine sažeti su u dva pregledna rada.[68,71] Na području grada Zadra uzorkovani su 2004. godine morski sedimenti u obalnoj zoni.[39] U površinskom je sloju (0 cm do 2 cm) suma masenih udjela sedam indikatorskih PCB-kongenera bila od 17,5 μg kg^{-1} do 1350 μg kg^{-1} suhog uzorka, a u podpovršinkom sloju (2 cm do 5 cm) od 52,5 μg kg^{-1} do čak 8814 μg kg^{-1} suhog uzorka. U listopadu 2004. godine morski je sediment uzorkovan na osam lokacija duž istočne obale Jadranskog mora.[72] Sedam sedimenata uzorkovano je u unutarnjim morskim vodama na području od Zadra do Dubrovnika, a jedan je sediment uzorkovan u blizini otoka Visa. Suma masenih udjela šest indikatorskih kongenera PCB-a u sedimentima uzorkovanim u unutarnjim morskim vodama bila je u rasponu od 0,51 ng g^{-1} do 31,2 ng g^{-1} suhog uzorka. Najviše vrijednosti određene su na dva mjesta u blizini brodogradilišta i drugih industrijskih postrojenja, a najniže na najjužnijem mjestu uzorkovanja na otvorenom moru ispred Dubrovnika gdje su i antropogeni utjecaji najmanji. U skladu s očekivanjima, još su niži maseni udjeli PCB-a određeni u morskom sedimentu uzorkovanom u blizini otoka Visa (Σ6 PCB = 0,22 ng g^{-1} suhog uzorka). Prema tom se istraživanju može zaključiti da su razine PCB-a u unutarnjim morskim vodama srednjeg Jadrana relativno niske. Podjednake vrijednosti masenih udjela PCB-a određene su i u sedimentima u sjevernom dijelu Jadrana na otvorenom moru udaljenom do 6 km od Venecijanske lagune. U tim je sedimentima suma masenih udjela sedam indikatorskih PCB-kongenera bila u rasponu od 0,280 ng g^{-1} do 10,90 ng g^{-1} suhog uzorka.[73] Sume masenih udjela šest indikatorskih kongenera PCB-a bile su niže od masenih udjela ovih spojeva određenih u površinskom morskom sedimentu skupljenom

duž cijele istočne obale Jadranskog mora u različitim periodima od 1976. do 1990. godine (do 332 ng g^{-1} suhog uzorka) kao i od masenih udjela u morskom sedimentu skupljenom 1997. godine na području od Zadra do Dubrovnika (6 ng g^{-1} do 2203 ng g^{-1}).[71]

Od 2006. godine u Hrvatskoj se provodi monitoring postojanih organskih zagađivala u morskom sedimentu u sklopu projekta „*Kontrola kakvoće priobalnog mora*“ (poznatiji kao projekt „*Vir-Konavle*“, odnosno „*Pag-Konavle*“), a uzorci se skupljaju jednom godišnje na šest postaja.[74]

2.3.1.2. Raspodjela organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u lebdećim česticama u zraku

Atmosfera je kao dio okoliša direktno izložena unosu POPs-ova, pa tako i OC pesticida i PCB-a, iz raznih izvora. Koncentracije ovih zagađivala u zraku različite su i ovisne o blizini izvora onečišćenja. U zraku postojani OC spojevi mogu biti u plinovitoj fazi i/ili sorbirani na lebdeće čestice. Njihova raspodjela između tih dviju faza ovisi o temperaturi, tlaku para spoja te o svojstvima čestica. Prema podacima iz literature veći dio organoklorovih zagađivala nalazi se u plinovitoj fazi.[75–77] Sorbiranju na čestice skloniji su lipofilniji spojevi kao što su kongeneri PCB-a i PCDD-a i PCDF-a s više klorovih atoma i spojevi tipa DDT-a, dok su niže klorirani PCB-i, PCDD-i PCDF-i HCB zastupljeniji u plinovitoj fazi. Iz zraka se uklanjaju kemijskom i fotokemijskom razgradnjom iz plinovite faze te mokrim i suhim taloženjem ako su vezani na čestice. Čestice većeg aerodinamičkog promjera djelotvorno se uklanjaju iz atmosfere i suhim taloženjem, dok se manje čestice djelotvornije uklanjaju mokrim taloženjem.

Izvori lebdećih čestica u zraku mogu biti prirodni, na primjer vulkani i požari, no većim su dijelom posljedica antropogenih aktivnosti kao što su industrijska postrojenja i ispušni plinovi iz vozila.[78] Postoji više načina kategorizacije lebdećih čestica, ali najčešće ih se dijeli po veličini.[79] Lebdeće čestice razlikuju se i po sastavu te se na njih mogu sorbirati različite anorganske i organske vrste kao što su metali i različita organska zagađivala. U ljudski organizam lebdeće čestice iz zraka ulaze prvenstveno putem gastrointestinalnog i respiratornog trakta. Utjecaj na ljudsko zdravlje značajno ovisi o veličini čestica. Čestice većeg ekvivalentnog aerodinamičkog promjera deponiraju se u gornjem dijelu respiratornog trakta, dok čestice manjeg promjera mogu prodrijeti i do plućnih alveola. Negativni učinci na

zdravlje ljudi bolje koreliraju s izloženošću česticama PM_{10} i $PM_{2,5}$ nego s izloženošću ukupnim lebdećim česticama.[80] Novija istraživanja usmjerena su na raspodjelu toksičnih onečišćenja u česticama, uključujući i postojana organoklorova zagađivala, u ovisnosti o veličini čestica.[76,78,81–83] Chrysikou i Samara[83] su istraživali raspodjelu različitih organskih zagađivala, među kojima OC pesticida i PCB-a, u frakcijama česticama različitih veličina, aerodinamičkog promjera (<0,95, 0,95 do 1,5, 1,5 do 3,0 i 3,0 do 7,5 i 7,5 do 30) μm, skupljenim u zimskom i ljetnom razdoblju u Solunu, Grčka. U oba je razdoblja najviša masena koncentracija izmjerena za čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 0,95 μm. Te su čestice u zimskom razdoblju činile 62 %, a u ljetnom razdoblju 36 % ukupnih čestica u zraku i na njima je bila akumulirana glavnina OC pesticida i PCB-a.[83] Karakterizacijom organohalogenih spojeva ekstrahiranih iz frakcija lebdećih čestica $PM_{2,5}$ i PM_{10} skupljenih u Pekingu u Kini uočeno je da je udjel OC pesticida i PCB-a u ukupno ekstrahiranim organoklorovim spojevima bio manji od 0,5 %.[78]

U većini istraživanja vezanih uz postojane OC spojeve u zraku određuju se njihove ukupne masene koncentracije što obuhvaća i spojeve vezane na čestice i spojeve u plinovitoj fazi.[54,84–88] U **Tablicama 2.10, 2.11** i **2.12** izdvojeni su samo rezultati mjerenja masenih koncentracija organoklorovih spojeva u lebdećim česticama u zraku provedenih u Hrvatskoj i različitim područjima širom svijeta. Prikazani literaturni podaci u pravilu se odnose na masene koncentracije OC pesticida i PCB-a izmjerene u ukupnim česticama u zraku, osim ako je u tablici drugačije naznačeno. Masene koncentracije PCB-a detektiranih u lebdećim česticama vrlo su niske, često niže i od 1 pg m^{-3}. Značajno više masene koncentracije pojedinih PCB-kongenera, u prvom redu onih višekloriranih poput PCB-180, određene su u Indiji, posebice u gradovima u kojima je temperatura zraka tijekom uzorkovanja bila oko 10 °C. Pri nižim temperaturama zraka snižava se tlak para PCB-a što pospješuje njihovu sorpciju na čestice.[77] Zabrinjavajuća je činjenica što su za razliku od razvijenih zemalja, u Indiji masene koncentracije PCB-a na česticama u zraku u porastu. Iz **Tablica 2.10, 2.11** i **2.12** je vidljivo da su masene koncentracije izdvojenih OC pesticida u lebdećim česticama u zraku iako više od koncentracija PCB-a, rijetko više od 50 pg m^{-3}. Najviše koncentracije izmjerene su u Kini za koju je poznato da je bila veliki potrošač pesticida, posebno DDT-a i HCH.[52]

Tablica 2.10. Masene koncentracije HCB-a, izomera HCH-a i *p,p'*-DDT-a te njegovih dvaju metabolita u lebdećim česticama u zraku

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	γ / pg m^{-3}							Referencija
		HCB	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	*p,p'*-DDT	*p,p'*-DDE	*p,p'*-DDD	
Strasbourg, Francuska	2001.	/	ND do 93	/	33 do 488	ND	ND	/	89
Strasbourg, Francuska	2002.	/	28 do 88	/	22 do 89	ND do 69	ND do 6	ND	89
Strasbourg, Francuska	2003.	ND do 1	122 do 675	/	41 do 320	ND	ND	ND	89
Zadar, Hrvatska, (4 lokacije)	2003./2004.	3	ND do 2	ND do 1	1 do 2	1 do 4	ND do 1	ND do 1	40
Zavižan, Hrvatska	2003./2004.	3	1	3	1	2	1	2	40
Aliaga, Izmir, Turska[a]	ljeto 2004.	/	4	6,2	4,2	12	/	2,8	50
Aliaga, Izmir, Turska[a]	zima 2005.	/	0,5	ND	1,0	5,1	/	0,9	50
St. Anicet, Kanada	2005.	ND	ND	0 do 7	0 do 105	ND	0 do 2	ND	90
Bay St. Francois, Kanada	2005.	ND	ND	4 do 15	ND	ND	1 do 2	ND	90
Solun, Grčka	zima 2007.	ND	ND	ND do 8,76	4,09 do 8,68	ND do 6,78	ND do 7,52	1,90 do 13,9	83
Solun, Grčka	ljeto 2008.	ND	5,40 do 12,0	ND do 38,9	3,85 do 19,9	ND	ND	0,87 do 10,9	83
Singapur	2007./2008.	/	0,52 do 86,7	0,20 do 32,3	0,62 do 65,8	0,24 do 12,7	0,05 do 1,4	0,02 do 4,3	91
Bursa, Turska (4 lokacije)	2008./2009.	/	1,94 do 4,44	27,86 do 40,98	7,78 do 12,13	6,51 do 28,01	/	/	92
Peking, Kina, **$PM_{2,5}$**	2002./2003.	/	0,7 do 2,4	6,3 do 23,7	0,5 do 3,9	3,1 do 72,2	ND do 4,0	ND do 3,0	78
Peking, Kina, **PM_{10}**	2002./2003.	/	0,7 do 4,4	1,1 do 34,8	0,6 do 4,7	3,3 do 23,9	1,5 do 11,0	0,5 do 4,1	78
Taiyuan, Kina, **$PM_{2,5}$**	2006.	2,4 do 210	ND do 160	ND do 180	ND do 210	0,8 do 390	ND do 240	0,9 do 200	52
Taiyuan, Kina, **PM_{10}**	2006.	1,6 do 180	0,9 do 170	ND do 230	ND do 210	1,8 740	0,6 do 240	0,5 do 210	52

ND nije detektirano, / nije analizirano; [a] srednja vrijednost

Tablica 2.11. Masene koncentracije izomera ciklodienskih OC pesticida u lebdećim česticama u zraku

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	γ / pg m^{-3}						Referencija
		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Heptaklor	Heptaklor epoksid	α-Endosulfan	
New Jersey, SAD (5 lokacija)	2000./2001.	ND do 0,23	ND do 2,8	/	ND	ND	0,50 do 2,0	93
Strasbourg, Francuska	2001.	10 do 293	/	ND do 26	ND	/	ND do 102	89
Strasbourg, Francuska	2002.	/	ND do 71	ND do 35	32 do 229	/	ND do 34	89
Strasbourg, Francuska	2003.	12 do 30	18 do 34	/	ND	/	ND do 36	89
Aliaga, Izmir, Turska[a]	ljeto 2004.	/	ND	ND	/	1,3	9,9	50
Aliaga, Izmir, Turska[a]	zima 2005.	/	ND	ND	/	1,1	4,0	50
St. Anicet, Kanada	2005.	ND	0 do 6	0 do 5	0 do 1	0 do 6	0 do 5	90
Bay St. Francois, Kanada	2005.	ND	0 do 13	0 do 14	ND	0 do 13	4 do 11	90
Solun, Grčka	zima 2007.	2,96 do 9,48	ND	1,29 do 8,92	3,16 do 21,2	ND do 74,7	ND do 12,5	83
Solun, Grčka	ljeto 2008.	7,01 do 18,9	ND do 41,4	ND	7,97 do 44,2	10,8 do 48,1	0,53 do 64,2	83
Bursa, Turska (4 lokacije)	2008./2009.	/	/	9,03 do 27,04	/	6,15 do 29,96	/	92
Taiyuan, Kina, $PM_{2,5}$	2006.	ND do 260	ND do 200	ND do 220	ND do 210	ND do 150	ND do 200	52
Taiyuan, Kina, PM_{10}	2006.	ND do 230	ND do 260	ND do 300	ND do 260	ND do 200	ND do 270	52

ND nije detektirano; / nije analizirano; [a] srednja vrijednost

Tablica 2.12. Masene koncentracije indikatorskih kongenera PCB-a u lebdećim česticama u zraku

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	γ / pg m^{-3}							Ref.
		PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-138	PCB-153	PCB-180	
okolica Atene, Grčka	2000.	0,04 do 0,16	0,05 do 0,13	0,11 do 0,24[a]	0,09 do 0,24	0,10 do 0,16[a]	0,09 do 0,24	/	82
Zadar, Hrvatska, (4 lokacije)	2003./2004.	2 do 15	1 do 16	ND do 1	1	1 do 3	1 do 3	1 do 3	40
Zavižan, Hrvatska	2003./2004.	2	1	ND	1	1	2	1	40
Bangalore, Indija	2006./2007.	0,022 do 0,024	0,018 do 0,339	0,182 do 2,214	/	0,863 do 2,257	1,089 do 6,510	9,483 do 17,82	77
Chennai, Indija	2006./2007.	0,002 do 0,192	0,018 do 0,58	0,385 do 3,059	0,214 do 3,744	0,038 do 12,83	0,154 do 4,831	ND do 31,49	77
New Delhi, Indija	2006./2007.	0,015 do 0,075	0,013 do 1,098	0,509 do 0,731	ND do 13,021	ND do 34,790	3,858 do 13,973	8,173 do 132,4	77
Agra, Indija	2006./2007.	0,014 do 1,924	1,422 do 5,749	0,362 do 0,642	0,502 do 0,893	5,244 do 13,61	3,694 do 7,391	147,2 do 257,3	77
Goa, Indija	2006./2007.	0,002 do 0,023	0,183 do 0,305	0,185 do 0,472	0,224 do 3,777	0,040 do 0,241	1,417 do 4,841	13,33 do 14,56	77
Mumbai, Indija	2006./2007.	0,0002 do 0,493	0,009 do 8,327	0,139 do 4,167	0,102 do 3,431	0,896 do 7,747	0,556 do 4,879	1,190 do 69,11	77
Kolkata, Indija	2006./2007.	0,014 do 0,597	0,0317 do 0,546	0,155 do 3,917	ND do 6,917	ND do 20,01	0,077 do 8,925	ND do 25,82	77
Solun, Grčka	zima 2007.	ND do 14,0	/	ND	ND do 12,9	ND	ND do 10,6	ND	83
Solun, Grčka	ljeto 2008.	ND do 25,7	/	ND do 3,39	ND do 9,28	ND do 16,0	ND do 16,0	ND do 165	83
Singapur	2007./2008.	0,05 do 0,54[a]	0,13 do 0,85[a]	0,11 do 1,6	/	0,06 do 8,3[a]	/	0,03 do 1,8	91
Santiago, Čile, **$PM_{2,5}$**	1998.	151 do 454[a]	17 do 91	11 do 68[a]	9 do 34	9 do 26[a]	ND do 85	ND do 105	82
Temuco, Čile, **$PM_{2,5}$**	1998.	76 do 292[a]	19 do 52	17 do 31[a]	9 do 23	9 do 34[a]	ND do 128	ND do 114	82
Taiyuan, Kina, **$PM_{2,5}$**	2006.	ND do 2,4	ND	ND do 1,4	ND do 1,3	ND do 1,0[a]	ND do 1,7	ND do 1,5[a]	60
Taiyuan, Kina, **PM_{10}**	2006.	ND do 2,4	ND do 2,1[a]	ND do 1,3	ND do 10	ND do 1,1[a]	ND do 1,0	ND do 0,8	60

/ nije određivano; ND nije detektirano; [a] koeluiranje s nekim kongenerom

Podaci o koncentracijama postojanih OC spojeva u zraku u Hrvatskoj vrlo su rijetki. Mogu se podijeliti na one prikupljene u okviru domaćih istraživačkih projekata[94,95] te one prikupljene u okviru međunarodne suradnje sa češkim znanstvenicima.[40,41] U navedenim istraživanjima određivane su masene koncentracije OC spojeva u zraku uključujući čestice i plinovitu fazu ili samo u plinovitoj fazi. OC spojevi u ukupnim lebdećim česticama u zraku u Hrvatskoj analizirani su u sklopu projekta Europske unije APOPSBAL.[70] Uzorci zraka (čestice i plinovita faza) skupljani su 2003. i 2004. godine na četiri lokacije na području grada Zadra: u povijesnoj jezgri, u industrijskoj zoni, kod meteorološke postaje i na području gdje je za vrijeme rata bila oštećena transformatorska stanica. Za usporedbu su uzorci skupljani i na Zavižanu kao pozadinskoj lokaciji. Analizirano je sedam indikatorskih kongenera PCB-a, α-, β-, γ- i δ- izomeri HCH, HCB i *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD i *p,p'*-DDT. U skladu s očekivanjima udio detektiranih OC spojeva u zraku bio je veći u plinovitoj fazi nego na česticama. Suma masenih koncentracija sedam indikatorskih kongenera u ukupnim lebdećim česticama u zraku bila je u rasponu od 9 pg m^{-3} do 42 pg m^{-3}, a u plinovitoj fazi od 58 pg m^{-3} do 2659 pg m^{-3}. Najviše masene koncentracije određene su u Zadru na mjestu oštećene transformatorske stanice. Masene koncentracije OC pesticida su u lebdećim česticama u zraku bile podjednako niske (1 pg m^{-3} do 4 pg m^{-3}), na svim mjestima uzorkovanja. Podjednake masene koncentracije sedam indikatorskih kongenera određene su tijekom zime 2007. u lebdećim česticama u zraku u grčkom gradu Solunu (do 37,5 pg m^{-3}), dok su u ljetnom razdoblju 2008. bile značajno više (do 235 pg m^{-3}).[83] U skladu s drugim istraživanjima,[50] i masene koncentracije OC pesticida su zbog viših temperatura zraka i hlapljenja s površine vode, tla i biljaka u Solunu bile više tijekom ljeta nego u zimi. U oba razdoblja uzorkovanja masene koncentracije OC pesticida u ukupnim lebdećim česticama u zraku u Solunu bile su više od koncentracija određenih u Zadru. U Solunu, gusto naseljenom gradu s razvijenom industrijom, uzorci zraka skupljani su na vrlo prometnoj lokaciji.

2.4. Analiza organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u tlu/sedimentu i u lebdećim česticama u zraku

Tipična analitička metoda za određivanje anorganskih i organskih zagađivala u uzorcima okoliša sastoji se od dva dijela pri čemu prvi uglavnom obuhvaća radnje izvan laboratorija kao što su uzorkovanje, po potrebi određenu predobradu uzoraka na terenu, transport u laboratorij i skladištenje uzoraka do analize. Drugi se dio odvija unutar laboratorija i obuhvaća obradu uzoraka da bi se ciljni analiti izdvojili iz matrice, instrumentnu analizu i na kraju obradu podataka. Analiza postojanih organskih zagađivala, često sadržanih u tragovima, kompleksan je analitički zadatak bez obzira o kojoj se vrsti spojeva ili matrici radi. Unatoč nastojanjima da priprava uzoraka za instrumentnu analizu bude što jednostavnija, postupci selektivnog izdvajanja analita iz matrice uzoraka uz istovremeno što djelotvornije uklanjanje interferirajućih sastojaka uglavnom se sastoje od više koraka. Pri tom je važno da se u laboratoriju stalno kontrolira kvaliteta analitičkih postupaka i provjerava točnost i pouzdanost rezultata, tj. da se poduzmu sve potrebne mjere za osiguranje kvalitete i upravljanje kvalitetom (engl. *Quality Assurance/Quality Control*). Svi primijenjeni analitički postupci moraju biti detaljno opisani i dokumentirani.

2.4.1. Tlo i akvatički sediment

2.4.1.1.Skupljanje i priprava uzoraka

Za analizu postojanih OC zagađivala najčešće se skuplja površinski dio tla dubine do 30 cm, a po potrebi pomoću sondi i dublji slojevi tla. Uzorci se skupljaju tako da se na jednom području uzme više poduzoraka kako bi se njihovim miješanjem pripravio kompozitni uzorak. Skupljeno tlo se u vrećama od polietilena prenosi u laboratorij gdje se iz njega uklanjaju vidljive nečistoće kao što su kamenje, granje ili lišće. Tlo se dobro izmiješa kako bi uzorak bio što homogeniji. Do analize se obično čuva u polietilenskim vrećama pri temperaturi od 4 °C ili -20 °C.[1,96,97]

Riječni, jezerski ili morski sediment može se uzeti u blizini obale ili na odabranom mjestu poznate dubine. Za uzorkovanje sedimenta potrebno je imati odgovarajuću opremu,

kao što su koreri, kojima se uzorkuje neporemećeni sloj sedimenta, i graberi za prikupljanje poremećenih mekih i srednje tvrdih sedimenata. Koreri se izrađuju u različitim kombinacijama promjera i duljine i njihova prednost je što se skupljeni sediment može podijeliti po dubini na segmente koji se zasebno analiziraju.[66,96] Na taj način može se istražiti vertikalnu raspodjelu zagađivala u sedimentu. Graberima se uzorkuje površinski sloj sedimenta da bi se dobio uvid u horizontalnu raspodjelu zagađivala.[61]

Uzorci tla i sedimenta mogu se uz prethodno određivanje vlage obrađivati vlažni, ali se češće analiziraju nakon sušenja na zraku i prosijavanja kroz sito određene veličine rupica.[12,96,98,99]

2.4.1.2. Ekstrakcija organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila

Na djelotvornost ekstrakcije OC pesticida i PCB-a iz tla i sedimenta utječe primijenjeno otapalo, temperatura ekstrakcije i ovisno o metodi primijenjeni tlak, te vrijeme u kojem je matrica izložena otapalu. Jedna od najstarijih metoda ekstrakcije OC spojeva iz tla i sedimenta je ekstrakcija otapalom u aparaturi po Soxhletu. Ta se metoda i dalje vrlo često koristi za akumuliranje svih vrsta POPs-ova iz različitih matrica, iako ju se zbog velikog volumena otapala za ekstrakciju, dugog trajanja ekstrakcije, nužnog uparavanja otopine ekstrahiranog analita, ali i ekološke osviještenosti, danas nastoji zamijeniti štedljivijim i bržim metodama. Dugo je ekstrakcija u aparaturi po Soxhletu bila jedna od propisanih standardnih metoda za analizu tragova POPs-ova u okolišu, a danas se često primjenjuje radi usporedbe s djelotvornošću drugih metoda ekstrakcije.[98,100,101] Novijim tehnikama ekstrakcije nastojalo se povećati brzinu difuzije otapala u matricu i desorpcije spojeva od interesa iz matrice uzorka u otapalo, što se postiglo primjenom ultrazvučnih valova, mikrovalova, povišene temperature i/ili tlaka te ekstrakcije fluidom pri superkritičnim uvjetima.

Među prvima je od tih novijih tehnika ekstrakcije razvijena ekstrakcija fluidom pri superkritičnim uvjetima (engl. *Supercritical Fluid Extraction*; SFE). Pri temperaturama i tlakovima višim od kritičnih, ekstrakcijska svojstva fluida se poboljšavaju, jer mogu kroz čvrstu fazu difundirati poput plinova, a analit otapaju poput otapala. Najčešće se zbog niske toksičnosti za ekstrakciju organskih zagađivala iz različitih vrsta uzoraka primjenjuje ugljikov dioksid. Prednost mu je kritična temperatura (31,1 °C) i kritični tlak (7,4 MPa) koje nije teško

postići u laboratorijskim uvjetima. Osnovni nedostatak ugljikova dioksida kao fluida je nedjelotvornost ekstrakcije polarnih spojeva. Međutim, dodatkom polarnog modifikatora poput metanola, moguće je povećati polarnost fluida i ekstrahirati spojeve različite polarnosti. Najveći broj literaturnih podataka o primjeni SFE za ekstrakciju OC pesticida i PCB-a iz tla i sedimenta potječe iz devedesetih godina prošlog stoljeća, dok je posljednjih godina, unatoč netoksičnom fluidnom otapalu, primjena SFE u tu svrhu sve rjeđa.[46,102]

Ultrazvučna ekstrakcija (engl. *Ultrasonic Extraction*; USE) jednostavan je postupak ekstrakcije u kojem se analiti iz uzorka ekstrahiraju odgovarajućim organskim otapalom u ultrazvučnoj kupelji. Prednosti ovog postupka su što ne zahtijeva skupu instrumentaciju te relativna brzina i jednostavnost. Nedostaci su veliki volumen ekstrakcijskog otapala i moguća potreba za višekratnom ekstrakcijom radi postizanja zadovoljavajuće djelotvornosti. Razvijena je i tehnika minijaturizirane ultrazvučne ekstrakcije za koju je potrebno manje uzorka i manje otapala. Tu su metodu Ozcan i suradnici[103] optimirali i primijenili za analizu 18 OC pesticida u tlu. Masa ekstrahiranog uzorka bila je samo 0,5 g, a ukupni volumen otapala za ekstrakciju [ψ(petroleter, aceton)=1:1] 15 mL. Odredili su analitičke povrate pesticida iz tri uzorka tla u koje su dodani u masenim udjelima od 25 μg kg^{-1}, 50 μg kg^{-1} i 100 μg kg^{-1}, te ih usporedili s povratima postignutim primjenom triju tradicionalnih metoda ekstrakcije: USE, ekstrakcijom otapalom uz mehaničko mućkanje uzorka i ekstrakcijom u aparaturi po Soxhletu. Djelotvornost minijaturizirane ultrazvučne ekstrakcije OC pesticida iz tla (analitički povrati 82 % do 106 %) bila je usporediva s djelotvornošću tradicionalne USE i ekstrakcije u aparaturi po Soxhletu, a viša od djelotvornosti ekstrakcije otapalom uz mehaničko mućkanje. Isti autori optimirali su i postupak pročišćavanja ekstrakta adsorpcijskom kromatografijom na stupcu Al_2O_3 deaktiviranog s 5 % vode. Masu sorbensa smanjili su s 10 g na 0,5 g, a volumen otapala za eluiranje [ψ(*n*-heksan, etil-acetat)=7:3] sa 100 mL na 5 mL.[103]

Tlačna ekstrakcija otapalom, tj. ekstrakcija uz povišeni tlak i temperaturu (engl. *Accelerated Solvent Extraction*; ASE, naziva se još i *Pressurized Liquid Extraction*; PLE) jedna je od novijih metoda ekstrakcije organskih zagađivala iz tla i sedimenta. Uzorak, često pomiješan sa sredstvom za sušenje, smješten je pri određenoj temperaturi i tlaku u ekstrakcijskoj posudi od nehrđajućeg čelika u koju se uz pomoć pumpe dovodi otapalo za

ekstrakciju.[97,104] Visoka učinkovitost ekstrakcije postiže se primjenom organskog otapala koje se pod tlakom zadržava u tekućem stanju pri temperaturama višim od temperature njegova vrelišta. Povišena temperatura povećava brzinu difuzije, topljivost analita i time ubrzava ekstrakciju. Ekstrakcija se provodi pri temperaturama do 200 °C i tlakovima do 20 MPa. Visoki tlak može olakšati ekstrakciju spojeva koji se nalaze u porama matrice uzorka. Komercijalno dostupni sustavi ASE mogu se lako automatizirati i omogućavaju istovremenu ekstrakciju do 24 uzorka. Glavni nedostaci ove tehnike su nužnost pročišćavanja ekstrakta te relativno visoka cijena opreme.

U posljednjih petnaestak godina u analitičke se svrhe sve više koristi i mikrovalna energija. Ekstrakcija uz pomoć mikrovalova (engl. *Microwave-Assisted Extraction*; MAE) pokazala se učinkovitom za ekstrakciju različitih analita iz čvrstih uzoraka, pa tako i za ekstrakciju OC spojeva iz uzoraka tla i sedimenta.[56,97,105–107] Prednost MAE je kraće vrijeme ekstrakcije, smanjenje utroška otapala te mogućnost istovremene ekstrakcije više uzoraka. MAE je metoda u kojoj se mikrovalnom energijom zagrijava otapalo koje je u kontaktu s uzorkom i time pospješuje prijelaz spojeva od interesa iz uzorka u otapalo. Ekstrakcija je djelotvornija pri višim temperaturama, jer se povećava difuzija otapala u unutarnje dijelove matrice uzoraka i olakšava desorpcija sastojaka s aktivnih mjesta matrice. Mikrovalnom ekstrakcijom spojevi se mogu ekstrahirati iz čvrstih uzoraka selektivnije i brže, uz slične ili čak bolje analitičke povrate u usporedbi s tradicionalnim metodama ekstrakcije.[108] Primijenjeno organsko otapalo mora apsorbirati mikrovalno zračenje ili se uzorku mora dodati medij koji ga može apsorbirati, npr. voda.

Nedostatak mikrovalne ekstrakcije je primjena organskih otapala koja mogu biti opasna za onoga tko s njima rukuje. Osim toga, uslijed visoke temperature i tlaka tijekom ekstrakcije organsko otapalo može oštetiti opremu. Neke od tih nedostataka moguće je riješiti primjenom micelarnog sustava za mikrovalnu ekstrakciju umjesto organskih otapala. Micelarna mikrovalna ekstrakcija (engl. *Microwave-Assisted Micellar Extraction*; MAME) dobra je zamjena za MAE.[109] Prednosti MAME su manja masa uzorka potrebna za analizu, kraće vrijeme ekstrakcije, veća sigurnost s obzirom da se ne upotrebljavaju organska otapala te niža cijena.

Iako je razvojem novijih metoda ekstrakcije smanjen utrošak organskih otapala, radi očuvanja okoliša i dalje se nastoji štetna otapala zamijeniti što manje štetnim ili ako je

moguće, kao na primjeru MAME, u potpunosti izbjeći njihovu uporabu. Za ekstrakciju OC pesticida i PCB-a iz različitih vrsta uzoraka najčešće se rabi smjesa acetona i *n*-heksana.[97,100,105,110,111] Otapalo koje je financijski vrlo pristupačno, sigurno za rukovanje i nije štetno za okoliš, a pokazalo se primjenjivim za tu svrhu, je voda. U literaturi su opisane metode u kojima se za mikrovalnu ili tlačnu ekstrakciju OC spojeva iz uzoraka sedimenata kao otapalo koristi voda.[108,112]

U novije vrijeme sve se više primjenjuje mikroekstrakcija na čvrstoj fazi (engl. *Solid-Phase Microextraction*; SPME) kao vrlo djelotvoran postupak ekstrakcije spojeva, prvenstveno iz tekućih uzoraka bez primjene organskih otapala. SPME se sastoji od dva koraka. Prvi korak je adsorpcija analita iz tekućeg medija na SPME-vlakno uronjeno u tekući uzorak ili izloženo parama iznad tekućeg uzorka (tehnika *headspace*, HS). HS-SPME je ograničen na analizu hlapljivih spojeva. U drugom koraku analiti se termički desorbiraju s polimernog sloja na SPME-vlaknu u struju plina nosioca u injektoru plinskog kromatografa ili se desorbiraju otapanjem u pokretnoj fazi u komori za desorpciju pri *on-line* analizi tekućinskom kromatografijom. Prednost SPME je što se analiti istovremeno i ekstrahiraju i koncentriraju te se uspješno primjenjuje za analizu tragova organskih spojeva u tekućim uzorcima.[28,113] HS-SPME primijenjen je i za analizu organoklorovih spojeva u uzorcima tla/sedimenta[61,100] pri čemu je potrebno pripraviti vodenu suspenziju čvrstog uzorka. Za tu se analizu koristi vrlo mala masa uzorka, pa je pitanje je li analizirani uzorak reprezentativan i dovoljno homogen. Problem su i vrlo čvrste veze kojima su OC pesticidi sorbirani u tlu i sedimentima. Te je nedostatke moguće ukloniti ako postupku HS-SPME prethodi postupak MAE kojim se osim spojeva od interesa ekstrahira i velik broj drugih sastojaka matrice uzorka, pa SPME služi za pročišćavanje uzorka prije kromatografske analize.[63,106,111] Optimiranje i primjenu kombinacije MAE i HS-SPME za analizu OC pesticida u sedimentima različitog podrijetla i sadržaja organske tvari u svom su radu opisali Carvalho i suradnici.[106] Kao otapalo za MAE korišten je metanol. Nužno je bilo ukloniti i sumpor, česti sastojak sedimenata, koji može interferirati pri određivanju ciljnih analita. Ukoliko je sadržaj sumpora u sedimentima bio nizak, u metanolnu suspenziju je prije MAE dodan natrijev sulfit te je suspenzija izložena ultrazvuku kroz 15 min. Ukoliko je pak sadržaj sumpora bio visok, u metanolni ekstrakt pripravljen primjenom MAE dodan je aktivirani bakar te je ekstrakt izložen ultrazvuku u vremenu od jednog sata.

Postupkom ekstrakcije nastoji se iz matrice uzorka što djelotvornije i selektivnije izdvojiti analite od interesa. Uvjete ekstrakcije OC spojeva iz tla/sedimenta nužno je optimirati što se najčešće provodi analizom uzoraka pripravljenih dodatkom otopine OC spojeva poznate koncentracije određenoj masi tla ili sedimenta i otparavanjem organskog otapala na zraku uz povremeno potresanje uzorka. Analizom tako pripravljenih modelnih uzoraka tla/sedimenta dobiva se uvid u točnost i preciznost određenog analitičkog postupka, iako jačina i mehanizam vezanja spojeva na taj način u tlo/sediment nisu nužno isti kao u tlu/sedimentu u kojem su se spojevi akumulirali u uvjetima okoliša tijekom duljeg razdoblja. Stoga je prikladnost svake metode poželjno provjeriti i analizom potvrđenih referencijskih tvari. Kemijski sastav potvrđene referencijske tvari i sadržani interferirajući spojevi moraju biti što sličniji ispitnom uzorku, a maseni udjeli analita od interesa moraju biti usporedivi s udjelima koji se očekuju u realnim uzorcim ili s dozvoljenim vrijednostima. Metode razvijene za analizu OC spojeva u tlu/sedimentu u velikom su broju radova provjerene analizom potvrđenih referencijskih tvari.[101,104,106,111,112,114–116] Međutim, zbog vrlo složenog i financijski zahtjevnog postupka karakterizacije i certifikacije, izbor potvrđenih referencijskih tvari je ograničen.

2.4.2. Lebdeće čestice

2.4.2.1. Skupljanje i priprava uzoraka

Uzorci lebdećih čestica iz zraka skupljaju se na filtrima od kvarcnih[40,50,77,86] ili staklenih[89,117] mikrovlakana. Filtri su najčešće smješteni na ulaznom dijelu specijaliziranih uređaja za uzorkovanje zraka. U drugom dijelu uređaja smješten je adsorbens za skupljanje analita iz plinske faze zraka što je najčešće poliuretanska spužvica. Protok zraka regulira se pomoću pumpe za zrak, a uzorkovanje se najčešće provodi 12 h ili 24 h.[40,76–78] Takav način uzorkovanja organoklorovih spojeva iz zraka je aktivna metoda skupljanja. Postoje i pasivne metode skupljanja koje su praktične na mjestima gdje zbog nedostupnosti električne energije nije moguće koristiti pumpu. Međutim, pasivnim uzorkovanjem moguće je OC spojeve skupiti samo iz plinske faze zraka. Obzirom na razlike u fizičko-kemijskim svojstvima čestica različitog aerodinamičkog promjera, uređaji su često konstruirani tako da se na filtru skuplja

samo određena frakcija lebdećih čestica, dok se lebdeće čestice većeg aerodinamičnog promjera od skupljane frakcije inercijalno izdvajaju iz struje zraka.[52,118]

Masene koncentracije organoklorovih spojeva su u zraku, a posebice na česticama u zraku, uglavnom niske, te je potrebno kroz filtre prosisati veće volumene zraka kako bi se skupila dovoljna masa čestica i postigla zadovoljavajuća osjetljivost i pouzdanost analize. Filtri na kojima se skupljaju čestice žare se prije upotrebe nekoliko sati na visokoj temperaturi (4 h do 5 h na 450 °C do 550 °C) da bi se s njih uklonila organska tvar, odnosno organski ugljik, te se važu neposredno prije i nakon uzorkovanja kako bi se odredila masa skupljenih čestica. Nakon uzorkovanja filtri s česticama se do analize čuvaju umotani u aluminijsku foliju na -18 °C.[40,50,52,76,77]

2.4.2.2. Ekstrakcija organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila

Ukoliko se koncentracije OC spojeva u zraku želi odrediti posebno na česticama u zraku, a posebno u plinovitoj fazi zraka, potrebno je analite odvojeno ekstrahirati s filtara sa česticama i iz poliuretanske spužve. Unatoč nedostacima kao što su veliki volumen otapala za ekstrakciju i dugo vrijeme ekstrakcije, danas se još uvijek za ekstrakciju OC pesticida i PCB-a iz lebdećih čestica skupljenih iz zraka na filtrima, ali i spojeva skupljenih na poliuretanskoj spužvi, najčešće koristi ekstrakcija u aparaturi po Soxhletu.[40,77,78,119,120] Primjenjuju se različita otapala ili smjese otapala u različitim volumnim omjerima. Od ostalih postupaka ekstrakcije, za ekstrakciju organoklorovih spojeva iz lebdećih čestica u zraku primijenjene su ultrazvučna ekstrakcija[52,83,92] i ekstrakcija uz povišeni tlak i temperaturu.[75] Otapala koja se pri tom najčešće koriste su *n*-heksan, aceton, diklormetan i petrol-eter ili smjese tih otapala u određenom volumnom omjeru.[40,60,84,92,116,121]

2.4.3. Pročišćavanje ekstrakta

Ekstrakcijom postojanih OC zagađivala iz različitih okolišnih uzoraka, pa tako i iz tla/sedimenta i lebdećih čestica u zraku, osim spojeva od interesa ekstrahira se i niz nepolarnih i slabo polarnih interferirajućih spojeva koji su podjednako dobro topljivi u organskim otapalima. Koekstrahirani neciljani analiti negativno utječu na selektivnost i djelotvornost kromatografskog razdvajanja, povećavaju nesigurnost analize te umanjuju točnost i preciznost analitičkog postupka. Interferirajuće spojeve potrebno je u što većoj mjeri uklonili iz ekstrakta za što su u većini slučajeva potrebni iscrpni postupci pročišćavanja. Ukoliko se u ekstraktima želi analizirati više različitih skupina postojanih OC spojeva, često ih je zbog značajnih razlika u koncentraciji i osjetljivosti detekcije te radi učinkovitije kromatografske separacije potrebno prije kromatografske analize odijeliti u zasebne frakcije.[67]

Često primjenjivan i vrlo učinkovit način pročišćavanja ekstrakata, prikladan i kod analize postojanih OC zagađivala u lebdećim česticama u zraku[116,119] i kod analize tih spojeva u tlu/sedimentu,[96] mućkanje je ekstrakta s koncentriranom sumpornom kiselinom. Ovaj se postupak može primijeniti kod analize PCB-a, PCDD/PCDF-a i većine OC pesticida, ali ne i OC pesticida koji sadrže kisik te se poput dieldrina i endrina u kontaktu s kiselinom razgrađuju.[122]

Jedan od danas najčešće korištenih postupaka pročišćavanja ekstrakata, pogotovo kod analize OC spojeva ekstrahiranih iz tla i sedimenta, je adsorpcijska kromatografija na sorbensima kao što su aluminijev oksid, Florisil, aktivni ugljen te silikagel i sorbensi na bazi silikagela. Kolone s odgovarajućim sorbensom mogu se pripraviti u laboratoriju ili su komercijalno dostupne. Moguće je pripraviti brojne modifikacije sorbensa. Silikagel na primjer, može biti aktiviran vodom, deaktiviran sušenjem ili modificiran s kiselinom ili lužinom. Moguće je pripraviti višeslojne stupce različitih sorbensa ili povezati niz od nekoliko kolona s različitim sorbensima.[60,67,83,123,124] Izborom prikladnih eluensa može se primjenom odgovarajućeg sorbensa ekstrakte istovremeno pročistiti i frakcionirati kako bi se ekstrahirani spojevi za analizu odvojili u više frakcija koje sadrže jednu ili više klasa spojeva.[50,83,125]

Nedostatak pročišćavanja ekstrakata propuštanjem kroz stupce sorbensa često je utrošak velikog volumena organskog otapala, što se u potpunosti izbjegava primjenom SPME ili HS-SPME kao što je opisano u poglavlju **§ 2.4.1.2**. Primjenom HS-SPME smanjuje se,

međutim, osjetljivost analize nehlapljivih i slabo hlapljivih analita. Kako bi uklonili taj nedostatak, Basheer i suradnici[108] su za pročišćavanje ekstrakta sedimenta razradili postupak mikroekstrakcije tekućom fazom (organskim otapalima) (engl. *Miniaturised Liquid-Liquid Extraction* ili *Liquid-Phase Microextraction*; LPME) uz primjenu polipropilenske membrane u obliku poroznog šupljeg vlakna u kojemu se zadržava mikroekstrakt i koncentriraju OC analiti od interesa. Vlakno je bilo ispunjeno toluenom te je uronjeno u vodenu fazu pripravljenu mikrovalnom ekstrakcijom OC pesticida i PCB-a iz sedimenta vodom. Prijelaz OC spojeva iz vodene u organsku fazu pospješen je magnetskim miješanjem.

Poseban problem, posebice pri plinskokromatografskoj analizi OC zagađivala ekstrahiranih iz sedimenata, prisutnost je elementarnog sumpora čije je vrijeme zadržavanja u kromatografskoj koloni podjednako vremenu zadržavanja OC pesticida i PCB-a. Osim toga, elementarni sumpor može ometati rad spektrometra masa kao plinskokromatografskog detektora koji se danas sve češće koristi u analizi OC pesticida i PCB-a. Postoji više načina uklanjanja sumpora iz ekstrakta, primjerice dodatkom tetrabutilamonijeva sulfita, žive ili bakra.[126–128] Za uklanjanje sumpora često se upotrebljava i gel-propusna kromatografija (engl. *Gel Permeation Chromatography*; GPC) kojom se spojevi međusobno odvajaju na temelju različitih molekulskih masa odnosno različitih veličina molekula.[125] Mechlińska i suradnici[129] su u preglednom radu opisali i usporedili metode za uklanjanje sumpora iz ekstrakta prije plinkokromatografske analize PCB-a, poliaromatskih ugljikovodika i polibromiranih difenil-etera ekstrahiranih iz različitih sedimenata.[129]

2.4.4. Kvalitativna i kvantitativna analiza organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila

Za odvajanje složenih smjesa slabo, ali dovoljno hlapljivih OC spojeva i njihovo kvantitativno određivanje najprimjerenija je i najviše korištena plinska kromatografija (engl. *Gas Chromatography;* GC) na kapilarnim kolonama. Pri tom se za detekciju analita često upotrebljava detektor zahvata elektrona (engl. *Electron Capture Detector*; ECD), koji je osjetljiv i selektivan za organohalogene spojeve, ne razara uzorak, prihvatljive je cijene i jednostavan za primjenu i održavanje. Osjetljivost odziva ECD-a za organoklorove spojeve raste s brojem klorovih atoma u molekuli, a dobivene kromatograme je relativno jednostavno

interpretirati. Iz tih je razloga ECD i danas najčešće primjenjivani detektor u analizi OC pesticida i PCB-a ekstrahiranih iz tla i sedimenata[61,65,98,103] ili iz zraka.[41,83,116] Glavni nedostatak ECD-a je što nije specifičan za pojedini spoj već je njegov odziv podjednak za sve spojeve s istim brojem klorovih atoma u molekuli, a identifikacija spojeva temelji se isključivo na usporedbi vremena zadržavanja ekstrahiranih analita s vremenima zadržavanja standarda. ECD ne omogućava nedvojbenu identifikaciju analita, a zbog mogućeg koeluiranja analita i interferirajućih spojeva rezultati analize mogu biti pogrešni. Stoga je pri detekciji spojeva ECD-om nužno postići visoko razlučivanje analiziranih spojeva na kromatografskoj koloni i djelotvorno pročistiti ekstrakte kako bi se uklonili svi interferirajući spojevi iz matrice uzorka. Radi što sigurnije identifikacije spojeva detektiranih ECD-om u ekstraktima tala/sedimenata i lebdećih čestica u zraku, uzorci se često paralelno analiziraju na dvije kolone različite polarnosti. Uz kolonu sa slabo polarnom nepokretnom fazom (najčešće 5 % fenil- 95 % dimetil-polisiloksan),[4,48,50,51,56,58,64,76,92,103] često se za potvrdu rezultata koristi i druga polarnija kolona s koje se analiti ispiru drugačijim redoslijedom.[98,105]

U novije se vrijeme za analizu postojanih organskih zagađivala u ekstraktima različitih uzoraka kao plinskokromatografski detektor sve više koriste različiti tipovi spektrometara masa, koji omogućavaju veću selektivnost, osjetljivost i preciznost analize te nedvojbenu identifikaciju analiziranih spojeva.[51,53,58,66,76,77,93,108,110] Početni korak u analizi spektrometrijom masa je nastajanje iona u plinskoj fazi. Najčešća tehnika ionizacije je ionizacija elektronima (engl. *Electron Impact*; EI) kojom često nastaju i molekulski ion i ioni karakterističnih fragmenata što omogućuje određivanje relativne molekulske mase i strukture molekule. Velika prednost ove tehnike su vrlo ponovljivi spektri masa što olakšava identifikaciju nepoznatih spojeva usporedbom njihovih spektara masa sa spektrima pohranjenim u knjižnici spektara. U nekim slučajevima se primjenom EI zbog jake fragmentacije molekule ne postiže dovoljna osjetljivost detekcije sastojaka sadržanih u uzorcima okoliša u vrlo niskim koncentracijama. Tada se primjenjuju blaže tehnike ionizacije kao što je kemijska ionizacija (CI) kod koje je fragmentacija molekule manja i može se kontrolirati izborom plina reagensa i koja, ovisno o vrsti nastalih iona, može biti pozitivna (PCI) ili negativna (NCI). Za analizu izomera pogodnija je CI nego EI, jer različiti izomeri mogu imati različite spektre masa ovisno o reakciji s plinom reagensom.[130]

Nakon ionizacije nastali ioni moraju se međusobno odijeliti na temelju omjera njihovih masa i naboja (*m/z*). Za analizu POPs-ova u ekstraktima različitih uzoraka okoliša

često se upotrebljava kvadrupolni analizator masa (engl. *Quadrupole*) zbog prihvatljive cijene i troškova održavanja te relativno jednostavnog rukovanja. Njegov osnovni nedostatak je slabo razlučivanje što pri analizi uzoraka iz okoliša može rezultirati lažno pozitivnim rezultatima zbog homolognih spojeva sadržanih u matrici uzorka. Da bi se povećala selektivnost i osjetljivost detekcije povećanjem omjera signala analita i šuma osnovne linije (*S*/*N*) razvijeni su tandemni spektrometri masa s tri povezana kvadrupola (QqQ). Osjetljivost detekcije može se povećati primjenom ionske stupice (engl. *Ion-Trap*; IT) te analizatora masa koji mjeri vrijeme leta (engl. *Time-of-Flight*; TOF). Santos i Galceran[130] su u preglednom radu opisali različite sustave GC-MS i GC-MS/MS koji se primjenjuju za analizu organskih zagađivala, među kojima i OC spojeva, u uzorcima iz okoliša, pri čemu su posebnu pažnju posvetili karakteristikama i mogućnostima primjene različitih tipova analizatora masa.

Napredne tehnike spektrometrije masa obuhvaćaju i dvije hibridne vrste: kombinaciju kvadrupola s analizatorom koji mjeri vrijeme leta (QqTOF) i kombinaciju kvadrupola s linearnom ionskom stupicom (QqQ_{LIT}). Ovim se sustavima može skenirati sve ione-produkte uz poboljšanu osjetljivost detekcije i poboljšano razlučivanje. Njihova primjena za identifikaciju i karakterizaciju spojeva potencijalno je vrlo korisna, ali zbog visoke cijene navedene tehnike još nisu u široj uporabi. Osim toga razvijene su dvije nove tehnologije u analizi spektrometrijom masa: Fourier-transformirana spektrometrija masa ionsko ciklotronske rezonancije (engl. *Fourier-transform ion-cyclotron resonance*; FT-ICR) i *Orbitrap*. Kao jedini nedostatak tih tehnika može se navesti duže trajanje mjerenja što je nužno za postizanje visoke rezolucije.[131]

U mnogim se istraživanjima raspodjele postojanih OC zagađivala u okolišu detekcija spektrometrijom masa koristi za provjeru i potvrdu rezultata analize dobivenih sustavom GC-ECD kao i za nedvojbenu identifikaciju OC pesticida i PCB-a.[63,96,112,132]

Bianco i suradnici[105] usporedili su rezultate analize specifičnih kongenera PCB-a u uzorcima tla skupljenim na tri mjesta na jugu Italije, postignute primjenom dviju analitičih metoda: a) paralelnom analizom spojeva ekstrahiranih iz tla na dvije različito polarne kolone uz detekciju ECD-om i b) vezanim sustavom plinske kromatografije i spektrometrije masa visokog razlučivanja (GC-HRMS). Uz detekciju ECD-om uzorci su analizirani na koloni sa slabo polarnom nepokretnom fazom (5 % fenil- 95 % dimetil-polisiloksan) i na koloni sa srednje polarnom fazom (50 % fenil- 50 % dimetil-polisiloksan). Za tu je analizu uzorak morao biti podijeljen u dvije frakcije kako bi se izbjeglo koeluiranje ne-*ortho*-supstituiranih i

ortho-supstituiranih PCB-a. Ne-*ortho*-supstituirani PCB-i polarniji su od *ortho*-supstituiranih PCB-a s istim brojem klorovih atoma, pa bi mogli koeluirati s *ortho*-supstituiranim PCB-ima s većim brojem klorovih atoma u molekuli. Analiza PCB-a u ekstraktima tla sustavom GC-HRMS provedena je uz ionizaciju elektronima i istovremeno praćenje više iona (engl. *Multiple Ion Monitoring*; MIM). U skladu s očekivanjima granice detekcije PCB-kongenera postignute sustavom GC-HRMS (0,001 ng g^{-1} do 0,01 ng g^{-1}) bile su za cijeli red veličine niže od granica detekcije postignutih sustavom GC-ECD (0,01 ng g^{-1} do 0,04 ng g^{-1}). Granice određivanja PCB-kongenera primjenom GC-HRMS-a bile su od 0,01 ng g^{-1} do 0,05 ng g^{-1}, a primjenom GC-ECD-a od 0,6 ng g^{-1} do 1,6 ng g^{-1}. U svim analiziranim uzorcima tla je sustavom GC-HRMS detektirano više kongenera PCB-a te su određeni i viši maseni udjeli ukupnih PCB-a nego analizom uzoraka uz detekciju ECD-om. Postignuti rezultati u skladu su s visokom osjetljivošću i selektivnošću primijenjenog sustava GC-HRMS.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Spojevi analizirani u ovom radu

Tablica 3.1. Kratice i kemijska imena prema IUPAC-u OC pesticida i kongenera PCB-a analiziranih u ovom radu

KRATICA	KEMIJSKO IME PREMA IUPAC-u
HCB	heksaklorbenzen
α-HCH	1α, 2α, 3β, 4α,5β,6β-heksaklorcikloheksan
β-HCH	1α, 2β, 3α, 4β,5α,6β-heksaklorcikloheksan
γ-HCH	1α,2α,3β,4α,5α,6β-heksaklorcikloheksan
p,p'-DDE	1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)eten
p,p'-DDD	1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)etan
p,p'-DDT	1,1,1-triklor-2,2-di(4-klorfenil)etan
o,p'-DDT	1,1,1-triklor-2-(2-klorfenil)-2-(4-klorfenil)-etan
Aldrin	(1*R*,4*S*,4a*S*,5*S*,8*R*,8a*R*)-1,2,3,4,10,10-heksaklor-1,4,4a,5,8,8a-heksahidro-1,4:5,8- dimetanonaftalen
Dieldrin	(1*R*,4*S*,4a*S*,5*R*,6*R*,7*S*,8*S*,8a*R*)-1,2,3,4,10,10-heksaklor-1,4,4a,5,6,7,8,8a-oktahidro-6,7-epoksi-1,4:5,8-dimetanonaftalen
Endrin	(1*R*,4*S*,4a*S*,5*S*,6*S*,7*R*,8*R*,8a*R*)-1,2,3,4,10,10-heksaklor-1,4,4a,5,6,7,8,8a-oktahidro-6,7-epoksi-1,4:5,8- dimetanonaftalen
Izodrin	(1*R*,4*S*,5*R*,8*S*)-1,2,3,4,10,10-heksaklor-1,4,4a,5,8,8a-heksahidro-1,4:5,8-dimetanonaftalen
Heptaklor	1,4,5,6,7,8,8-heptaklor-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoinden
Heptaklor epoksid	2,3-epoksi-1,4,5,6,7,8,8-heptaklor-2,3,3a,4,7,7a-heksahidro-4,7-endometanoindan
α-Endosulfan	(5a*R*,6*S*,9*R*,9a*S*)-6,7,8,9,10,10-heksaklor-1,5,5a,6,9,9a-heksahidro-6,9-metan-2,4,3-benzodioksatiepin 3-oksid
PCB-28	2,4,4'-triklorbifenil
PCB-52	2,2',5,5'-tetraklorbifenil
PCB-60	2,3,4,4'-tetraklorbifenil
PCB-74	2,4,4',5-tetraklorbifenil
PCB-77	3,3',4,4'-tetraklorbifenil
PCB-101	2,2',4,5,5'-pentaklorbifenil
PCB-105	2,3,3',4,4'-pentaklorbifenil
PCB-114	2,3,4,4',5-pentaklorbifenil
PCB-118	2, 3',4,4',5 -pentaklorbifenil
PCB-123	2',3,4,4',5-pentaklorbifenil
PCB-126	3,3',4,4',5-pentaklorbifenil
PCB-138	2,2',3,4,4',5'-heksaklorbifenil
PCB-153	2,2',4,4',5,5'-heksaklorbifenil
PCB-156	2,3,3',4, 4',5 -heksaklorbifenil
PCB-157	2,3,3',4,4',5'-heksaklorbifenil
PCB-167	2,3',4,4',5,5'-heksaklorbifenil
PCB-169	3,3',4,4',5,5'-heksaklorbifenil
PCB-170	2,2',3,3',4,4',5-heptaklorbifenil
PCB-180	2,2',3,4,4',5,5'-heptaklorbifenil
PCB-189	2,3,3',4,4',5',5-heptaklorbifenil

3.2. Kemikalije

- standardi organoklorovih pesticida (čistoća spojeva: HCB 99,6 %, α-HCH 99,7 %, β-HCH 98,1 %, γ-HCH 99,8 %, *p,p'*-DDE 99,5 %, *p,p'*-DDD 99,2 %, *o,p'*-DDT 99,8 %, izodrin 94,4 %, endrin 99,1 %, heptaklorepoksid 99,9 %, α-endosulfan 99,8 % (PESTANAL Riedel-de Haën, Seelze, Njemačka), *p,p'*-DDT 99,7 %, aldrin 98,5 %, dieldrin 99,9 % (Annopol, Warsaw, Poland), heptaklor 99 % (Cerilliant, Sigma-Aldrich, TK, SAD)
- standardi pojedinačnih kongenera PCB-a (čistoća spojeva: PCB-28 99,9 %, PCB-60 99 %, PCB-77 99,7 %, PCB-105 98,9 %, PCB-114 99,8 %, PCB-118 99,8 %, PCB-123 99,84 %, PCB-126 99,1 %, PCB-138 99,6 %, PCB-153 99,9 %, PCB-156 99,2 %, PCB-157 99,5 %, PCB-167 99,2 %, PCB-170 99,7 %, PCB-189 99,4 % (svi LGC Promochem, Wesel, Njemačka), PCB-52 99,8 %, PCB-180 99 % (svi Riedel-de Haën, Seelze, Njemačka), PCB-74 97 %, PCB-101 98,3 %, PCB-169 99,7 % (svi ULTRA Scientific, North Kingstown, RI, SAD)
- *n*-heksan za plinsku kromatografiju, „Merck KGaA“, Darmstadt, Njemačka
- aceton za plinsku kromatografiju, „Merck KGaA“, Darmstadt, Njemačka
- sumporna kiselina, 95 % do 97 %, *p.a.*, „Merck KGaA“, Darmstadt, Njemačka
- stupci Florisil Bakerbond SPE (1000 mg, 6 mL), J. T. Baker, Avantor Performance Materials, Derventer, Nizozemska
- stupci Resprep SPE Florisil (2 g, 15 mL), Restek, Bellefonte, PA, SAD
- elementarna živa, Suprapur, Merck, Darmstadt, Njemačka
- elementarni bakar (Kupfer fein gepulvert)
- *ortho*-fosforna kiselina, 85 %, *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska
- natrijev karbonat, bezvodni, Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan
- D-(+)-glukoza, bezvodna, *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska
- dušik (99,9995 %), helij (99,9999 %), kisik (99,999 %) i zrak (99,999 %), SOL SPA, Monza, Italija
- filtri od kvarcnih mikrovlakana „Pallflex Tissuequartz 2500QAT-UP“, Pall Life Science, Port Washington, NY, SAD

3.3. Potvrđeni referencijski uzorci tla i sedimenta

- BCR – 536, potvrđeni referencijski uzorak sedimenta s potvrđenim masenim udjelima PCB-a, European Commision – Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgija
- CRM846-50G, potvrđeni referencijski uzorak tla s potvrđenim masenih udjelima OC pesticida, Sigma-Aldrich RTC, Inc., TK, SAD
- CRM847-50G, potvrđeni referencijski uzorak tla s potvrđenim masenih udjelima OC pesticida, Sigma-Aldrich RTC, Inc., TK, SAD

3.4. Instrumenti i pribor

- plinski kromatograf Varian 3380 s injektorom za djelomično unošenje uzorka i detektorom zahvata elektrona (^{63}Ni)
- plinski kromatograf Varian CP-3800 s injektorom za djelomično unošenje uzorka i detektorom zahvata elektrona (^{63}Ni)
- plinski kromatograf Varian CP-3800 vezan sa spektrometrom masa Varian Saturn 2200 GC/MS/MS,
  svi proizvod tvrtke Varian, Walnut Creek, CA, SAD
- uređaj za mikrovalnu ekstrakciju „MarsX“, CEM Corporation, Matthews, NC, SAD
- teflonske PFA-posude za ekstrakciju, GreenChem Plus, CEM Corporation, Matthews, NC, SAD
- ultrazvučne kupelji: Branson, SAD i „SONOREX Digital 10 P“, Bandelin, Berlin, Njemačka
- uparivač za uparavanje u struji dušika, N-evap, The Meyer, Washington, SAD
- analizator ukupnog organskog ugljika TOC-V CPH s modulom za čvrste uzorke SSM-5000A, Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Njemačka
- anlitička vaga Mettler Toledo PN1201, Greifensee/Zürich, Švicarska
- tehnička vaga Mettler PN 1210, Schwerzenbach, Švicarska
- mikrovaga Mettler Toledo MX 5, Greifensee/Zürich, Švicarska
- rezač za filtre promjera 90 mm
- digitalni pH-metar SevenMulti s kombiniranom elektrodom InLab 413, Mettler Toledo, Schwerzenbach, Švicarska

- mikroštrcaljke 701 N volumena 10 μL i 810 volumena 100 μL, Hamilton, Reno, NV, SAD
- mikroštrcaljka 1,0 mL, SGE Analytical Science, Victoria, Australija
- mlinac za zemlju „Culatti“, Kleinfeld, Gehrden, Njemačka
- uređaj za potresanje i miješanje „Vortex V-1 plus“, BIOSAN, Riga, Latvija
- PP štrcaljke 2 mL, BD DISCARDIT 300928 BX10, King Scientific, West Yorkshire, Engleska
- PTFE-filtri, veličina pora 0,2 μm, Acrodisc CR13, Waters Associates, Milford, MA, SAD
- keramičke lađice s keramičkom vunom za uzorke za SSM jedinicu, Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Njemačka

3.4.1. Radni uvjeti plinskokromatografskih analiza

Plinski kromatograf "Varian 3380"

Kolona Rtx-5: kapilarna kolona od taljenog silicijeva dioksida duljine 60 m, unutarnjeg promjera 0,25 mm, nepokretna faza (5 % fenil- 95 % dimetil-polisiloksan) debljine filma 0,25 μm, Restek, Bellefonte, PA, SAD

- temperaturni program kolone: programirano zagrijavanje od početnih 90 °C (sa zadržavanjem 1 min na 90 °C) do 180 °C brzinom 30 °C min^{-1} (zadržavanje 1 min na 180 °C), zatim brzinom od 2 °C min^{-1} do 240 °C (zadržavanje 20 min na 240 °C), te dalje brzinom od 5 °C min^{-1} do 260 °C (zadržavanje temperature 15 min)

Protok plina nosioca (He): 1,2 mL min^{-1}

Protok *make-up* plina (N_2): 30 mL min^{-1}

Temperatura detektora: 300 °C

Temperatura injektora: 270 °C

Volumen injektiranog uzorka: 2 μL

Plinski kromatograf "Varian CP-3800"

1) **Kolona DB-17MS**: kapilarna kolona od taljenog silicijeva dioksida duljine 60 m, unutarnjeg promjera 0,25 mm, nepokretna faza (50 % fenil- 50 % dimetil-polisiloksan) debljine filma 0,25 μm, J&W Scientific, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, SAD

- temperaturni program kolone: programirano zagrijavanje od početnih 90 °C (sa zadržavanjem 1 min na 90 °C) do 180 °C brzinom 30 °C min^{-1} (zadržavanje 1 min na 180 °C), zatim brzinom od 2 °C min^{-1} do 240 °C (zadržavanje 21 min na 240 °C), te dalje brzinom od 5 °C min^{-1} do 280 °C (zadržavanje temperature 11 min)

2) **Kolona Rtx-CLPesticides**: kapilarna kolona duljine 60 m, unutarnjeg promjera 0,25 mm, nepokretna faza nepoznatog sastava debljine filma 0,25 μm, Restek, Bellefonte, PA, SAD

- temperaturni program kolone: programirano zagrijavanje od početnih 90 °C (sa zadržavanjem 1 min na 90 °C) do 180 °C brzinom 30 °C min^{-1} (zadržavanje 1 min na 180 °C), zatim porast temperature brzinom od 2 °C min^{-1} do 240 °C (zadržavanje 10 min na 240 °C), te dalje brzinom od 5 °C min^{-1} do 280 °C (zadržavanje temperature 3 min)

Protok plina nosioca (He): 1,0 mL min^{-1}
Protok *make-up* plina (N_2): 30 mL min^{-1}
Temperatura detektora: 300 °C
Temperatura injektora: 250 °C
Volumen injektiranog uzorka: 2 μL

Plinski kromatograf "Varian CP-3800" vezan sa spektrometrom masa "Varian Saturn 2200"

Kolona HP-5MS: kapilarna kolona od taljenog silicijeva dioksida duljine 30 m, unutarnjeg promjera 0,25 mm, nepokretna faza (5 % fenil- 95 % dimetil-polisiloksan) debljine filma 0,25 μm, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, SAD

- temperaturni program kolone: programirano zagrijavanje kolone od početnih 60 °C (sa zadržavanjem 1 min na 60 °C) do 200 °C brzinom od 20 °C min^{-1} (zadržavanje 1 min na 200 °C), zatim brzinom od 2 °C min^{-1} do 240 °C (zadržavanje 1 min na 240 °C) te dalje brzinom od 20 °C min^{-1} do 280 °C (zadržavanje temperature 5 min)

- temperaturni program injektora: programirano zagrijavanje od 100 °C (sa zadržavanjem 0,5 min na 100 °C) brzinom od 200 °C min^{-1} do 300 °C (zadržavanje temperature 3 min)

Protok plina nosioca (He): 1 mL min^{-1}
Temperatura međuspoja plinskog kromatografa i spektrometra masa: 250 °C
Temperatura detektora: 200 °C
Volumen injektiranog uzorka: 1 μL

Molekule su ionizirane strujom elektrona (10 μA), energije 70 eV. Spektri masa organoklorovih pesticida i kongenera PCB-a bilježeni su u rasponu *m/z* od 45 do 450 brzinom od 1 snimka u sekundi.

3.5. Uzorkovanje tla, jezerskog sedimenta i lebdećih čestica u zraku

3.5.1. Uzorci tla

Za optimiranje analitičkog postupka za određivanje OC pesticida i PCB-a u tlu, te primjenu optimirane metode skupljena su površinska tla na različitim lokacijama u Hrvatskoj:

- zagrebačko šumsko tlo Cmrok do dubine od 20 cm skupljeno u listopadu 2005. godine
- poljoprivredno tlo Rudani, crljenica (općina Žminj, Istra) do dubine od 20 cm skupljeno u prosincu 2005. godine
- poljoprivredno tlo Sapci (općina Garčin, Brodsko-posavska županija) do dubine od 30 cm skupljeno u svibnju 2010. godine
- uzorci površinskog sloja tla do dubine od 30 cm skupljeni u okviru projekta *"Monitoring organskih i anorganskih onečišćenja u okolišu NP Plitvička jezera"* na četiri lokacije na području NP Plitvička jezera u travnju, srpnju i studenom 2011. godine te u svibnju 2012. godine: lokaciji u zoni naselja (Mukinje), lokaciji u zoni najstrože zaštite (Plitvički Ljeskovac), lokaciji u zoni aktivne zaštite staništa – zaštita travnjaka, revitalizacija (Homoljac) i lokaciji u zoni aktivne zaštite šumskih ekoloških sustava (Kuselj). Lokacije uzorkovanja prikazane su na **Slici 3.1**. Istovremeno su

skupljeni i uzorci površinskog livadnog tla na dvije lokacije na području lovišta Šumbar smještenog (Šumbar 1 i Šumbar 2) oko 10 km sjeveroistočno od Karlovca.

Svi uzorci tla iz područja NP Plitvička jezera, lovišta Šumbar te tlo Sapci skupljeni su kao kompozitni uzorci, pripravljeni miješanjem pet poduzoraka uzetih na uglovima i u sredini kvadrata površine oko 1 m^2. Uzorci su do analize čuvani u vrećama od polietilena, u mraku na -18 °C. Iz uzoraka su prije analize ručno uklonjeni kamenčići i ostaci bilja.



Slika 3.1. Lokacije uzorkovanja površinskog tla na području NP Plitvička jezera skupljenog u okviru projekta *"Monitoring organskih i anorganskih onečišćenja u okolišu NP Plitvička jezera"*

- uzorci površinskog sloja tla do dubine od 15 cm skupljeni tijekom lipnja i srpnja 2013. godine na 16 lokacija na području grada Varaždina koji su osušeni na zraku. Na **Slici 3.2** prikazan je raspored odabranih lokacija, a način uzorkovanja i detaljan položaj svih lokacija opisani su u izvještaju projekta *"Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice"* iz 2013. godine.[133]



Slika 3.2. Lokacije uzorkovanja površinskog tla na području grada Varaždina (izvještaj projekta *"Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice"*)[133]

3.5.2. Uzorci jezerskog sedimenta

Uzorci jezerskog sedimenta također su skupljeni u okviru projekta *"Monitoring organskih i anorganskih onečišćenja u okolišu NP Plitvička jezera"* u lipnju 2012. godine na području NP Plitvička jezera u Prošćanskom jezeru te jezerima Kozjak i Kaluđerovac, a u srpnju 2012. godine na području lovišta Šumbar. Uzorkovanje u NP Plitvička jezera provedeno je autonomnim ronjenjem uz primjenu ručnih korera promjera 5 cm i duljine 25 cm. U svakom je jezeru skupljeno po devet uzoraka i to tako da je sediment uzorkovan po tri puta na svakom od uglova prethodno označenog istostraničnog trokuta duljine stranice od oko 5 m. Uzorci jezerskog sedimenta iz Velikog jezera na lovištu Šumbar skupljeni su također uz primjenu ručnih korera, ali neposredno uz obalu na dubini od oko 0,5 m. Skupljeno je ukupno devet uzoraka i to po tri uzorka na tri mjesta međusobno udaljena oko 1 m. Dubina na kojoj su skupljeni uzorci sedimenta te temperatura jezerske vode na površini i na dnu prikazani su u

Tablici 3.2. Svi uzorci sedimenta su nakon uzorkovanja zamrznuti i čuvani do analize na -18 °C. Prije ekstrakcije, smrznuti su sedimenti izvađeni iz korera i rezani nožem na segmente po dubini: (0 do 5) cm, (5 do 10) cm i > 10 cm. Isti segmenti uzoraka skupljenih na istoj lokaciji pomiješani su u porculanskom tarioniku. Uzorci su zbog velikog udjela vlage prije ekstrakcije sušeni na zraku 24 h i dodatno homogenizirani miješanjem.

Tablica 3.2. Uzorci jezerskog sedimenta skupljeni na području NP Plitvička jezera i lovišta Šumbar

Lokacija	Dubina / m	Temperatura vode / °C	
		Površina	Dno
Plitvička jezera			
Prošćansko jezero	36	17,5	5
Kozjak	42	22	3
Kaluđerovac	13	21	16
Šumbar			
Veliko jezero[a]	0,5	28	

[a] sediment uzorkovan neposredno uz obalu

3.5.3. Uzorci lebdećih čestica

Uzorci lebdećih čestica uzorkovani su na mjernoj postaji u sjevernom dijelu Zagreba (Ksaverska cesta) svakodnevno od 1. siječnja do 19. ožujka 2010. godine i od 31. svibnja do 15. kolovoza 2010. godine. Sakupljanje je provedeno uporabom uređaja vlastite proizvodnje u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada. Uređaj se sastoji od ulaznog dijela, crpke, mjerača protoka zraka i ventila za podešavanje protoka zraka. Ulazni dio konstruiran je tako da omogućuje sakupljanje određene frakcije lebdećih čestica na filtru, dok se lebdeće čestice većeg aerodinamičnog promjera od sakupljane frakcije inercijalno izdvajaju iz struje zraka i zaustavljaju na impakcijskoj površini. Protokom zraka, promjerom i brojem mlaznica impaktora određen je aerodinamički promjer lebdećih čestica koje će strujom zraka proći kraj impakcijske površine i sakupljati se na filtru. Ispravnost i točnost uređaja za uzorkovanje provjerena je usporedbom s referentnim uređajima.[134]

Frakcije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ sakupljane su približno 24 sata prosisavanjem oko 100 m^3 zraka kroz filtre od kvarcnih mikrovlakana promjera 90 mm. Filtri su vagani neposredno prije i nakon uzorkovanja kako bi se utvrdila masa sakupljenih čestica. Nakon uzorkovanja filtri su umotani u aluminijsku foliju i čuvani na -18 °C do analize.

U **Tablici 3.3** prikazani su podaci o razdoblju uzorkovanja te meteorološki podaci izračunati iz dnevnih podataka Državnog hidrometeorološkog zavoda kao prosječni podaci za razdoblje uzorkovanja. Volumeni zraka prosisani kroz filtre preračunati su na standardne uvjete prema jednadžbi:

$$pV / T = p_0V_0 / T_0$$

V – volumen zraka prosisan kroz filtre pri tlaku p i temperaturi T

V_0 – volumen zraka prosisan kroz filtre pri tlaku p_0 = 101,325 hPa i temperaturi T_0 = 273,15 K

Tablica 3.3. Srednje vrijednosti temperature (t) i tlaka (p) u razdoblju uzorkovanja lebdećih čestica u Zagrebu 2010. godine, volumeni zraka prosisani kroz filtre preračunati na standardne uvjete i masene koncentracije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ u pojedinim uzorcima

Uzorak	Razdoblje uzorkovanja	t / °C	p / hPa	V (0 °C, 1 atm) / m^3	γ ($PM_{2,5}$) / μg m^{-3}
1	1.1. do 8.1.	0,8	993,0	1369,4	41,7
2	9. do 15.1.	1,0	998,2	1398,4	50,9
3	16.1. do 22.1.	- 0,1	1007,7	1445,3	51,3
4	23.1. do 29.1.	- 4,3	1006,7	1412,4	72,0
5	30.1. do 5.2.	0,8	996,2	1384,3	48,7
6	6.2. do 12.2.	- 1,5	992,1	1385,6	56,4
7	13.2. do 19.2.	1,3	990,7	1367,3	71,5
8	20.2. do 26.2.	5,9	988,2	1338,9	28,5
9	27.2. do 5.3.	6,0	998,0	1378,4	19,1
10	6.3. do 12.3.	- 0,6	1003,3	1382,1	32,0
11	13.3. do 19.3.	6,5	1007,6	1362,2	26,3
12	31.5. do 6.6.	16,1	997,2	1315,6	9,44
13	7.6. do 13.6.	25,6	996,1	1276,6	13,9
14	14.6. do 20.6.	20,1	995,1	1296,9	9,41
15	21.6. do 27.6.	19,5	998,9	1299,4	10,1
16	28.6. do 4.7.	25,4	1001,2	1275,1	21,5
17	5.7. do 11.7.	23,2	1004,2	1293,4	15,2
18	12.7. do 18.7.	27,3	999,1	1266,0	19,9
19	19.7. do 25.7.	23,7	998,3	1282,9	12,8
20	26.7. do 1.8.	20,1	999,0	1300,1	8,73
21	2.8. do 8.8.	20,9	997,0	1286,0	10,6
22	9.8. do 15.8.	22,8	1000,3	1284,8	15,56

3.6. Priprava standardnih otopina za analizu organoklorovih zagađivala u tlu, jezerskom sedimentu i lebdećim česticama u zraku

Izvorne standardne otopine pojedinačnih OC pesticida i kongenera PCB-a pripravljene su otapanjem točno odvaganih masa spojeva u *n*-heksanu. Standardne smjese OC pesticida i kongenera PCB-a u *n*-heksanu ili acetonu pripravljene su iz izvornih otopina pojedinačnih spojeva. Prema potrebama analize standardne su smjese OC pesticida i PCB-a razrjeđivane *n*-heksanom ili acetonom do odgovarajuće koncentracije.

U **Tablici 3.4** prikazane su masene koncentracije OC spojeva u acetonskim standardnim otopinama koje su dodavane u uzorke tla radi određivanja analitičkog povrata spojeva iz tla mikrovalnom ili ultrazvučnom ekstrakcijom, kao i u standardima za plinskokromatografsku analizu pripravljenim u *n*-heksanu ili ekstraktu određenog tla. Standardne otopine u ekstraktima nekoliko tala pripravljene su da bi se istražio utjecaj matrice uzorka na selektivnost i osjetljivost odziva plinskokromatografskog detektora.

Standardne otopine OC pesticida i PCB-a pripravljene su u ekstraktima pet različitih tala u koja nisu dodani OC spojevi (slijepi uzorci). Tla su ekstrahirana postupcima mikrovalne i ultrazvučne ekstrakcije opisanim u **§ 3.7.3** i **§ 3.7.4**. Od svakog je tla ekstrahirano po 20 uzoraka kako bi se spajanjem pojedinačnih pročišćenih ekstrakata prikupio dovoljan volumen za pripravu niza kalibracijskih otopina rastuće koncentracije OC spojeva. Kalibracijske otopine pripravljene su dodatkom *n*-heksanske otopine OC spojeva ekstraktu tla.

Tablica 3.4. Masene koncentracije i rasponi masenih koncentracija OC pesticida i PCB-a u standardnim otopinama korištenim kod analize uzoraka tla/sedimenta

Spoj	γ / ng mL^{-1}					
	C 1	**C 2**	**ST-C**	**D 1**	**D 2**	**ST-D**
HCB	13,3	205	0,41do 153	24,6	491	0,82 do 246
α-HCH	13,7	211	0,42 do 159	25,4	507	0,85 do 254
β-HCH	41,4	637	1,27 do 478	76,4	1527	2,55 do 764
γ-HCH	15,2	234	0,47 do 176	28,1	562	0,94 do 281
p,p'-DDE	42,2	650	1,30 do 487	77,9	1563	2,60 do 779
p,p'-DDD	41,8	642	1,28 do 482	77,1	1541	2,57 do 771
p,p'-DDT	42,4	652	1,30 do 489	78,2	1563	2,61 do 782
o,p'-DDT	42,3	651	1,30 do 407	39,1	781	1,30 do 391
Aldrin	22,1	339	0,68 do 212	20,4	407	0,68 do 204
Dieldrin	37,1	571	1,14 do 357	34,3	685	1,14 do 343
Endrin	43,5	669	1,34 do 418	41,4	829	1,38 do 414
Izodrin	43,2	664	1,33 do 415	39,9	797	1,33 do 399
Heptaklor	22,7	349	0,70 do 218	20,9	418	0,70 do 209
Heptaklor epoksid	21,7	326	0,65 do 204	19,5	391	0,65 do 195
α-Endosulfan	42,8	658	1,32do 411	38,7	774	1,29 do 387
PCB-28	37,2	572	1,14 do 357	38,4	767	1,23 do 384
PCB-52	41,8	642	1,28 do 401	43,0	860	1,38 do 430
PCB-60	32,0	493	0,99 do 308	36,8	737	1,18 do 368
PCB-74	34,2	526	1,05 do 329	38,4	768	1,23 do 284
PCB-77	49,1	755	1,51 do 472	55,0	1100	1,76 do 550
PCB-101	47,2	726	1,45 do 454	46,1	922	1,48 do 461
PCB-105	31,0	476	0,95 do 298	37,8	755	1,21 do 378
PCB-114	33,7	518	1,04 do 324	37,3	746	1,19 do 373
PCB-118	34,4	529	1,06 do 330	43,0	860	1,38 do 430
PCB-123	32,7	503	1,01 do 314	35,4	708	1,13 do 354
PCB-126	35,1	540	1,08 do 338	39,9	798	1,28 do 399
PCB-138	33,3	512	1,02 do 320	40,4	809	1,29 do 404
PCB-153	31,8	490	0,98 do 306	34,7	694	1,11 do 347
PCB-156	34,7	533	1,07 do 333	36,7	734	1,18 do 367
PCB-157	34,0	523	1,04 do 327	33,3	666	1,07 do 333
PCB-167	33,9	521	1,04 do 326	36,5	730	1,17 do 365
PCB-169	32,6	501	1,00 do 313	39,9	798	1,28 do 399
PCB-170	31,5	484	0,97 do 302	31,9	638	1,02 do 319
PCB-180	33,6	517	1,04 do 323	33,6	672	1,08 do 336
PCB-189	31,2	480	0,96 do 300	36,2	724	1,16 do 362

C 1 i C 2 masene koncentracije standardnih otopina organoklorovih spojeva u acetonu dodavanih u tlo radi određivanja analitičkog povrata mikrovalnom ekstrakcijom

ST-C raspon masenih koncentracija standardnih otopina u *n*-heksanu ili u ekstraktu tla pripravljenom mikrovalnom ekstrakcijom

D 1 i D 2 masene koncentracije standardnih otopina organoklorovih spojeva u acetonu dodavanih u tlo radi određivanja analitičkog povrata ultrazvučnom ekstrakcijom

ST-D raspon masenih koncentracija standardnih otopina u *n*-heksanu ili u ekstraktu tla pripravljenom ultrazvučnom ekstrakcijom

U **Tablici 3.5** prikazane su masene koncentracije pojedinih OC spojeva u standardnim otopinama u *n*-heksanu korištenim za određivanje linearnosti odziva plinskokromatografskog detektora i djelotvornosti ekstrakcije pri analizi uzoraka lebdećih čestica u zraku.

Tablica 3.5. Masene koncentracije OC pesticida i PCB-a u standardnim otopinama pripravljenim za analizu u uzorcima lebdećih čestica u zraku

Spoj	γ / ng mL^{-1}		Spoj	γ / ng mL^{-1}	
	Z	ST-Z		Z	ST-Z
HCB	20,5	0,21 do 4,09	PCB-60	24,6	0,25 do 4,93
α-HCH	21,1	0,21 do 4,23	PCB-74	56,0	0,26 do 5,21
β-HCH	63,7	0,64 do 12,73	PCB-77	26,1	0,26 do 5,23
γ-HCH	23,4	0,23 do 4,69	PCB-123	25,1	0,25 do 5,03
p,p'-DDE	58,0	0,58 do 11,61	PCB-118	26,4	0,26 do 5,29
p,p'-DDD	66,9	0,67 do 13,38	PCB-114	25,9	0,26 do 5,18
p,p'-DDT	65,2	0,65 do 13,03	PCB-105	23,8	0,24 do 4,76
			PCB-126	27,0	0,27 do 5,40
PCB-28	25,6	0,26 do 5,11	PCB-167	26,1	0,26 do 5,21
PCB-52	25,0	0,25 do 5,00	PCB-156	25,8	0,26 do 5,15
PCB-101	25,3	0,25 do 5,07	PCB-157	26,2	0,26 do 5,23
PCB-138	25,6	0,26 do 5,12	PCB-169	25,9	0,26 do 5,18
PCB-153	24,5	0,25 do 4,90	PCB-170	24,2	0,24 do 4,84
PCB-180	25,9	0,26 do 5,17	PCB-189	24,0	0,24 do 4,80

Z masene koncentracije standardnih otopina organoklorovih spojeva dodavane na filtre s lebdećim česticama radi određivanja povrata ultrazvučnom ekstrakcijom
ST-Z raspon masenih koncentracija standardnih otopina u *n*-heksanu

3.7. Analiza tla i jezerskog sedimenta

3.7.1. Određivanje sadržaja organskog ugljika u uzorcima tla i jezerskog sedimenta

Sadržaji ukupnog ugljika (TC), odnosno anorganskog ugljika (IC) određeni su metodom katalitički potpomognute oksidacije izgaranjem uzorka pri 900 °C, odnosno 200 °C. Uzorci su prije analize sušeni do konstantne mase na 100 °C, usitnjeni te prosijani kroz sito veličine pora 1 mm. Za određivanje sadržaja TC odvagano je ~100 mg tla ili sedimenta u keramičkoj lađici te je uzorak prije izgaranja rahlo prekriven keramičkom vunom. Sadržaj TC u uzorku određen je prema baždarnom pravcu D-(+)-glukoze u mjernom području od 5 mg do 20 mg C (r^2 = 0,999). Za određivanje IC odvagano je ~100 mg tla ili sedimenta u keramičkoj lađici te

je uzorak neposredno prije izgaranja zakiseljen dodatkom 0,3 mL razrijeđene *ortho*-fosforne kiseline [$\psi(H_3PO_4, H_2O)$ = 1:2]. Sadržaj IC u uzorku određen je prema baždarnom pravcu natrijeva karbonata u mjernom području od 4,4 mg do 16,5 mg C (r^2 = 1,000). Sadržaj organskog ugljika (SOC) u uzorcima tla i sedimenta izračunat je kao razlika između sadržaja TC i IC.

3.7.2. Određivanje pH tala i jezerskih sedimenata

Pripravljena je suspenzija 5 g pojedinog uzorka tla/sedimenta u 30 mL deionizirane vode. Suspenzija je ostavljena na sobnoj temperaturi 24 sata. Nakon centrifugiranja vodeni je sloj odvojen dekantiranjem i profiltriran kroz filtar veličine pora 45 μm te je izmjeren pH.

3.7.3. Mikrovalna ekstrakcija organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila iz tla i jezerskog sedimenta

U teflonske posude za mikrovalnu ekstrakciju odvagano je 5 g vlažnog tla/sedimenta i dodano 30 mL smjese otapala *n*-heksan:aceton 1:1. Ekstrakcija je provedena u uređaju za mikrovalnu ekstrakciju maksimalne snage 1200 W zagrijavanjem uzoraka kroz 5 min do 80 °C, te održavanjem te temperature 10 min uz umjereno magnetsko miješanje. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu odvojeno je 25 mL ekstrakta u graduirane epruvete i upareno u struji dušika do ~3 mL. Upareni ekstrakt je ostavljen preko noći u frižideru da se organski i vodeni sloj odijele. Kapalicom je vodeni sloj pažljivo odvojen. Organski sloj uparen je do 1 mL i nanesen na stupac florisila koji je prethodno aktiviran propuštanjem 10 mL *n*-heksana. OC spojevi su eluirani sa stupca florisila s 10 mL *n*-heksana. Eluat je za plinskokromatografsku analizu uparen u struji dušika do 1 mL. Ukoliko je bilo potrebno eluat je dodatno pročišćen mućkanjem 30 sekundi s 1 mL koncentrirane sumporne kiseline ili izmućkavanjem s bakrenim prahom i živom radi uklanjanja sumpora.[126]

Maseni udjeli OC spojeva određeni analizom vlažnih uzoraka tla i jezerskog sedimenta preračunati su na masu suhog uzorka. Kako bi se odredio sadržaj vlage odvagano je

2 g vlažnog tla/sedimenta i sušeno pri temperaturi od 110 ° C u sušioniku oko tri sata, tj. do konstantne mase. Sadržaj vlage određen je kao razlika mase vlažnog i suhog tla/sedimenta.

Za određivanje djelotvornosti mikrovalne ekstrakcije OC spojeva iz različitih tala odvagano je 5 g suhog i prosijanog tla u teflonsku kivetu za mikrovalnu ekstrakciju od 100 mL. Tlo je navlaženo s 5 mL acetona te je dodan određeni volumen acetonske standardne otopine smjese OC spojeva (**Tablica 3.4** standardne otopine C 1 i C 2). Nakon otparavanja acetona kroz ~24 h na sobnoj temperaturi, uz povremeno potresanje uzorka, OC spojevi su ekstrahirani iz tla mikrovalnom ekstrakcijom i čišćeni na stupcu florisila.

Mikrovalnom ekstrakcijom tla bez dodatka organoklorovih spojeva pripravljeni su slijepi uzorci koji su obrađeni na jednak način kao i uzorci tla s dodatkom OC pesticida i PCB-a.

3.7.4. Ultrazvučna ekstrakcija organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila iz tla

Za određivanje djelotvornosti ultrazvučne ekstrakcije organoklorovih spojeva iz različitih tala odvagano je 5 g suhog i prosijanog tla u široke epruvete s ubrušenim čepom. Tlo je navlaženo s 5 mL acetona te je dodan određeni volumen acetonske otopine smjese organoklorovih spojeva (**Tablica 3.4** standardne otopine D 1 i D 2). Nakon otparavanja otapala kroz ~24 h na sobnoj temperaturi, uz povremeno potresanje uzorka, OC spojevi su ekstrahirani iz tla u ultrazvučnoj kupelji četiri puta po 3 min te jednom 15 min, svaki put s novih 5,0 mL smjese otapala *n*-heksan:aceton 1:1. Nakon zadnje ekstrakcije uzorak je dodatno ispran s 5,0 mL iste smjese otapala. Spojeni ekstrakti upareni su u struji dušika do 1,0 mL te čišćeni na stupcu florisila prema postupku opisanom u **§ 3.7.3**.

Jednakom obradom iste odvage tla bez dodatka organoklorovih spojeva pripravljeni su slijepi uzorci.

3.8. Analiza lebdećih čestica u zraku

3.8.1. Određivanje masene koncentracije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ u zraku

Masene koncentracije lebdećih čestica u zraku određene su akreditiranim gravimetrijskim metodama sukladno normama.[135,136] Kondicioniranje filtara kao i vaganje provodilo se u uvjetima konstantne temperature (20 ± 1) °C i relativne vlažnosti zraka (50 ± 5) %. Korištena je mikrovaga sa zlatnim kućištem za vaganje filtara koje uklanja utjecaj statičkog elektriciteta. Rezolucija vage je 10^{-6} g. Masa sakupljenih lebdećih čestica određena je iz razlike srednje vrijednosti dviju odvaga filtra s uzorkom i srednje vrijednosti dviju odvaga filtra pripravljenog kao slijepi uzorak. Masena koncentracija lebdećih čestica u zraku određena je dijeljenjem mase lebdećih čestica s volumenom zraka prosisanog kroz filtar.

3.8.2. Ultrazvučna ekstrakcija organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila iz lebdećih čestica u zraku

Filtri s lebdećim česticama na kojima su sorbirani organoklorovi spojevi ekstrahirani su višekratnom ultrazvučnom ekstrakcijom sa smjesom otapala *n*-heksan:aceton 1:1. Jedan uzorak činile su čestice sakupljene tijekom sedam uzastopnih dana na sedam (jedan na dan) ili 14 (dva na dan) filtara od kvarcnih mikrovlakana. Filtri su ekstrahirani zajedno tri puta po 15 min, svaki put s po 60 mL smjese otapala. Nakon zadnje ekstrakcije uzorak je još dodatno ispran s 10 mL otapala. Spojeni ekstrakti upareni su u struji dušika do suha. Suhi ostatak je neposredno prije plinskokromatografske analize otopljen u 1 mL *n*-heksana i pročišćen mućkanjem s 1 mL koncentrirane sumporne kiseline 30 s nakon čega je *n*-heksanski sloj odvojen.

Čisti filtar bez čestica, odnosno slijepi uzorak ekstrahiran je u ultrazvučnoj kupelji tri puta po 15 min s 10 mL smjese otapala *n*-heksan:aceton 1:1 i ispran s 5 mL otapala te obrađen na jednak način kao i uzorci.

Djelotvornost ekstrakcije spojeva iz lebdećih čestica određena je tako da je na sedam filtara od kvarcnih mikrovlakana sa česticama nakapano 100 μL standardne otopine OC

pesticida i PCB-a u *n*-heksanu (**Tablica 3.5** otopina Z). Nakon što je *n*-heksan otparen na zraku, filtri su zajedno ekstrahirani opisanim postupkom ultrazvučne ekstrakcije.

3.9. Plinskokromatografska analiza organoklorovih zagađivala ekstrahiranih iz uzoraka tala, jezerskih sedimenata i lebdećih čestica u zraku $PM_{2,5}$

Heksanski eluat pripravljen pročišćavanjem ekstrakata tla uparen je u struji dušika do 1 mL i analiziran plinskom kromatografijom uz detektor zahvata elektrona na kolonama Rtx-5 i Rtx-CLPesticides te detektor stupicu iona na koloni HP-5MS. Maseni udjeli OC spojeva u uzorcima tala i sedimenata određeni su analizom pročišćenih ekstrakata prema standardima pripravljenim u *n*-heksanu (**Tablica 3.4** ST-C i ST-D).

Heksanski sloj odijeljen nakon čišćenja ekstrakata pripravljenih ultrazvučnom ekstrakcijom organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila iz uzoraka lebdećih čestica u zraku analiziran je plinskom kromatografijom uz detektor zahvata elektrona na kapilarnim kolonama Rtx-5 i DB-17MS prema vanjskim standardima pripravljenim u *n*-heksanu. Rasponi koncentracija organoklorovih spojeva u standardnim otopinama prikazani su u **Tablici 3.5** (standardi ST-Z).

3.10. Statistička obrada rezultata

Rezultati analize OC spojeva u tlu i lebdećim česticama u zraku statistički su obrađeni primjenom programskog paketa STATISTICA 12 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA).

Za usporedbu odziva detektora za određeni spoj pri analizi niza standardnih otopina pripravljenih u *n*-heksanu i u ekstraktu pojedinog tla korištena je ANOVA s interakcijskim terminom. Međusobno su uspoređivani setovi podataka dobiveni analizom niza standardnih otopina pripravljenih u ekstraktima dvaju tala, te podaci dobiveni analizom niza standardnih

otopina pripravljenih u ekstraktu određenog tla i u *n*-heksanu. Dva se seta podataka značajno razlikuju ako je $p < 0,05$.

Za određivanje pripadaju li povrati ekstrakcije, temperature zraka i masene koncentracije pojedinačnih spojeva u lebdećim česticama u zraku normalnoj raspodjeli korištena su tri testa: Kolmogorov-Smirnovov, Lilieforsov i Shapiro-Wilkov test. Raspodjela podataka smatra se normalnom samo ako su to potvrdila sva tri testa.

Prije korelacije masenih koncentracija analita u uzorcima lebdećih čestica u zraku s temperaturom zraka provjereno je da li varijable koje se uspoređuju slijede normalnu raspodjelu. Ukoliko obje varijable slijede normalnu raspodjelu koristi se Pearsonov koeficijent korelacije, dok se u ostalim slučajevima koristi neparametrijska statistika, primjenom Spearmanovog koeficijenta korelacije.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U okviru ovog rada razrađeni su i optimirani postupci za analizu OC pesticida i PCB-a u uzorcima tla/sedimenta (35 spojeva) i lebdećih čestica u zraku (27 spojeva). Iako su razradom i optimiranjem uvjeta mikrovalne i ultrazvučne ekstrakcije bili obuhvaćeni i najtoksičniji ne-*ortho*-supstituirani PCB-kongeneri, PCB-77, PCB-126 i PCB-169, ovi spojevi nisu određivani u skupljenim uzorcima tala i jezerskih sedimenta te uzorcima lebdećih čestica u zraku. Ne-*ortho*-supstituirani PCB-kongeneri sadržani su u uzorcima iz okoliša u puno nižim masenim udjelima ili koncentracijama od drugih PCB-kongenera što uz interferencije sastojaka matrice dodatno otežava njihovu plinskokromatografsku analizu i nedvojbenu identifikaciju. Za njihovu pouzdanu analizu potrebno je ekstrakte s akumuliranim spojevima dodatno obraditi i frakcionirati kako bi se uklonile sve interferencije i postigle vrlo niske granice određivanja. Opisani postupci selektivnog izdvajanja ne-*ortho*-supstituiranih PCB-kongenera dodatnim pročišćavanjem i frakcioniranjem ekstrakta,[126,137,138] nisu primijenjeni u ovome radu, pa su rezultati analize OC spojeva u skupljenim uzorcima tala/sedimenata i lebdećih čestica u zraku prikazani za 17, a ne za 20 kongenera PCB-a.

4.1. Analiza organoklorovih zagađivala u uzorcima tla i jezerskog sedimenta

4.1.1. Linearnost odziva detektora i granice detekcije

Optimirani su uvjeti plinskokromatografske analize 15 OC pesticida i 20 PCB-kongenera na šezdesetmetarskim plinskokromatografskim kolonama Rtx-5 (slabo polarna) i Rtx-CLPesticides (specifično prilagođena za analizu OC pesticida) uz detekciju spojeva detektorom zahvata elektrona i na tridesetmetarskoj koloni HP-5MS (slabo polarna) uz detekciju spojeva spektrometrijom masa. Primjenom kolone Rtx-CLPesticides uspješno je unutar 55 min razdvojeno svih 35 analita (**Slika 4.1, Tablica 4.1**), dok na koloni Rtx-5 nije bilo moguće u potpunosti razdvojiti *o,p'*-DDT i PCB-114 (**Tablica 4.1**). Isti se spojevi nedovoljno razdvajaju i na koloni HP-5MS čiji je sastav nepokretne faze jednak sastavu nepokretne faze kolone Rtx-5. Obzirom da je kolona HP-5MS bila dvostruko kraća od kolone Rtx-5, na njoj se nisu potpuno razdvojili ni *p,p'*-DDE i dieldrin (**Slika 4.2, Tablica 4.1**). Međutim, obzirom na specifičnost detekcije spojeva spektrometrijom masa (ITD), na toj je

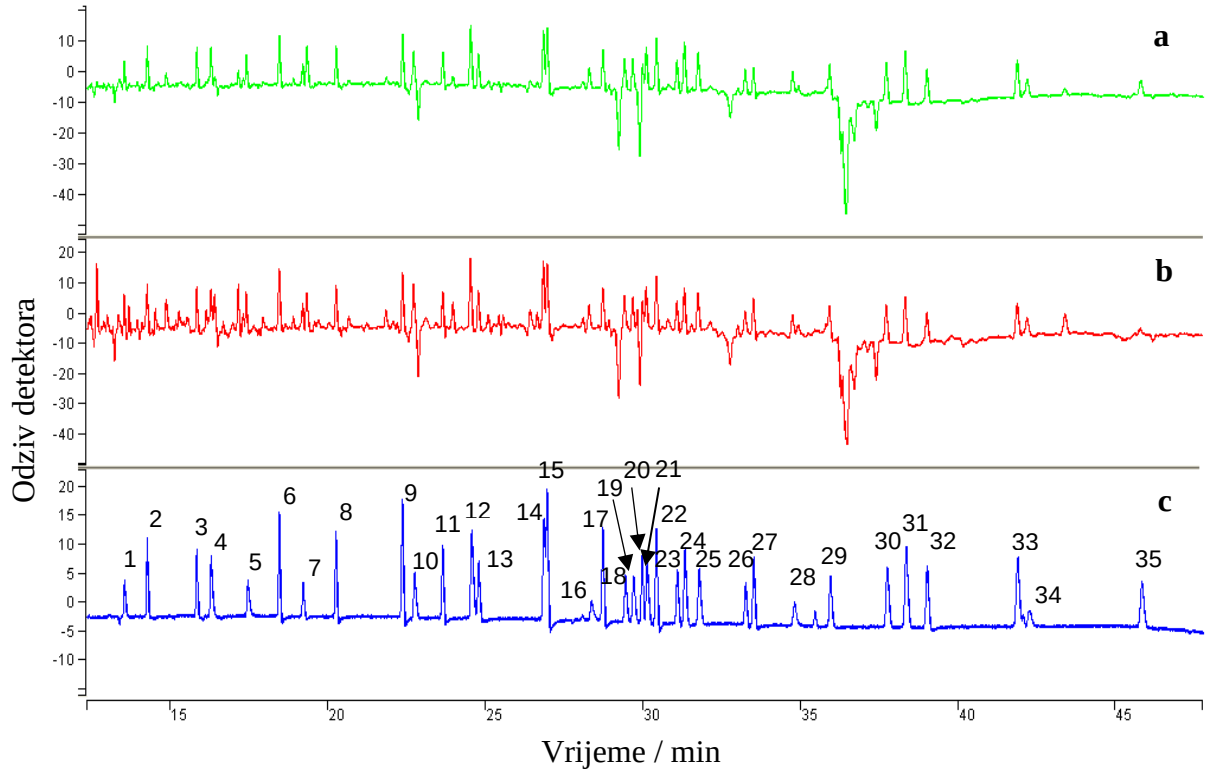
koloni bilo moguće detektirati i identificirati svih 35 analita praćenjem specifičnih fragmentnih iona i njihovih spektara masa (**Slika 4.3**). Najintenzivniji fragmentni ioni *m/z* korišteni za kvantifikaciju OC pesticida i PCB-a prilikom GC-MS analize prikazani su u **Tablici 4.2**.

Linearnost odziva detektora zahvata elektrona i detektora stupice iona ispitana je analizom niza standardnih otopina OC pesticida i PCB-a pripravljenih u *n*-heksanu čije su masene koncentracije prikazane u **Tablici 3.4**. Linearnom regresijom površina kromatografskih pikova i koncentracija pojedinih spojeva u standardnim otopinama od 0,65 ng mL^{-1} do 52,13 ng mL^{-1} za OC pesticide te od 1,02 ng mL^{-1} do 35,23 ng mL^{-1} za PCB-e utvrđen je linearan odziv ECD-a za sve spojeve na obje primijenjene kolone uz koeficijente korelacije *r* u rasponu od 0,983 do 0,999 pri analizi na koloni Rtx-5 i od 0,985 do 0,997 pri analizi na koloni Rtx-CLP. Odziv detektora stupice iona pri analizi spojeva na koloni HP-5MS bio je linearan u rasponu masenih koncentracija od 6,51 ng mL^{-1} do 781,97 ng mL^{-1} za OC pesticide te od 10,21 ng mL^{-1} do 550,40 ng mL^{-1} za PCB-e , uz koeficijente korelacije *r* od 0,987 do 0,999.

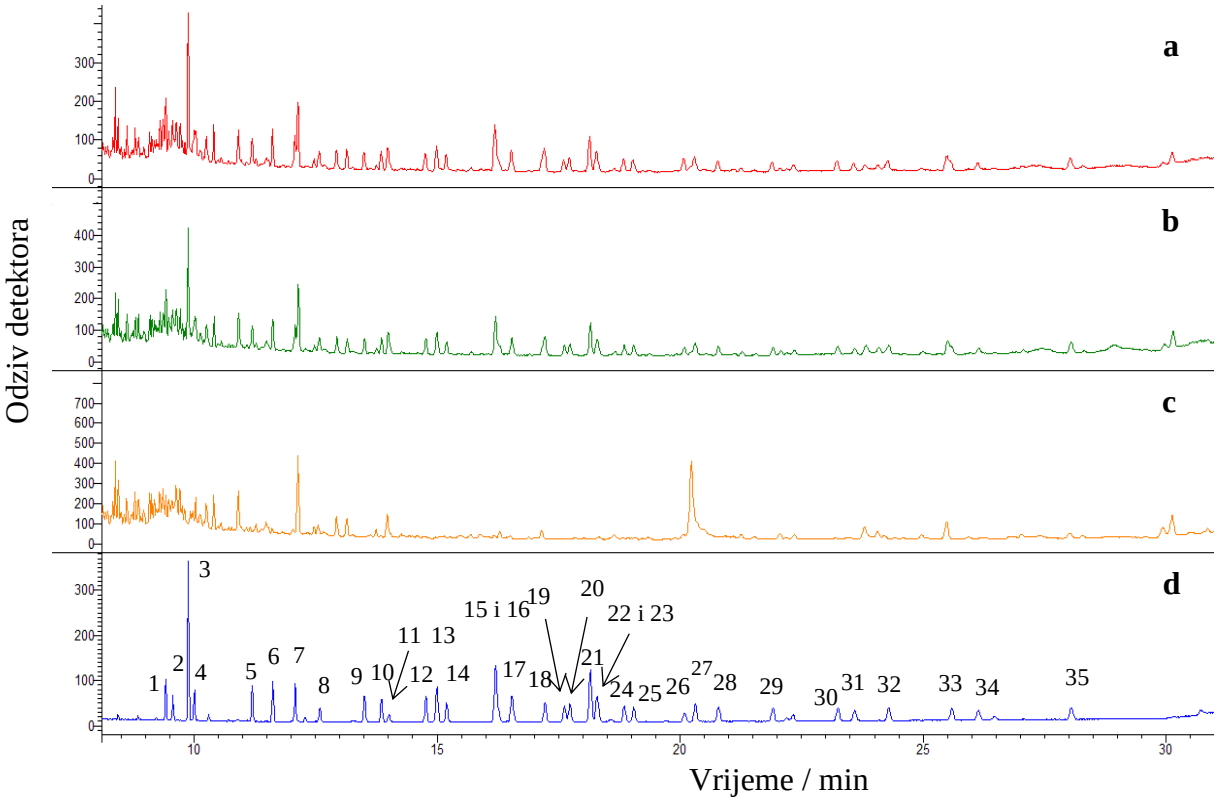
Tablica 4.1. Redoslijed eluiranja OC pesticida i PCB-a s tri plinskokromatografske kolone

Spoj	Redoslijed eluiranja s kolone		
	Rtx-CLPesticides	**Rtx-5**	**HP-5MS**
HCB	1	2	2
α-HCH	2	1	1
γ-HCH	3	4	4
β-HCH	4	3	3
PCB-28	5	5	5
Heptaklor	6	6	6
PCB-52	7	7	7
Aldrin	8	8	8
Izodrin	9	9	9
PCB-74	10	10	10
Heptaklor epoksid	11	11	11
PCB-60	12	12	12
PCB-101	13	13	13
p,p'-DDE	14	15	15[b]
α-Endosulfan	15	14	14
PCB-77	16	17	17
Dieldrin	17	16	16[b]
PCB-123	18	19	19
PCB-118	19	20	20
o,p'-DDT	20	23[a]	23[a]
PCB-114	21	22[a]	22[a]
Endrin	22	18	18
PCB-153	23	24	24
p,p'-DDD	24	21	21
PCB-105	25	25	25
PCB-138	26	27	27
p,p'-DDT	27	26	26
PCB-126	28	28	28
PCB-167	29	29	29
PCB-156	30	30	30
PCB-157	31	31	31
PCB-180	32	32	32
PCB-170	33	34	34
PCB-169	34	33	33
PCB-189	35	35	35

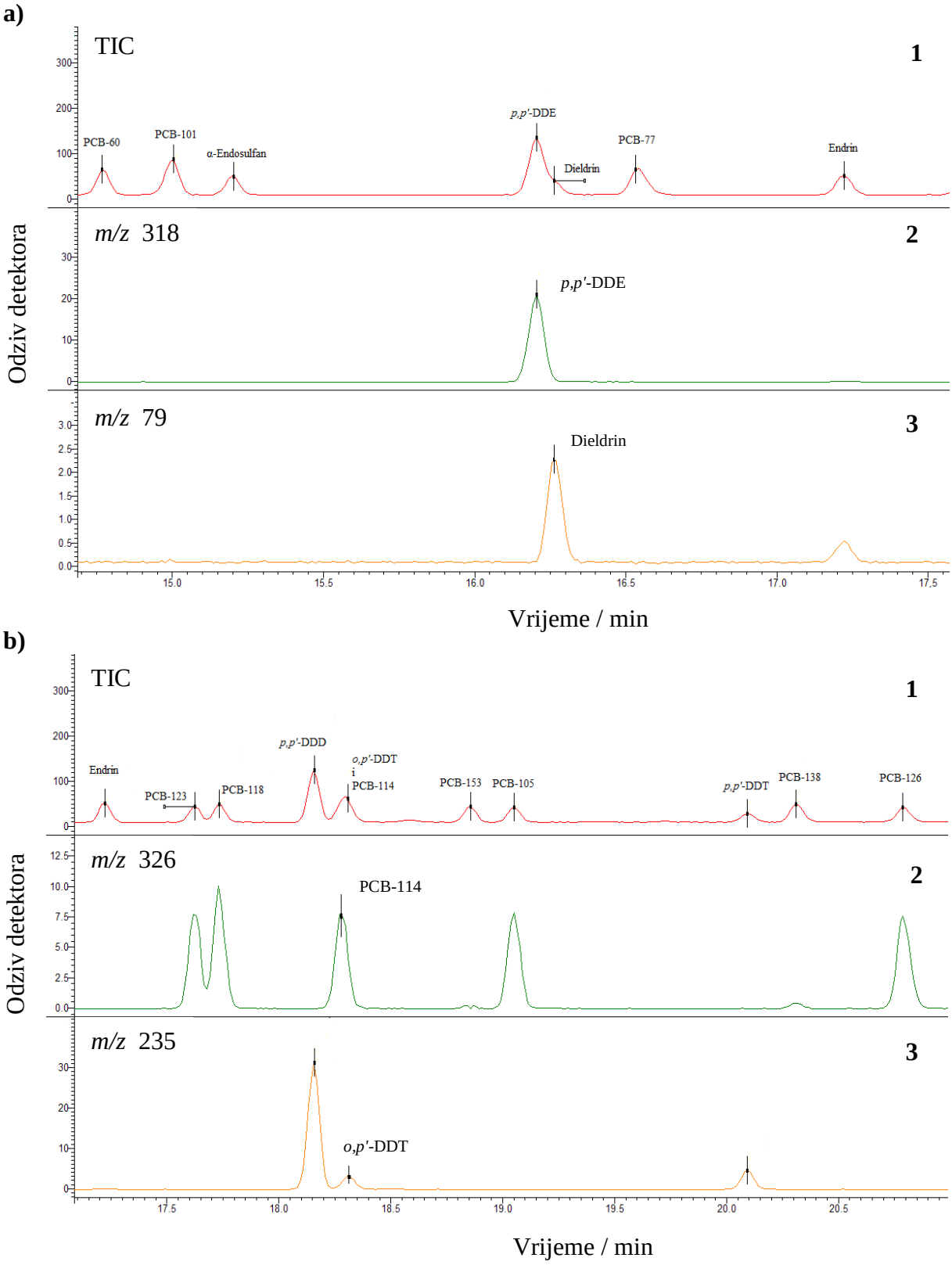
[a, b] spojevi s istim vremenom zadržavanja



Slika 4.1. GC-ECD kromatogrami (kolona Rtx-CLP) **a)** mikrovalnog ekstrakta tla Sapci u koje su dodani OC pesticidi i PCB-i te standardnih otopina OC pesticida i PCB-a u **b)** mikrovalnom ekstraktu tla Sapci i **c)** *n*-heksanu.
Maseni udjeli spojeva u tlu: od 0,80 μg kg^{-1} do 2,61 μg kg^{-1} suhog tla za OC pesticide te od 1,86 μg kg^{-1} do 2,95 μg kg^{-1} suhog tla za PCB-e. Masene koncentracije spojeva u standardnim otopinama: od 1,02 ng mL^{-1} do 3,35 ng mL^{-1} za OC pesticide te od 2,38 ng mL^{-1} do 3,78 ng mL^{-1} za PCB-e. Oznake pikova odgovaraju spojevima navedenim u **Tablici 4.1**



Slika 4.2. Kromatogrami ukupne ionske struje (kolona HP-5MS) **a)** standardne otopine OC spojeva u ultrazvučnom ekstraktu tla Sapci, **b)** standardne otopine OC spojeva u mikrovalnom ekstraktu tla Sapci, **c)** mikrovalnog ekstrakta tla Sapci bez dodatka OC spojeva i **d)** standardne otopine OC spojeva u *n*-heksanu
Masene koncentracije spojeva u standardnim otopinama: od 195,40 ng mL^{-1} do 781,97 ng mL^{-1} za OC pesticide te od 319,00 ng mL^{-1} do 550,40 ng mL^{-1} za PCB-e. Oznake pikova odgovaraju spojevima navedenim u **Tablici 4.1**



Slika 4.3. a) 1 i **b) 1** Kromatogrami ukupne ionske struje i kromatogrami iona odabranih *m/z* vrijednosti **a) 2** *p,p'*-DDE-a i **a) 3** dieldrina te **b) 2** PCB-114 i **b) 3** *o,p'*-DDT-a

Tablica 4.2. Najintenzivniji fragmentni ioni *m/z* primijenjeni za kvantifikaciju OC pesticida i PCB-a prilikom GC-MS analize

Spoj	*m/z*	Spoj	*m/z*	Spoj	*m/z*
HCB	284	Aldrin	66	PCB-28	256
α-HCH, β-HCH, γ-HCH	183	Dieldrin	79	PCB-52, PCB-60, PCB-74, PCB-77	292
p,p'-DDE	318	Endrin	263	PCB-101, PCB-105, PCB-114, PCB-118, PCB-123, PCB-126	326
p,p'-DDD, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT	235	Izodrin	193	PCB-138, PCB-153, PCB-156, PCB-157, PCB-167, PCB-169	360
		Heptaklor	272	PCB-170, PCB-180, PCB-189	396
		Heptaklor epoksid	289		
		α-Endosulfan	241		

Granice detekcije spojeva u tlu određene su iz kromatograma spojeva ekstrahiranih iz uzoraka tla u koje su dodani u poznatim masenim udjelima. Ekstrakti su analizirani na sve tri kolone, a granice detekcije, određene na temelju omjera površine pika analita i šuma osnovne linije od 3:1, ovisile su i o primijenjenoj koloni i o načinu detekcije (**Tablica 4.3**). U usporedbi s osjetljivošću detekcije spojeva ECD-om, osjetljivost detekcije ITD-om bila je značajno niža. Najniže granice detekcije postignute su analizom spojeva na koloni Rtx-CLPesticides. U ovom su radu obzirom na vrlo niske masene udjele OC zagađivala u tlu granice detekcije uzimane i kao granice određivanja analiziranih spojeva u tlu.

Tablica 4.3. Granice detekcije OC pesticida i PCB-a u tlu određene na temelju kromatograma spojeva ekstrahiranih iz uzoraka tla u koje su dodani u poznatim masenim udjelima

Spojevi	Granica detekcije / μg kg^{-1}		
	GC-ECD (Rtx-5)	GC-ECD (Rtx-CLP)	GC-MS (HP-5MS)
OC pesticidi	0,007 do 0,022	0,006 do 0,032	0,818 do 2,676
PCB	0,024 do 0,302	0,016 do 0,076	1,905 do 3,020

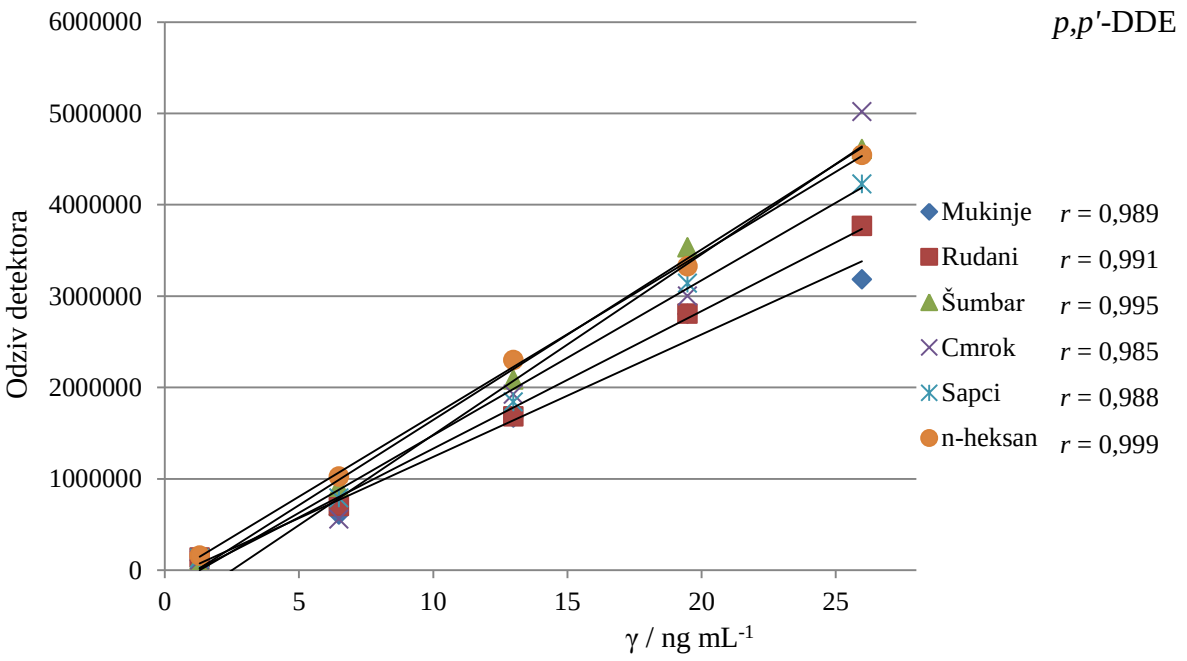
4.1.2. Priprava standardnih otopina organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u ekstraktima tla

Kako bi se ispitao utjecaj zaostalih sastojaka matrice uzorka u pročišćenim ekstraktima na selektivnost i osjetljivost odziva plinskokromatografskih detektora pripravljeni su nizovi standardnih otopina u acetonsko-heksanskim mikrovalnim odnosno ultrazvučnim ekstraktima različitih tala pročišćenim propuštanjem kroz stupac florisila. U tu su svrhu odabrana tla različitog podrijetla, sastava i sadržaja organskog ugljika: šumsko tlo Cmrok s najvišim masenim udjelom organskog ugljika od 5,03 %, zatim livadno tlo Šumbar, poljoprivredno tlo Sapci i istarska crljenica Rudani s masenim udjelima organskog ugljika od 1,33 %, 1,38 % i 1,68 %, te tlo Mukinje skupljeno u NP Plitvička jezera s masenim udjelom organskog ugljika od 2,05 %. Uz ove standardne otopine, kao slijepi uzorci analizirani su i ekstrakti istih tala bez dodatka OC spojeva te su površine pikova zabilježenih u kromatogramima standardnih otopina korigirane za površine pikova zabilježenih u kromatogramima odgovarajućih slijepih uzoraka. Linearnom regresijom masenih koncentracija spojeva dodanih u ekstrakte različitih tala i korigiranih površina odgovarajućih pikova izračunani su baždarni pravci te su uspoređeni njihovi nagibi i odsječci na y-osi. Odziv ECD-a pri analizi standardnih otopina, pripravljenih u ekstraktima tala, na kolonama Rtx-5 i Rtx-CLPesticides bio je, u promatranim koncentracijskim područjima od 0,65 ng mL^{-1} do 52,13 ng mL^{-1} za OC pesticide te od 1,02 ng mL^{-1} do 35,23 ng mL^{-1} za PCB-e, linearan za sve spojeve. Isto tako bio je linearan i odziv ITD-a pri analizi standardnih otopina u ekstraktima tala masenih koncentracija od 6,51 ng mL^{-1} do 781,97 ng mL^{-1} za OC pesticide te od 10,21 ng mL^{-1} do 550,40 ng mL^{-1} za PCB-e. Međutim, raspon koeficijenata korelacije bio je širi nego kod baždarnih pravaca izračunanih analizom standardnih otopina OC spojeva pripravljenih u *n*-heksanu. Za neke spojeve na temelju analize standardnih otopina pripravljenih u ekstraktu određenog tla nije bilo moguće izračunati baždarni pravac zbog interferirajućih sastojaka matrice koji su usprkos pročišćavanju zaostali u ekstraktu. Najviše interferencija zabilježeno je u kromatogramima standardnih otopina pripravljenih u ekstraktu tla Cmrok, što može biti povezano s najvećim masenim udjelom organskog ugljika u tom tlu - 2,5 do 3,8 puta većim nego u ostalim tlima. Čišćenje ekstrakta propuštanjem kroz stupac od 1 g florisila nije bilo dovoljno učinkovito za uklanjanje svih interferencija. Ekstrakti tla Cmrok su nakon čišćenja na stupcu florisila bili žućkaste boje, dok su ekstrakti drugih tala bili bezbojni. Djelotvornost pročišćavanja može se

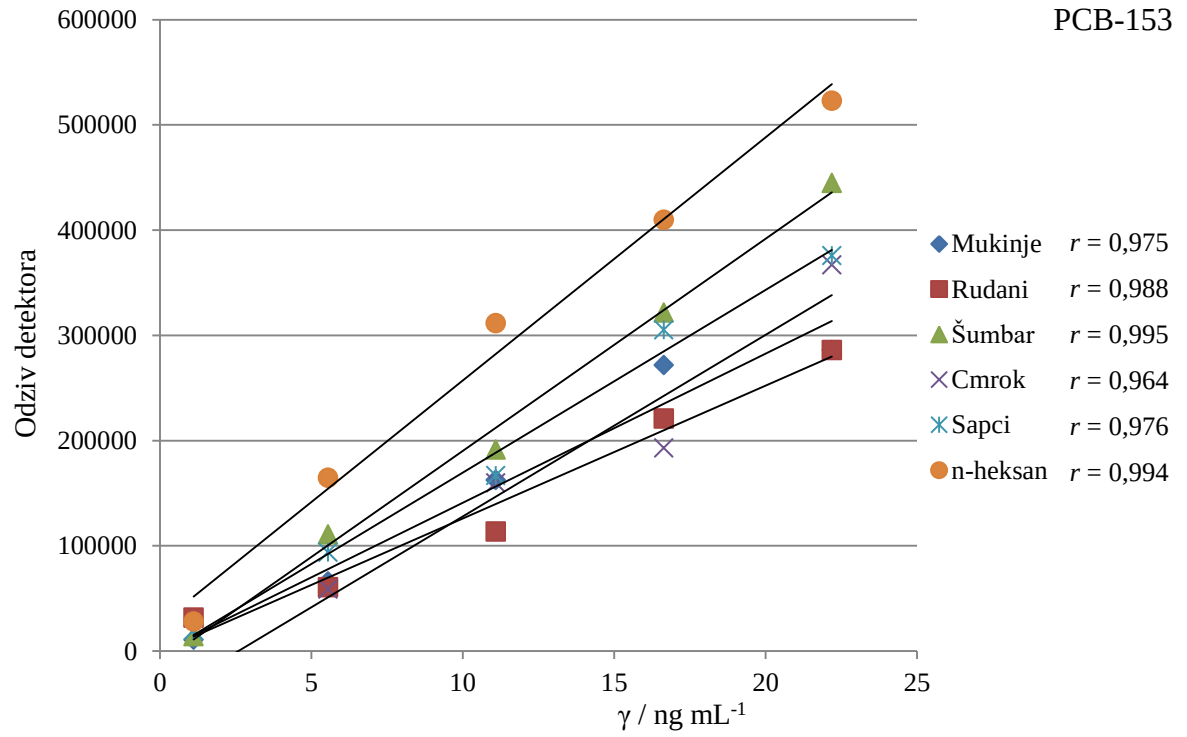
poboljšati povećanjem mase sorbensa na 2 g čime se uklanja žuta boja ekstrakta. Veći dio interferencija mogao se djelotvorno ukloniti kratkim izmućkavanjem ekstrakta tla Cmrok s koncentriranom sumpornom kiselinom. Međutim, taj se korak nastojao izbjeći, jer koncentrirana kiselina razara OC pesticide dieldrin i endrin, pa ih uz takvo pročišćavanje ekstrakta nije moguće određivati u tlu.

Kako bi se istražilo postoje li statistički značajne razlike između baždarnih pravaca izračunanih za pojedine spojeve na temelju analize standardnih otopina pripravljenih u *n*-heksanu ili u ekstraktima različitih tala uspoređeni su njihovi nagibi i odsječci na y-osi primjenom testa ANOVA s interakcijskim terminom. Međusobno su uspoređivana po dva seta podataka, koji se značajno razlikuju ako je $p<0,05$. Obzirom da je cilj analizirati svih 35 OC spojeva istovremeno, nužno je da ni za jedan spoj od interesa nema značajne razlike među baždarnim pravcima konstruiranim analizom različito pripravljenih standardnih otopina. Statistički su uspoređeni baždarni pravci za analizu γ-HCH, *p,p'*-DDE-a, *p,p'*-DDT-a i dieldrina kao predstavnika OC pesticida, te sedam indikatorskih PCB-kongenera, na svakoj od primijenjenih plinskokromatografskih kolona uz detekciju ECD-om i ITD-om. Posebno su uspoređeni pravci konstruirani analizom *n*-heksanskih standardnih otopina i standardnih otopina u mikrovalnim ili ultrazvučnim ekstraktima tla. Na **Slikama 4.4 i 4.5** uspoređeni su kao primjeri baždarni pravci za određivanje *p,p*'-DDE-a i PCB-153 izračunani analizom standardnih otopina spojeva u *n*-heksanu i pročišćenim mikrovalnim ekstraktima različitih tala uz detekciju analita ECD-om (**Slika 4.4**) ili ITD-om (**Slika 4.5**). Rezultati statističke usporedbe, prikazani u **Tablicama 4.4.A i 4.4.B**, pokazuju da se nagibi i odsječci većine uspoređenih parova baždarnih pravaca međusobno značajno razlikuju. Veći broj statistički značajnih razlika među promatranim baždarnim pravcima uočen je uz detekciju spojeva ECD-om nego ITD-om. Takvi rezultati upućuju na utjecaj matrice uzorka analiziranog tla na odziv plinskokromatografskog detektora što znači da bi OC spojeve ekstrahirane iz različitih tala trebalo određivati prema standardnim otopinama koje se podudaraju s tom matricom. Međutim, priprava standardnih otopina spojeva od interesa u ekstraktu tla koje se želi analizirati zahtijeva veliki utrošak vremena kao i otapala i drugih kemikalija, a vrlo često nije ni moguća jer pojedinog uzorka tla nema dovoljno. Stoga se uzorci u većini slučajeva analiziraju prema standardnim otopinama pripravljenim u *n*-heksanu uz uvjet da se prethodno odrede djelotvornost i ponovljivost ekstrakcije spojeva iz različitih tala kako bi se konačni rezultati analize mogli po potrebi korigirati za analitički povrat pojedinog analita.

a)

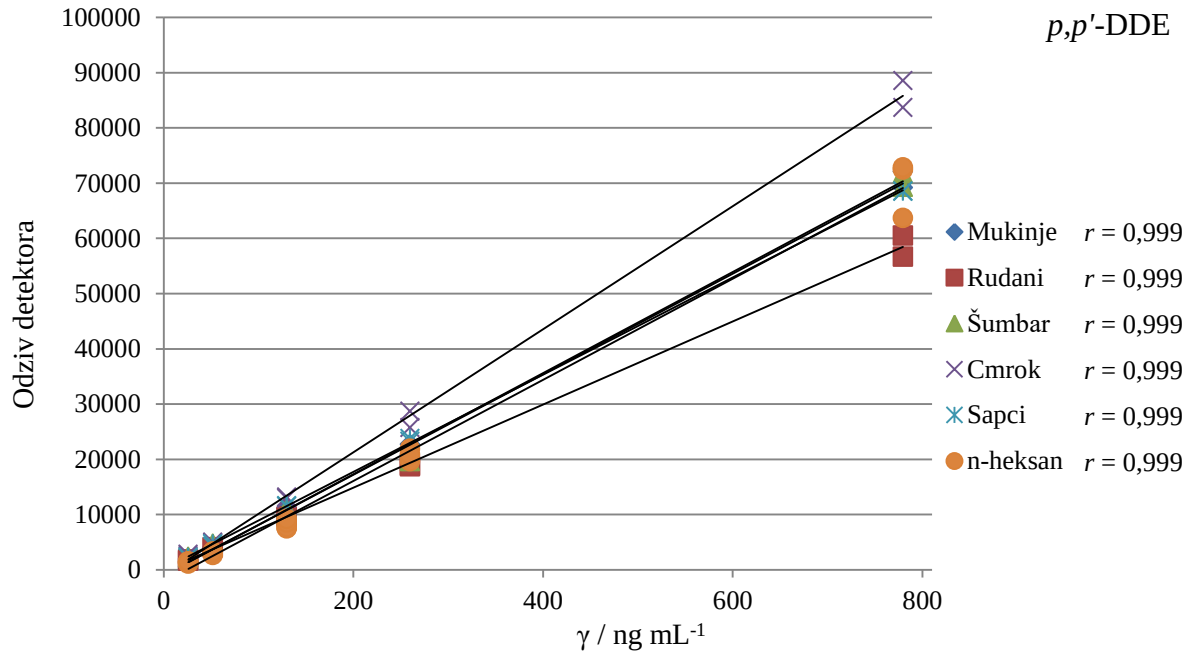


b)

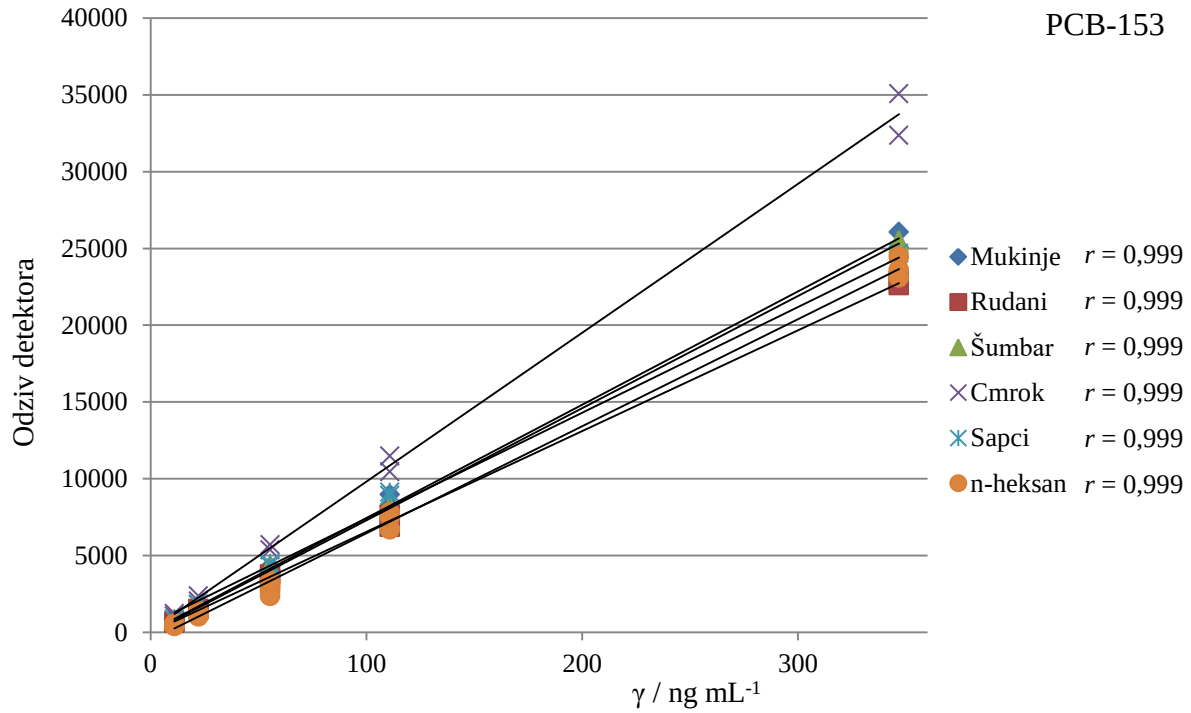


Slika 4.4. Baždarni pravci za plinskokromatografsko određivanje **a)** *p,p'*-DDE-a i **b)** PCB-153 na koloni Rtx-5 uz ECD. Standardne otopine OC pesticida i PCB-a pripravljene su u mikrovalnim ekstraktima različitih tala te u *n*-heksanu

a)



b)



Slika 4.5. Baždarni pravci za plinskokromatografsko određivanje **a)** *p,p'*-DDE-a i **b)** PCB-153 na koloni HP-5MS uz ITD. Standardne otopine OC pesticida i PCB-a pripravljene su u mikrovalnim ekstraktima različitih tala pripravljenih mikrovalnom ekstrakcijom te u *n*-heksanu

Tablica 4.4. Rezultati testa ANOVA s interakcijskim terminom: usporedba baždarnih pravaca za određivanje OC pesticida i PCB-a konstruiranih analizom standardnih otopina u *n*-heksanu i standardnih otopina u **A)** mikrovalnim i **B)** ultrazvučnim pročišćenim acetonsko-heksanskim ekstraktima različitih tala. Kolone: Rtx-5 uz detekciju spojeva ECD-om i HP-5MS uz detekciju spojeva ITD-om

A)

	Tlo Cmrok		**Tlo Mukinje**		**Tlo Rudani**		**Tlo Sapci**		**Tlo Šumbar**	
	ECD	**ITD**	**ECD**	**ITD**	**ECD**	**ITD**	**ECD**	**ITD**	**ECD**	**ITD**
γ-HCH	+	–	–	+	–	–	+	+	+	+
p,p'-DDE	–	+	+	–	+	–	–	–	–	–
p,p'-DDT	/	/	–	–	+	–	+	+	–	–
Dieldrin	–	+	+	+	+	–	+	+	+	–
PCB-28	+	+	+	+	–	+	–	+	+	+
PCB-52	+	+	+	–	–	–	–	+	+	–
PCB-101	+	+	+	–	+	–	+	–	+	–
PCB-118	+	+	+	–	+	–	+	–	+	–
PCB-138	+	+	+	–	+	–	+	+	+	–
PCB-153	+	+	+	–	+	–	+	+	–	–
PCB-180	–	+	+	–	+	–	+	–	+	–

B)

	Tlo Cmrok		**Tlo Mukinje**		**Tlo Rudani**		**Tlo Sapci**		**Tlo Šumbar**	
	ECD	**ITD**	**ECD**	**ITD**	**ECD**	**ITD**	**ECD**	**ITD**	**ECD**	**ITD**
γ-HCH	+	+	–	+	+	–	+	+	+	+
p,p'-DDE	+	+	–	–	+	–	+	+	–	–
p,p'-DDT	/	/	+	–	+	+	–	+	–	–
Dieldrin	+	–	–	–	+	–	+	+	+	–
PCB-28	+	–	+	+	+	+	+	+	+	–
PCB-52	+	+	+	–	+	–	+	+	+	–
PCB-101	+	+	+	–	+	–	+	+	+	–
PCB-118	+	–	+	–	+	–	+	–	–	–
PCB-138	+	+	+	–	+	–	+	+	+	–
PCB-153	+	–	+	–	+	–	+	+	–	–
PCB-180	+	+	+	–	+	–	+	+	–	–

+ jesu statistički značajno različiti; – nisu statistički značajno različiti
/ nije korelirano zbog interferencija

4.1.3. Djelotvornosti mikrovalne i ultrazvučne ekstrakcije organoklorovih zagađivala iz tla

Za određivanje djelotvornosti mikrovalne i ultrazvučne ekstrakcije OC pesticida i PCB-a iz tla odabrana su dva tla različitog podrijetla, granulometrijskog sastava (određenog tehnikom laserske difrakcije) i sadržaja organskog ugljika:

- poljoprivredno tlo Sapci (granulometrijski sastav: 18 % gline, 74,2 % silta i 7,8 % pijeska; maseni udjel organskog ugljika: 1,33 %) i
- šumsko tlo Cmrok (granulometrijski sastav: 6,3 % gline, 70,1 % silta i 23,7 % pijeska; maseni udjel organskog ugljika: 5,03 %)

Uspoređene su dvije metode ekstrakcije spojeva iz tla smjesom otapala ψ(*n*-heksan, aceton)=1:1: ekstrakcija pomognuta mikrovalovima i ekstrakcija pomognuta ultrazvukom. Učinkovitost otapala za mikrovalnu ekstrakciju OC spojeva provjerena je na modelnim uzorcima tla. Primijenjene su kombinacije triju otapala: ψ(*n*-heksan, aceton)=1:1, smjesa otapala ψ(*n*-heksan, diklormetan)=1:1 te samo diklormetan. Obzirom na rezultate, ali i podatke iz literature,[107,126] za daljnja ispitivanja primijenjena je kao najučinkovitija smjesa otapala ψ(*n*-heksan, aceton)=1:1. Modelni uzorci za određivanje djelotvornosti ekstrakcije pripravljeni su dodavanjem OC spojeva u tlo na dvije razine masenih udjela: prvoj u rasponu od 0,79 μg kg^{-1} do 4,69 μg kg^{-1} suhog tla i drugoj u rasponu od 20,5 μg kg^{-1} do 93,8 μg kg^{-1} suhog tla. Postupci priprave uzoraka opisani su u **§ 3.7.3** i **§ 3.7.4**. Ekstrakti modelnih uzoraka tala analizirani su plinskom kromatografijom na dvije kolone različitih nepokretnih faza: kolonama Rtx-5 i Rtx-CLPesticides uz detekciju analita ECD-om i na koloni HP-5MS uz detekciju analita ITD-om. Analize su provedene uz vanjske standarde pripravljene u ekstraktu odgovarajućeg tla u koje nisu dodani OC spojevi (**§ 3.6**) i u *n*-heksanu. Za računanje analitičkog povrata iz tla maseni udjeli spojeva određeni u modelnim uzorcima tala korigirani su za masene udjele istih spojeva detektiranih u tlu u koje nisu dodani.

U **Tablicama 4.5** i **4.6** prikazane su srednje vrijednosti i relativne standardne devijacije analitičkih povrata za svaki pojedini spoj dodan u tlo Cmrok i tlo Sapci na dvije razine masenih udjela. Posebno su prikazani rezultati određivanja djelotvornosti mikrovalne (**Tablica 4.5**) odnosno ultrazvučne ekstrakcije (**Tablica 4.6**) uz detekciju spojeva ECD-om i ITD-om i primjenu vanjskih standarda pripravljenih u ekstraktu odgovarajućeg tla. Analitički

povrati spojeva iz tla određeni analizom ekstrakata na dvije različite kolone uz detekciju ECD-om nisu se značajno razlikovali, pa su u tablicama prikazani samo rezultati analize na koloni Rtx-5. Izuzetak su analitički povrati *o,p'*-DDT-a i PCB-114 određeni analizom na koloni Rtx-CLPesticides, jer se pikovi tih spojeva na koloni Rtx-5 velikim dijelom preklapaju.

Analitički povrati određeni GC-ECD-analizom i GC-MS-analizom bili su zadovoljavajući na obje razine masenih udjela OC spojeva u tlu. Međutim, viši analitički povrati i bolja ponovljivost postignuti su ipak pri višim masenim udjelima. To je u skladu s očekivanjima obzirom da su ti maseni udjeli bili znatno viši od granica detekcije pojedinog spoja u tlu, za razliku od nižih masenih udjela koji su pri analizi spojeva uz detekciju ITD-om bili blizu granice detekcije.

Pri masenim udjelima OC spojeva u tlu od 0,79 μg kg^{-1} do 4,69 μg kg^{-1} suhog tla raspon srednjih vrijednosti njihovih analitičkih povrata postignutih mikrovalnom ekstrakcijom iz tla Sapci bio je od 76 % za PCB-126 do 111 % za PCB-101 uz RSD od 1 % za PCB-28 i PCB-74 do 17 % za PCB-52. Srednje vrijednosti analitičkih povrata postignutih ultrazvučnom ekstrakcijom OC spojeva iz tla Sapci bile su u rasponu od 46 % za PCB-28 do 113 % za aldrin uz RSD u rasponu od 5 % za α-HCH, aldrin i heptaklor epoksid do 18 % za PCB-189. Srednje vrijednosti analitičkih povrata OC spojeva iz tla Cmrok postignutih mikrovalnom ekstrakcijom pri nižim masenim udjelima spojeva, bile su u rasponu od 57 % za *o,p`*-DDT do 99 % za PCB-28 i PCB-138 uz RSD od 7 % za α-endosulfan do 24 % za PCB-138. U **Tablici 4.6.A** nisu prikazani analitički povrati OC spojeva iz tla Cmrok određeni ultrazvučnom ekstrakcijom uz detekciju analita ECD-om, jer ih zbog velikog broja interferencija nije bilo moguće odrediti s dovoljnom sigurnošću.

Na jakost vezanja i zadržavanje OC spojeva u tlu u velikoj mjeri utječe sadržaj organskog ugljika. Viši maseni udjel organskog ugljika u tlu može otežati ekstrakciju postojanih OC zagađivala iz tla. Međutim, na učinkovitost ekstrakcije hidrofobnih organskih spojeva iz tla koje sadrži manje od 2 % organskog ugljika može značajno utjecati sadržaj gline.[46,139,140] Od dvaju istraživanih tala, tlo Cmrok sadrži više organskog ugljika (w=5,03 %) nego tlo Sapci (w=1,38 %), dok prema granulometrijskom sastavu tlo Sapci sadrži više gline (18 %) nego tlo Cmrok (6,3 %). Analitički povrati OC pesticida i PCB-a postignuti mikrovalnom ekstrakcijom bili su iz tla Sapci viši uz niži RSD nego iz tla Cmrok, što upućuje na mogući negativni utjecaj organskog ugljika. Osim toga, u kromatogramima OC spojeva ekstrahiranih iz tla Cmrok uočen je veći broj pikova interferirajućih sastojaka matrice uzorka

Tablica 4.5. Djelotvornost mikrovalne ekstrakcije: analitički povrati (srednja vrijednost 4 do 6 određivanja) OC pesticida i PCB-a dodanih u tlo **A)** Cmrok i **B)** Sapci određeni prema standardnim otopinama pripravljenim u ekstraktu odgovarajućeg tla

A)

Spoj	*w* / µg kg^{-1}	GC-ECD[a]		GC-MS[b]		*w* / µg kg^{-1}	GC-ECD[a]		GC-MS[b]	
		Povrat %	RSD %	Povrat %	RSD %		Povrat %	RSD %	Povrat %	RSD %
HCB	0,79	81	8	93	4	20,5	87	3	100	7
α-HCH	0,83	85	9	109	26	21,1	95	5	100	7
β-HCH	2,48	89	11	100	11	63,7	105	4	97	8
γ-HCH	0,91	93	16	126	10	23,4	101	6	96	7
p,p'-DDE	2,53	85	13	114	7	65,0	102	6	100	7
p,p'-DDD	2,51	81	15	125	12	64,2	97	9	106	10
p,p'-DDT	2,54	72	16	/ [c]	/ [c]	65,2	102	5	78	27
o,p'-DDT	2,54	57[d]	14 [d]	70	33	65,1	103 [d]	6 [d]	102	9
Aldrin	1,32	85	13	82	19	33,9	99	7	107	9
Dieldrin	2,59	92	8	111	7	57,1	100	7	99	5
Endrin	2,61	85	11	95	20	66,9	101	8	100	6
Izodrin	2,59	79	8	103	13	66,4	100	7	108	7
Heptaklor	1,36	90	13	104	10	34,9	98	7	93	7
Heptaklor epoksid	1,27	84	8	/ [c]	/ [c]	32,6	102	6	102	6
α-Endosulfan	2,57	83	7	101	13	65,8	102	8	103	5
PCB-28	2,23	99	9	91	10	57,2	105	2	109	9
PCB-52	2,51	82	11	84	18	64,2	106	3	110	7
PCB-60	1,92	95	8	104	10	49,3	110	5	109	7
PCB-74	2,05	88	8	97	14	52,6	106	6	111	8
PCB-77	2,95	81	10	90	21	75,5	107	7	111	8
PCB-101	1,96	88	10	102	13	72,6	111	4	115	7
PCB-105	1,86	85	11	106	14	47,6	110	6	116	8
PCB-114	2,02	81[d]	11[d]	106	5	51,8	116[d]	5 [d]	113	10
PCB-118	2,06	90	10	88	9	52,8	104	4	122	8
PCB-123	1,96	88	10	70	8	50,3	111	5	121	9
PCB-126	2,11	78	17	102	8	54,0	109	5	113	9
PCB-138	2,00	99	24	121	30	51,2	109	4	106	7
PCB-153	1,91	81	14	91	9	49,0	108	3	114	9
PCB-156	2,08	82	15	99	4	53,3	108	4	113	8
PCB-157	2,04	83	14	78	29	52,3	110	3	114	7
PCB-167	2,03	81	15	74	20	52,1	108	3	115	9
PCB-169	1,95	82	13	119	7	50,1	109	4	109	7
PCB-170	1,89	81	17	113	11	48,3	110	2	108	4
PCB-180	2,02	73	18	88	13	51,7	109	4	100	15
PCB-189	1,87	79	16	98	11	48,0	109	3	105	5

[a] kolona Rtx-5; [b] kolona HP-5MS; [c] nije određeno zbog interferencija sastojaka matrice; [d] kolona Rtx-CLP

B)

Spoj	*w* / µg kg^{-1}	GC-ECD[a]		GC-MS[b]		*w* / µg kg^{-1}	GC-ECD[a]		GC-MS[b]	
		Povrat %	RSD %	Povrat %	RSD %		Povrat %	RSD %	Povrat %	RSD %
HCB	0,79	83	4	65	20	20,5	92	3	93	4
α-HCH	0,83	90	3	88	12	21,1	98	3	98	2
β-HCH	2,48	97	2	79	6	63,7	101	2	98	3
γ-HCH	0,91	94	2	94	13	23,4	105	3	95	4
p,p'-DDE	2,53	92	3	84	10	65,0	103	1	101	2
p,p'-DDD	2,51	94	6	95	5	64,2	103	2	103	2
p,p'-DDT	2,54	90	4	/ [d]	/ [d]	65,2	105	3	59	7
o,p'-DDT	2,54	86[c]	2[c]	86	7	65,1	101[c]	8[c]	93	6
Aldrin	1,32	89	2	99	6	33,9	97	2	94	8
Dieldrin	2,59	92	3	/ [d]	/ [d]	57,1	102	2	99	1
Endrin	2,61	92	4	72	18	66,9	104	3	99	2
Izodrin	2,59	91	3	83	12	66,4	98	3	98	2
Heptaklor	1,36	90	2	83	11	34,9	98	2	96	2
Heptaklor epoksid	1,27	85	4	82	24	32,6	100	1	97	2
α-Endosulfan	2,57	91	2	103	3	65,8	101	3	95	3
PCB-28	2,23	93	1	74	13	57,2	92	5	102	2
PCB-52	2,51	86	17	89	6	64,2	105	2	102	1
PCB-60	1,92	90	4	82	8	49,3	100	4	104	2
PCB-74	2,05	93	1	76	10	52,6	99	4	103	2
PCB-77	2,95	95	4	62	8	75,5	100	2	104	2
PCB-101	1,96	111	4	79	8	72,6	106	2	106	2
PCB-105	1,86	85	7	83	9	47,6	104	2	105	2
PCB-114	2,02	100[c]	7[c]	82	7	51,8	114[c]	2[c]	104	3
PCB-118	2,06	91	4	90	8	52,8	101	2	112	4
PCB-123	1,96	95	5	75	10	50,3	109	2	112	3
PCB-126	2,11	76	5	76	6	54,0	99	4	104	2
PCB-138	2,00	84	14	85	12	51,2	107	3	102	8
PCB-153	1,91	83	6	93	7	49,0	109	2	106	2
PCB-156	2,08	82	10	90	8	53,3	103	3	106	2
PCB-157	2,04	81	9	85	5	52,3	105	2	108	2
PCB-167	2,03	83	10	64	8	52,1	106	3	107	2
PCB-169	1,95	87	10	96	5	50,1	102	2	104	2
PCB-170	1,89	82	6	87	10	48,3	109	1	105	1
PCB-180	2,02	81	7	61	15	51,7	108	2	104	2
PCB-189	1,87	79	6	77	12	48,0	107	1	106	2

[a] kolona Rtx-5; [b] kolona HP-5MS; [c] kolona Rtx-CLP; [d] nije određeno zbog interferencija sastojaka matrice

Tablica 4.6. Djelotvornost ultrazvučne ekstrakcije: analitički povrati (srednja vrijednost 4 do 6 određivanja) OC pesticida i PCB-a dodanih u tlo **A)** Cmrok i **B)** Sapci određeni prema standardnim otopinama pripravljenim u ekstraktu odgovarajućeg tla

A)

Spoj	*w* / µg kg^{-1}	GC-MS[a] Povrat %	GC-MS[a] RSD %	*w* / µg kg^{-1}	GC-ECD[b] Povrat %	GC-ECD[b] RSD %	GC-MS[a] Povrat %	GC-MS[a] RSD %
HCB	1,47	107	18	29,5	69	7	114	7
α-HCH	1,52	107	10	30,4	96	6	112	5
β-HCH	4,58	87	11	91,7	95	9	107	6
γ-HCH	1,69	92	14	33,7	117	6	110	11
p,p'-DDE	4,68	96	8	93,5	98	11	108	3
p,p'-DDD	4,62	101	9	92,5	92	8	109	2
p,p'-DDT	4,69	/[c]	/[c]	93,8	98	7	/[c]	/[c]
o,p'-DDT	2,34	/[c]	/[c]	46,9	–[d]	–[d]	82	27
Aldrin	1,22	102	33	24,4	96	6	110	11
Dieldrin	2,06	85	32	41,1	98	7	98	10
Endrin	2,49	88	19	49,7	104	9	99	5
Izodrin	2,39	98	24	47,8	97	8	110	5
Heptaklor	1,26	105	12	25,1	79	8	109	5
Heptaklor epoksid	1,17	88	38	23,4	99	7	105	12
α-Endosulfan	2,32	114	24	46,4	93	6	106	8
PCB-28	2,30	100	19	46,0	108	5	110	6
PCB-52	2,58	92	9	51,6	115	5	108	6
PCB-60	2,21	93	15	44,2	106	6	103	8
PCB-74	2,31	92	15	46,1	107	6	102	7
PCB-77	3,30	89	13	66,0	105	4	101	4
PCB-101	2,77	82	19	55,3	108	5	106	3
PCB-105	2,27	85	13	45,3	107	7	98	6
PCB-114	2,24	88	18	44,8	–[d]	–[d]	103	4
PCB-118	2,58	77	16	51,6	107	9	101	7
PCB-123	2,12	90	12	42,5	111	8	109	5
PCB-126	2,39	85	12	47,9	117	6	102	6
PCB-138	2,43	82	33	48,5	111	6	84	20
PCB-153	2,08	96	16	41,6	104	5	108	5
PCB-156	2,20	96	13	44,1	109	7	104	3
PCB-157	2,00	87	18	39,9	110	7	108	4
PCB-167	2,19	81	18	43,8	109	7	108	4
PCB-169	2,39	94	15	47,9	116	6	93	8
PCB-170	1,91	102	12	38,3	107	6	103	6
PCB-180	2,02	93	23	40,3	106	6	102	3
PCB-189	2,17	101	11	43,4	102	7	96	8

[a] kolona HP-5MS; [b] kolona Rtx-5; [c] nije određeno zbog interferencija sastojaka matrice; [d] preklapanje pikova za *o,p'*-DDT i PCB-114

B)

Spoj	*w* / µg kg^{-1}	GC-ECD[a]		GC-MS[b]		*w* / µg kg^{-1}	GC-ECD[a]		GC-MS[b]	
		Povrat %	RSD %	Povrat %	RSD %		Povrat %	RSD %	Povrat %	RSD %
HCB	1,47	79	13	94	22	29,5	60	10	95	7
α-HCH	1,52	95	5	102	8	30,4	93	10	96	6
β-HCH	4,58	92	6	98	8	91,7	90	8	100	2
γ-HCH	1,69	102	10	97	9	33,7	103	5	100	4
p,p'-DDE	4,68	99	8	106	3	93,5	93	7	104	4
p,p'-DDD	4,62	99	10	108	4	92,5	107	5	107	5
p,p'-DDT	4,69	100	12	70	32	93,8	92	8	110	4
o,p'-DDT	2,34	111[c]	9[c]	103	9	46,9	/[d]	/[d]	102	1
Aldrin	1,22	113	5	98	13	24,4	90	5	94	3
Dieldrin	2,06	105	6	101	6	41,1	93	5	97	6
Endrin	2,49	97	8	111	4	49,7	100	5	103	3
Izodrin	2,39	76	6	83	16	47,8	87	5	104	4
Heptaklor	1,26	88	6	96	10	25,1	81	6	103	4
Heptaklor epoksid	1,17	82	5	99	12	23,4	86	5	100	4
α-Endosulfan	2,32	90	7	99	6	46,4	76	8	101	3
PCB-28	2,30	46	7	86	8	46,0	114	2	101	4
PCB-52	2,58	75	6	89	10	51,6	89	6	97	2
PCB-60	2,21	107	6	95	6	44,2	106	6	91	6
PCB-74	2,31	105	6	93	7	46,1	100	4	94	6
PCB-77	3,30	109	9	98	4	66,0	134	8	96	6
PCB-101	2,77	92	10	104	3	55,3	94	6	91	6
PCB-105	2,27	103	9	91	8	45,3	109	6	93	6
PCB-114	2,24	106[c]	7[c]	109	4	44,8	/[d]	/[d]	96	9
PCB-118	2,58	108	8	82	13	51,6	113	6	91	7
PCB-123	2,12	104	9	83	14	42,5	100	5	102	3
PCB-126	2,39	83	16	91	7	47,9	101	6	97	3
PCB-138	2,43	104	13	70	12	48,5	92	8	55	22
PCB-153	2,08	97	9	87	10	41,6	83	7	101	4
PCB-156	2,20	105	13	88	9	44,1	110	6	100	2
PCB-157	2,00	105	13	95	7	39,9	117	8	104	3
PCB-167	2,19	106	12	87	10	43,8	135	6	104	4
PCB-169	2,39	110	15	90	7	47,9	143	8	93	5
PCB-170	1,91	105	16	99	6	38,3	100	9	101	2
PCB-180	2,02	109	13	104	6	40,3	98	9	102	3
PCB-189	2,17	110	18	84	12	43,4	120	9	100	2

[a] kolona Rtx-5; [b] kolona HP-5MS; [c] kolona Rtx-CLP; [d] preklapanje pikova za *o,p'*-DDT i PCB-114

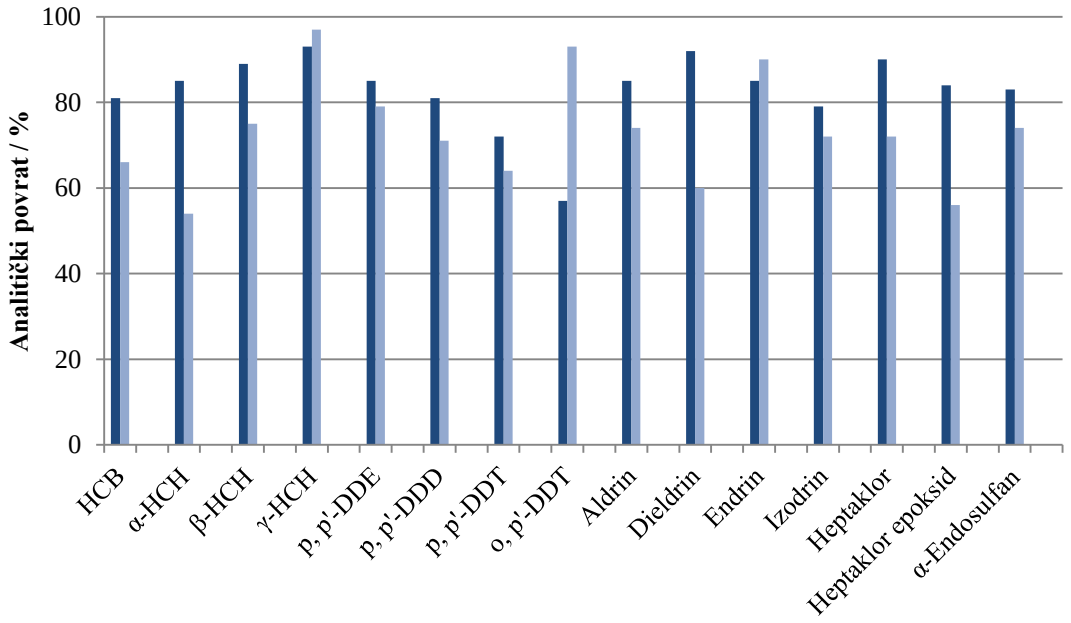
nego u kromatogramima OC spojeva ekstrahiranih iz tla Sapci. Te su interferencije otežavale evaluiranje i GC-ECD i GC-MS-kromatograma. Posebno su utjecale na ponovljivost određivanja *p,p'*-DDT-a i *o,p'*-DDT-a čiji su se pikovi tijekom više uzastopnih analiza ekstrakta tla Cmrok postepeno smanjivali. Ova opažanja podupiru zaključak da je postupak

pročišćavanja ekstrakata na stupcu florisila, koji se pokazao učinkovitim za ekstrakte tla Sapci, nedovoljno učinkovit za ekstrakte tla Cmrok koje sadrži više od 5 % organskog ugljika.

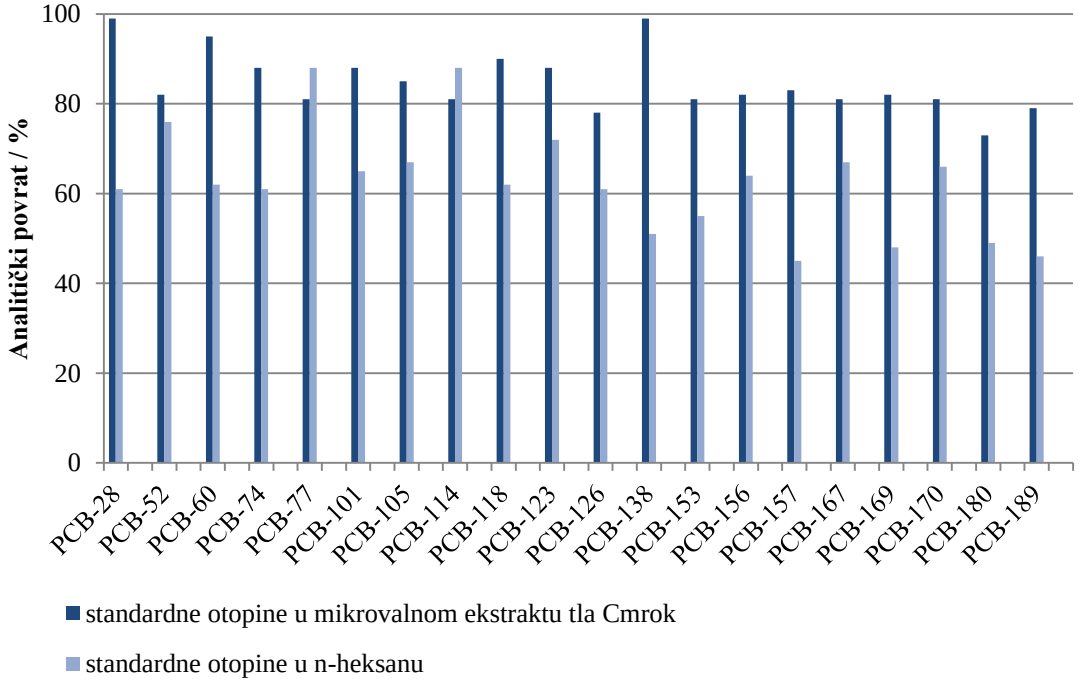
Uspoređeni su analitički povrati OC pesticida i PCB-a iz tla Cmrok (**Slika 4.6**) i tla Sapci (**Slika 4.7**) određeni prema standardnim otopinama pripravljenim u mikrovalnom ekstraktu odgovarajućeg tla i *n*-heksanu. Raspon srednjih vrijednosti analitičkih povrata OC spojeva postignutih mikrovalnom ekstrakcijom iz tla Cmrok određenih prema standardnim otopinama u *n*-heksanu bio je od 45 % za PCB-157 do 97 % za γ-HCH uz RSD od 0 % za heptaklor epoksid do 21 % za α-HCH. Srednje vrijednosti analitičkih povrata postignutih mikrovalnom ekstrakcijom OC spojeva iz tla Sapci bile su u rasponu od 56 % za PCB-52 do 118 % za PCB-123, uz RSD u rasponu od 5 % za PCB-123 do 15 % za PCB-169 i PCB-189. Na **Slikama 4.6** i **4.7** može se vidjeti da su za većinu spojeva analitički povrati određeni prema standardnim otopinama u *n*-heksanu niži od analitičkih povrata određenih prema standardnim otopinama u ekstraktu odgovarajućeg tla. Utjecaj matrice izraženiji je za tlo Cmrok kod kojeg su analitički povrati određeni uz standardne otopine u *n*-heksanu bili niži od onih određenih uz standardne otopine u ekstraktu odgovarajućeg tla za 12 od analiziranih 15 OC pesticida i 17 od analiziranih 20 PCB-a. Među OC pesticidima je najveća razlika uočena za dieldrin, odnosno α-HCH kod tla Cmrok čiji su analitički povrati određeni prema standardnim otopinama u *n*-heksanu bili 60 %, odnosno 54 %, te za β-HCH kod tla Sapci čiji je analitički povrat određen prema standardnim otopinama u n-heksanu bio 76 %. Među PCB-ima je kod oba tla najveća razlika uočena za analitički povrat PCB-138 koji je određivanjem prema standardnim otopinama u *n*-heksanu iz tla Cmrok, odnosno Sapci bio 51 %, odnosno 52 %.

Analitički povrati mikrovalne i ultrazvučne ekstrakcije OC spojeva iz tla Sapci nisu se značajno razlikovali, ali je mikrovalnom ekstrakcijom postignuta veća ponovljivost rezultata. Dva se postupka ekstrakcije ne razlikuju po utrošku otapala i drugih kemikalija i potrebnoj masi uzorka. Prednost mikrovalne ekstrakcije je manji utrošak vremena i što se za razliku od ultrazvučne ekstrakcije izvodi u zatvorenom sustavu i uz bolju kontrolu uvjeta, što doprinosi ponovljivosti. Zbog toga je za određivanje OC pesticida i PCB-a u uzorcima tla prikupljenim na različitim lokacijama, kao i u uzorcima jezerskog sedimenta, kao prikladnija odabrana mikrovalna ekstrakcija.

a)

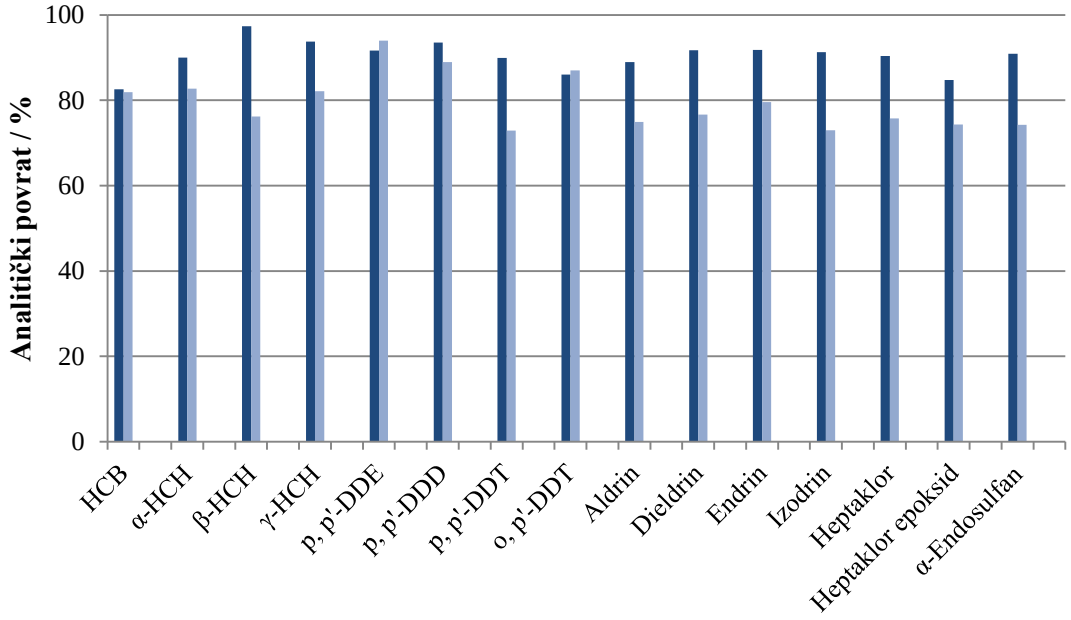


b)

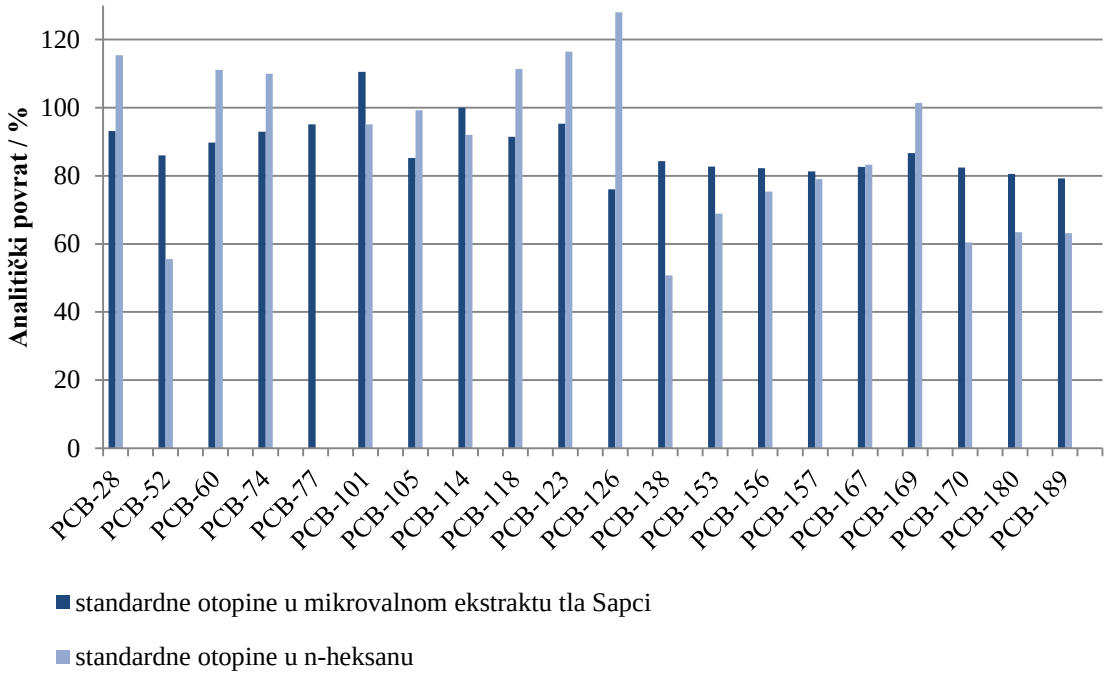


Slika 4.6. Usporedba analitičkih povrata **a)** OC pesticida i **b)** PCB-a iz tla Cmrok određenih prema standardnim otopinama pripravljenim u ekstraktu tla Cmrok i *n*-heksanu

a)



b)



Slika 4.7. Usporedba analitičkih povrata **a)** OC pesticida i **b)** PCB-a iz tla Sapci određenih prema standardnim otopinama pripravljenim u ekstraktu tla Sapci i *n*-heksanu

4.1.4. Analiza organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila u potvrđenim referencijskim uzorcima tla i sedimenta

Kako bi se provjerila pouzdanost analitičkog postupka temeljenog na mikrovalnoj ekstrakciji OC zagađivala iz tla smjesom otapala ψ(*n*-heksan, aceton)=1:1, analizirana su dva potvrđena referencijska uzorka tla (CRM-846 i CRM-847) s potvrđenim masenim udjelima OC pesticida te jedan potvrđeni referencijski uzorak akvatičkog sedimenta (BCR-536) s potvrđenim masenim udjelima PCB-kongenera. Tlo CRM-846 okarakterizirano je kao ilovasto-pjeskovito, a tlo CRM-847 kao glinasto-ilovasto. Uzorak BCR-536 je slatkovodni lučki sediment s visokim masenim udjelom organskog ugljika (w=12 %). Zbog visokih potvrđenih masenih udjela OC pesticida i PCB-a u referencijskim uzorcima smanjena je masa uzorka te proporcionalno i volumen otapala za mikrovalnu ekstrakciju (masa uzorka : volumen otapala = 1 : 6). Ekstrakti su pročišćeni na koloni florisila prema postupku opisanom u **§ 3.7.3** i analizirani plinskom kromatografijom na kolonama Rtx-5 i Rtx-CLP uz detektor zahvata elektrona prema vanjskim standardima pripravljenim u *n*-heksanu.

Rezultati analize OC pesticida u dva referencijska uzorka tla te potvrđene vrijednosti masenih udjela spojeva, 95 %-tni raspon pouzdanosti i 95 %-tni predviđeni raspon (potvrđena vrijednost ± 2 standardne devijacije) prikazani su u **Tablicama 4.7** i **4.8**. Prema dokumentaciji priloženoj uz referencijske uzorke, rezultati analize su prihvatljivi ako su u granicama 95 %-tnog predviđenog raspona masenih udjela analiziranih spojeva. Rezultati analize uzorka CRM-846 (**Tablica 4.7**) pokazuju da su maseni udjeli svih određivanih OC pesticida osim heptaklora u rasponu predviđenih vrijednosti. Štoviše, maseni udjeli četiriju pesticida - γ-HCH, dieldrina, *p,p′*-DDE-a i *p,p′*-DDD-a - u rasponu su pouzdanosti. Analizom uzorka CRM-847 (**Tablica 4.8**) u predviđenom rasponu određeni su maseni udjeli 8 od 11 pesticida, pri čemu su udjeli γ-HCH, aldrina, dieldrina i *p,p′*-DDE-a bili i u 95 %-tnom rasponu pouzdanosti, a maseni udjel *p,p′*-DDD-a blizu donje granice tog raspona. U tom su tlu, uz maseni udjel heptaklora i određeni maseni udjeli β-HCH i α-endosulfana bili niži od donje granice predviđenog raspona. Analitički povrati pojedinih OC pesticida iz dvaju referencijskih tala bili su podjednaki, uz vrlo dobru ponovljivost analize oba tla (RSD <7 % osim za *p,p′*-DDT 12 %). Slični rezultati analitičkih povrata postignuti su mikrovalnom ekstrakcijom OC pesticida iz potvrđenog referencijskog tla CRM-804 u istraživanju Concha-Graña i suradnika.[107] Suprotno tome, Quinete i suradnici[141] su mikrovalnom ekstrakcijom

p,p'-DDE-a, *o,p'*-DDT-a i *p,p'*-DDT-a iz referencijskog tla ERM-CC007 postigli puno više analitičke povrate od očekivanih (od 144 % do 234 %) što su pripisali utjecaju sastojaka matrice uzorka.

Tablica 4.7. Maseni udjeli OC pesticida određeni mikrovalnom ekstrakcijom u tlu CRM-846

Spoj	Maseni udjel / μg kg^{-1}				Analitički povrat[c] / %	RSD / %
	Potvrđena vrijednost[a]	Raspon pouzdanosti	Predviđeni raspon[b]	Nađeno[c]		
α-HCH	256 ± 25,7	230 do 282	123 do 389	146	57	7
β-HCH	327 ± 45,4	279 do 375	87,4 do 567	112	34	7
γ-HCH	147 ± 12,9	134 do 159	80,5 do 213	131	89	6
Aldrin	63,8 ± 7,92	56 do 71,6	23,6 do 104	44,0	69	6
Dieldrin	290 ± 30,0	254 do 326	134 do 446	293,6	101	6
Endrin	222 ± 27,6	188 do 257	78,3 do 367	102	46	7
Heptaklor	70,8 ± 11,1	60,1 do 81,5	14,2 do 127	7,48	11	3
α-Endosulfan	187 ± 27,2	160 do 215	51,8 do 323	59,2	32	7
p,p'-DDE	240 ± 21,6	218 do 262	128 do 352	229	95	5
p,p'-DDD	259 ± 30,3	228 do 291	105 do 413	215	83	6
p,p'-DDT	190 ± 28,6	162 do 219	44,9 do 336	93,7	49	12

[a] srednja vrijednost ± proširena mjerna nesigurnost; [b] potvrđena vrijednost ± dvije standardne devijacije; [c] srednja vrijednost triju određivanja (kolona Rtx-5, ECD)

Tablica 4.8. Maseni udjeli OC pesticida određeni mikrovalnom ekstrakcijom u tlu CRM-847

Spoj	Maseni udjel / μg kg^{-1}				Analitički povrat[c] / %	RSD / %
	Potvrđena vrijednost[a]	Raspon pouzdanosti	Predviđeni raspon[b]	Nađeno[c]		
α-HCH	225 ± 11,3	208 do 241	121 do 328	128	57	2
β-HCH	92,4 ± 4,00	86,4 do 98,3	55,8 do 129	34,0	37	1
γ-HCH	340 ± 15,9	317 do 363	194 do 485	361	106	3
Aldrin	115 ± 7,24	104 do 125	48,7 do 181	105	91	2
Dieldrin	125 ± 8,78	112 do 138	45 do 205	136	109	2
Endrin	377± 29,6	335 do 418	106 do 647	178	47	3
Heptaklor	109 ± 8,82	96,4 do 121	28,1 do 189	19,1	18	6
α-Endosulfan	160 ± 9,59	146 do 175	72,9 do 248	38,6	24	3
p,p'-DDE	218 ± 10,2	204 do 233	125 do 311	218	100	3
p,p'-DDD	228 ± 10,9	212 do 244	129 do 327	203	89	1
p,p'-DDT	172 ± 17,4	148 do 197	13,7 do 331	126	73	12

[a] srednja vrijednost ± proširena mjerna nesigurnost; [b] potvrđena vrijednost ± dvije standardne devijacije; [c] srednja vrijednost triju određivanja (kolona Rtx-5, ECD)

Rezultati analize PCB-kongenera u slatkovodnom lučkom sedimentu uzorka BCR-536, potvrđene vrijednosti njihovih masenih udjela i raspon pouzdanosti prikazani su u **Tablici 4.9**. Prema dokumentaciji priloženoj uz referencijski uzorak sedimenta, potvrđeni maseni udjeli pojedinih PCB-kongenera izračunani su nakon korekcije za sadržaj vode, vrijednost slijepih uzoraka i analitički povrat. Obzirom na visoki udjel organskog ugljika u sedimentu BCR-536 (w=12 %) i njegov mogući negativni utjecaj na analitički povrat PCB-kongenera (**§ 4.1.3**), u ovom su radu maseni udjeli određeni za pojedine kongenere korigirani za analitičke povrate iz tla Cmrok izračunane prema standardima pripravljenim u *n*-heksanu. Tlo Cmrok izabrano je zbog masenog udjela organskog ugljika višeg od 5 %.

Iz rezultata prikazanih u **Tablici 4.9** vidljivo je da su maseni udjeli 8 (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-170 i PCB-180) od 10 analiziranih kongenera PCB-a u rasponu potvrđenih vrijednosti, dok je maseni udjel određen za PCB-105 blizu donje granice tog raspona. Maseni udjeli u sedimentu BCR-536 određeni su za većinu PCB-kongenera analizom mikrovalnog ekstrakta na koloni Rtx-5. Međutim, zbog interferencija sastojaka matrice na toj koloni nije bilo moguće pouzdano odrediti masene udjele za PCB-105, PCB-138 i PCB-156. Maseni udjeli tih triju kongenera određeni su analizom na koloni Rtx-CLPesticides na kojoj nisu uočeni interferirajući pikovi.

Tablica 4.9. Maseni udjeli PCB-kongenera određeni mikrovalnom ekstrakcijom u slatkovodnom lučkom sedimentu BCR-536

Spoj	Maseni udjel / μg kg^{-1}		
	Potvrđena vrijednost[a]	Raspon pouzdanosti	Nađeno[b]
PCB-28	44 ± 5	39 do 49	39,8
PCB-52	38 ± 5	33 do 43	33,6
PCB-101	44 ± 4	40 do 48	43,0
PCB-105	3,5 ± 0,6	2,9 do 4,1	2,35[c]
PCB-118	27,5 ± 2,2	25,3 do 29,7	26,4
PCB-138	27 ± 5	22 do 32	29,7[c]
PCB-153	50 ± 4	46 do 54	53,9
PCB-156	3 ± 0,4	2,6 do 3,4	1,25[c]
PCB-170	13,4 ± 1,4	12 do 14,8	13,0
PCB-180	22,4 ± 2,1	20,3 do 24,5	22,5

[a] srednja vrijednost ± mjerna nesigurnost, [b] srednja vrijednost triju određivanja na koloni Rtx-5 (ECD) ili [c] koloni Rtx-CLPesticides (ECD)

Rezultati analize OC spojeva u potvrđenim referencijskim uzorcima pokazuju da je razrađena metoda, koja obuhvaća mikrovalnu ekstrakciju i plinskokromatografsku analizu pročišćenih ekstrakata na kolonama Rtx-5 i Rtx-CLPesticides uz detekciju ECD-om i primjenu vanjskih standarda pripravljenih u *n*-heksanu, prikladna za analizu OC pesticida i PCB-a u tlu i akvatičkom sedimentu. Masene udjele spojeva određene u uzorcima tla ili sedimenta s visokim sadržajem organskog ugljika (*w>5 %)* potrebno je korigirati za analitički povrat određen analizom modelnog uzorka tla što sličnije matrice i sličnog sadržaja organskog ugljika.

4.1.5. Organoklorovi pesticidi i polikloririrani bifenili u uzorcima tla

Optimirana metoda mikrovalne ekstrakcije OC zagađivala iz tla i plinskokromatografska analiza pročišćenih ekstrakata na kolonama Rtx-5 i Rtx-CLPesticides uz detekciju analita ECD-om te na koloni HP-5MS uz detekciju analita ITD-om primijenjene su za određivanje tragova OC pesticida i specifičnih kongenera PCB-a u tlima skupljenim u trima bitno različitim područjima: strogo zaštićenom području Nacionalnog parka Plitvička jezera, području lovišta Šumbar u blizini Karlovca i urbanom području grada Varaždina.

Na području Plitvičkih jezera uzorci površinskog tla skupljeni su u periodu od travnja 2011. do svibnja 2012. godine po četiri puta na četiri lokacije (**§ 3.5.1**). Istovremeno su uzorci površinskog tla skupljeni i na dvije lokacije na području lovišta Šumbar. Na području grada Varaždina su uzorci površinskog tla skupljeni jednokratno tijekom lipnja i srpnja 2013. godine na 16 gradskih i prigradskih lokacija (**§ 3.5.1**).

U svim uzorcima tla određen je sadržaj organskog ugljika kao svojstvo koje može značajno utjecati na mehanizam i jačinu vezanja OC pesticida i PCB-a u tlu,[106,142] kao i na djelotvornost i selektivnost mikrovalne ekstrakcije i plinskokromatografske analize. Osim sadržaja organskog ugljika uzorcima tala određen je i pH (**Tablica 4.10**).

Tablica 4.10. Maseni udjeli organskog ugljika u tlima i pH tala s različitih lokacija

Lokacija	*w*(SOC) / %	pH (H_2O)	Lokacija	*w*(SOC) / %	pH (H_2O)	Lokacija	*w*(SOC) / %	pH (H_2O)
Plitvička jezera			**Varaždin**			**Varaždin**		
Mukinje	1,79 do 3,18	7,0 do 7,4	**V 1**	3,96	7,8	**V 9**	2,44	7,9
Plitvički Ljeskovac	3,22 do 7,73	6,8 do 7,4	**V 2**	3,04	7,9	**V 10**	2,26	8,3
Homoljac	4,06 do 7,11	6,5 do 7,4	**V 3**	1,81	8,5	**V 11**	1,46	7,9
Kuselj	2,24 do 4,18	6,3 do 7,3	**V 4**	3,67	7,6	**V 12**	2,67	8,0
			V 5	3,14	7,2	**V 13**	5,66	8,0
Šumbar			**V 6**	3,31	7,8	**V 14**	6,34	7,9
Šumbar 1	0,38 do 0,90	6,2 do 7,3	**V 7**	2,67	8,0	**V 15**	2,34	8,0
Šumbar 2	1,69 do 2,39	6,1 do 6,9	**V 8**	3,91	8,0	**V 16**	3,29	7,9

Uzorci tla s područja Plitvičkih jezera i lovišta Šumbar sadržavali su u prosjeku od 0,56 % do 6,14 % organskog ugljika, pri čemu je najniži maseni udjel određen u tlu Šumbar 1, a najviši u tlu na plitvičkoj lokaciji Plitvički Ljeskovac. U uzorcima tala skupljenim na području Varaždina maseni udjeli organskog ugljika bili su u rasponu od 1,46 % do 6,34 % (medijan 3,09 %).

Tla skupljena na području Plitvičkih jezera (pH = 6,3 do 7,4, medijan 7,0) i lovišta Šumbar (pH = 6,1 do 7,3, medijan 6,7) ubrajaju se u slabo kisela do slabo alkalna tla, dok su tla skupljena na području Varaždina (pH = 7,2 do 8,5, medijan 7,9) neutralna do umjereno alkalna.

Masene koncentracije OC zagađivala u mikrovalnim ekstraktima tala, pročišćenim propuštanjem kroz stupac florisila te po potrebi i mućkanjem s koncentriranom sumpornom kiselinom, određene su prema vanjskim standardima pripravljenim u *n*-heksanu. Uzorci su uz detekciju ECD-om paralelno analizirani na dvije različite kolone, a kvantitativno su određeni samo spojevi čiji su pikovi detektirani na obje kolone. Plinskokromatografska analiza uz detektor stupicu iona primijenjena je za kvalitativnu analizu kako bi se dodatno potvrdio identitet OC spojeva detektiranih u ekstraktima tala.

Organoklorova zagađivala u tlu na području NP Plitvička jezera i lovišta Šumbar

NP Plitvička jezera podijeljen je u nekoliko različitih zona, utvrđenih prema prirodnim vrijednostima i potrebama upravljanja. Prostori visoke prirodne vrijednosti i malih potreba za upravljanjem proglašeni su zonom stroge zaštite. Prostori koji zahtijevaju poseban tip upravljanja kako bi im se očuvale vrijednosti proglašeni su zonom aktivne zaštite, dok su prostori niske prirodne vrijednosti i velikih potreba za upravljanjem proglašeni zonom korištenja. Zoniranje NP Plitvička jezera temelji se na principima zaštite i očuvanja prirodnih i kulturnih vrijednosti, na uvažavanju problema i prijedloga ustanovljenih kroz proces javnog sudjelovanja lokalne zajednice, Prostornom planu te na planovima za turistički razvoj prostora.[143] Za područje NP Plitvička jezera utvrđene su sljedeće zone: 1) zona stroge zaštite (podijeljena na zonu najstrože zaštite i zonu vrlo stroge zaštite), 2) zona aktivne zaštite (podijeljena na zonu aktivne zaštite staništa i zonu aktivne zaštite šumskih ekoloških sustava) i 3) zona korištenja (podijeljena na zonu korištenja i zonu rekreacije i turističke infrastrukture). Kojoj zoni zaštite pripadaju tla analizirana u ovom istraživanju navedeno je u **§ 3.5.1**.

OC zagađivala analizirana su u ukupno 16 uzoraka tla s područja Plitvičkih jezera te 8 uzoraka tla s područja lovišta Šumbar. Ni u jednom od tih uzoraka nisu detektirani mjerljivi maseni udjeli kongenera PCB-a te OC pesticida heptaklora, heptaklor epoksida i α-endosulfana. Učestalost i maseni udjeli ostalih OC pesticida određenih u plitvičkim i šumbarskim tlima prikazani su u **Tablicama 4.11** i **4.12**. Najučestaliji je bio *p,p'*-DDE koji je identificiran u 15 uzoraka tla s Plitvičkih jezera (medijan 0,68 μg kg^{-1} suhog tla) i 7 uzoraka s lovišta Šumbar (medijan 0,61 μg kg^{-1} suhog tla). U plitvičkim tlima po učestalosti su slijedili HCB identificiran u više od pola uzoraka (medijan 0,08 μg kg^{-1} suhog tla), α-HCH i γ-HCH identificirani u više od jedne trećine uzoraka, i *p,p'*-DDT identificiran u gotovo trećini uzoraka. Prema lokacijama uzorkovanja, najveći broj OC pesticida (10) detektiran je u tlima s lokacije Kuselj koja se nalazi u zoni aktivne zaštite šumskih ekoloških sustava na rubnom sjeveroistočnom dijelu Nacionalnog parka i ujedno je najbliža gradu Slunju. Učestalost pojavljivanja OC pesticida na lokaciji Kuselj prikazana je na **Slici 4.8**. Najmanje spojeva, samo tri (HCB, α-HCH, *p,p'*-DDE), detektirano je na lokaciji Homoljac koja se nalazi u zoni aktivne zaštite staništa. U tlima s lokacije Plitvički Ljeskovac, koja se nalazi u zoni najstrože zaštite, detektirana su četiri OC pesticida (HCB, γ-HCH, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT), a u tlima u

zoni naselja Mukinje detektirano je šest OC pesticida (HCB, α-, β- i γ-HCH, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT). Ciklodienski insekticidi aldrin, endrin, izodrin i dieldrin detektirani su jedino u tlima s lokacije Kuselj (**Slika 4.9**). Dieldrin i aldrin detektirani su u sva četiri uzorka iako je njihova uporaba zabranjena u Hrvatskoj još 1972. godine te se oni ne primjenjuju već nekoliko desetljeća. Aldrin se u okolišu vrlo brzo razgrađuje u stabilniji, ali i toksičniji dieldrin. U skladu s tim su maseni udjeli dieldrina u tlu bili značajno viši od masenih udjela aldrina (**Tablica 11**), a ujedno i najviši od svih masenih udjela OC pesticida određenih u plitvičkim tlima. Prisutnost dieldrina potvrđena je i GC-MS analizom (**Slika 4.10**). Osim masenih udjela ciklodienskih insekticida, i maseni su udjeli HCH-izomera bili najviši u tlima s lokacije Kuselj pri čemu je suma masenih udjela α- i γ-HCH bila u rasponu od 1,27 μg kg^{-1} do 6,42 μg kg^{-1} suhog tla. U sva je četiri uzorka tla s lokacije Kuselj omjer masenih udjela α-HCH/γ-HCH bio značajno niži od 1 (raspon od 0,07 do 0,39) što upućuje na skorašnji unos niskih koncentracija novog γ-HCH u okoliš. Viši maseni udjel γ-HCH nego α-HCH u tlu može djelomično biti posljedica donedavne lokalne uporabe insekticida lindana koji sadrži >90 % γ-HCH (zabranjen u Hrvatskoj za primjenu u poljoprivredi i šumarstvu 2005. godine), ali i novog unosa lindana putem atmosfere iz udaljenih krajeva u kojima se još uvijek koristi.

Tablica 4.11. Maseni udjeli OC pesticida u uzorcima tla skupljenim na području NP Plitvička jezera (*N*=16)

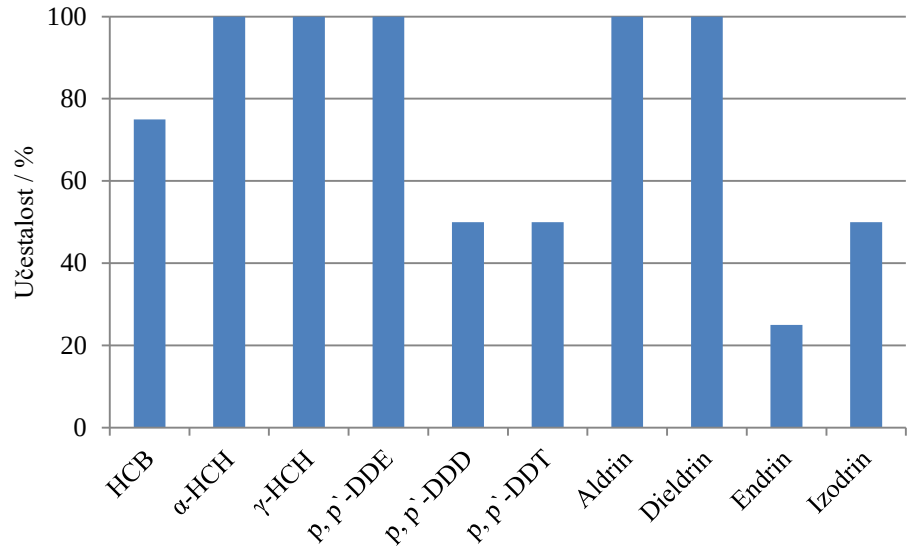
Spoj	*n*	Maseni udjel / μg kg^{-1} suhog tla	
		Raspon[a]	Srednja vrijednost[a] (SD)
HCB	9	0,06 do 0,26	0,13 (0,06)
α-HCH	6	0,23 do 1,45	0,45 (0,50)
β-HCH	1	0,23	
γ-HCH	6	0,19 do 4,97	2,09 (2,11)
p,p'-DDE	15	0,10 do 2,12	0,81 (0,68)
p,p'-DDD	2	0,47 do 0,86	0,67
p,p'-DDT	5	0,35 do 0,88	0,60 (0,29)
Aldrin	4	0,58 do 2,12	1,02 (0,81)
Dieldrin	4	2,70 do 35,17	15,48 (14,17)
Endrin	1	0,35	
Izodrin	2	0,23 do 0,34	0,29

N ukupan broj uzoraka; *n* broj pozitivnih uzoraka; [a] raspon i srednja vrijednost u pozitivnim uzorcima; SD standardna devijacija

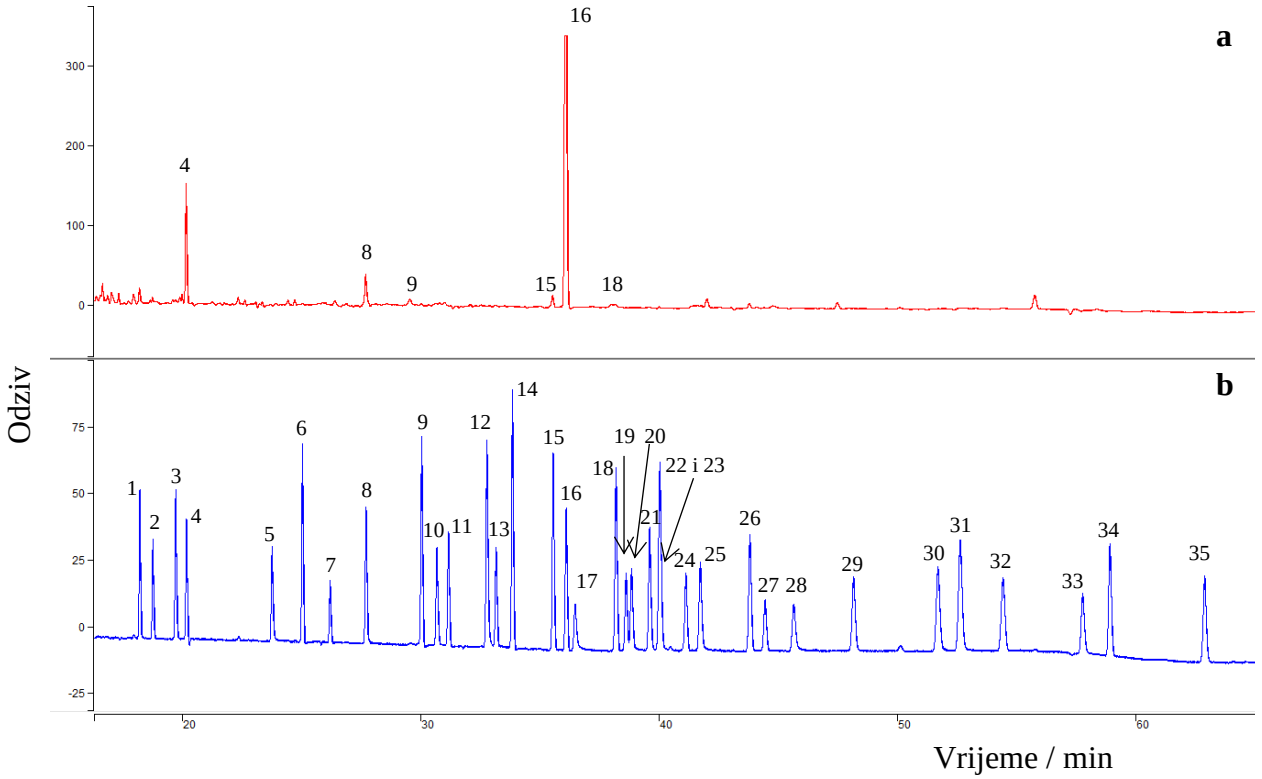
Tablica 4.12. Maseni udjeli OC pesticida u uzorcima tla skupljenih na području lovišta Šumbar (*N*=8)

Spoj	*n*	Maseni udjel / µg kg^{-1} suhog tla	
		Raspon[a]	Medijan[b]
p,p'-DDE	7	0,32 do 1,56	0,61
p,p'-DDT	6	0,22 do 0,84	0,26
Aldrin	1	0,28	0
Dieldrin	3	0,11 do 0,16	0

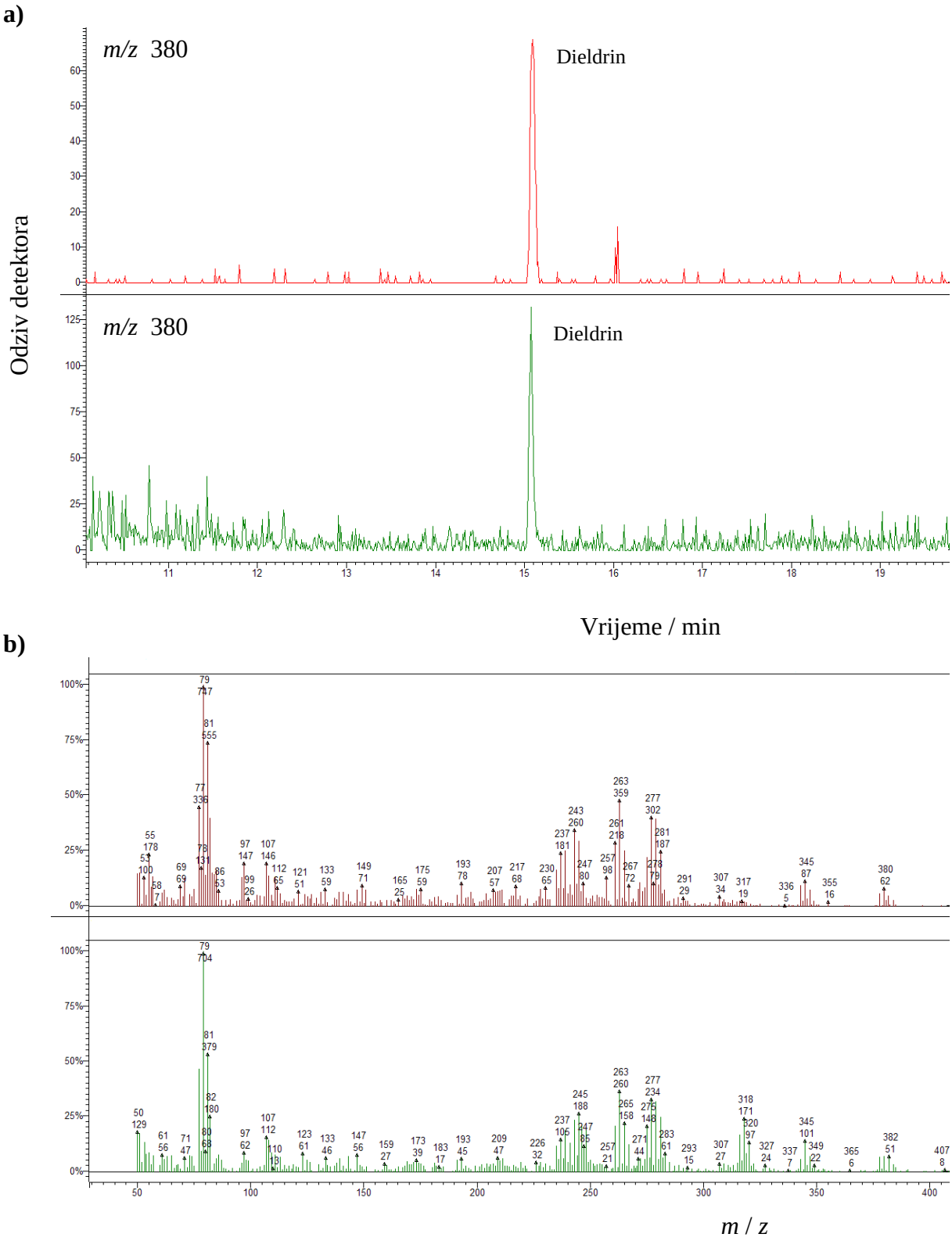
N ukupan broj uzoraka; *n* broj pozitivnih uzoraka; [a] raspon u pozitivnim uzorcima; 0 ispod granice detekcije; [b] medijan udjela u svim uzorcima



Slika 4.8. Učestalost pojavljivanja OC pesticida u uzorcima tla skupljenim na lokaciji Kuselj



Slika 4.9. GC-ECD kromatogrami (kolona Rtx-5) **a)** uzorka tla Kuselj i **b)** standardne otopine OC pesticida i PCB-a u *n*-heksanu.
Masene koncentracije spojeva u standardnoj otopini: od 4,09 ng mL^{-1} do 13,38 ng mL^{-1} za OC pesticide te od 9,52 ng mL^{-1} do 15,10 ng mL^{-1} za PCB-e. Oznake pikova odgovaraju spojevima navedenim u **Tablici 4.1**



Slika 4.10. a) Fragmentogrami masa karakteristični za dieldrin i **b)** spektri masa dieldrina detektiranog u uzorku tla Kuselj (crveno) i u standardnoj otopini pripravljenoj u *n*-heksanu (zeleno). Masena koncentracija dieldrina u standardnoj otopini je 114,21 ng mL^{-1}

U tlima s područja lovišta Šumbar identificirana su u mjerljivim masenim udjelima samo četiri OC pesticida (**Tablica 4.12**). Uz najučestalije *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT u tri je uzorka određen dieldrin, a u jednom aldrin. Maseni udjeli dieldrina i aldrina u šumbarskim tlima bili su značajno niži nego u tlima s plitvičke lokacije Kuselj dok su maseni udjeli *p,p'*-DDE-a i *p,p'*-DDT-a u tlima skupljenim na četiri lokacije na području Plitvičkih jezera i dvije lokacije na području Šumbara bili podjednaki. U svim uzorcima tala u kojima su detektirani i *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT omjer njihovih masenih udjela bio je viši od 1. Raspon omjera *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT bio je od 1,09 do 2,15 u plitvičkim tlima te od 1,11 do 2,41 u šumbarskim tlima. Iz toga se može zaključiti da na promatranim lokacijama nema značajnog novog unosa *p,p'*-DDT-a u okoliš, na što upućuju ne samo viši maseni udjeli već i značajno veća učestalost njegovog razgradnog produkta *p,p'*-DDE-a u analiziranim tlima.

Maseni udjeli OC pesticida u uzorcima tala s područja Plitvičkih jezera i Šumbara bili su na razini globalnog onečišćenja okoliša ovim spojevima. Maseni udjeli HCH-izomera podjednaki su udjelima određenim u uzorcima tla pašnjaka i šumskih tala u Češkoj,[144] šumskog tla u Brazilu[51] te uzorcima tla skupljenog na planini Taurus u Turskoj,[5] dok su niži od masenih udjela ovih spojeva određenih u tlu skupljenom u pozadinskom, zaštićenom području u Rumunjskoj.[56] Najviši maseni udjeli spojeva tipa DDT-a, detektirani u plitvičkim i šumbarskim tlima, za jedan su red veličine manji od najnižih udjela određenih u tlima s gradskih, ruralnih i pozadinskih lokacija u Srednjoj Europi (uključujući Češku, Hrvatsku, Srbiju, Crnu Goru i Bosnu i Hercegovinu).[12] Suprotno tome, maseni udjeli dieldrina detektirani u plitvičkom tlu na lokaciji Kuselj bili su značajno viši od udjela određenih u planinskim tlima (0,58 μg kg^{-1}do 2,78 μg kg^{-1}) i pozadinskim tlima (do 1,60 μg kg^{-1}) skupljenim u Češkoj.[58] Međutim, iako najviši, maseni udjeli dieldrina bili su značajno niži od 0,1 mg kg^{-1} što je maksimalno dozvoljena vrijednost sume masenih udjela ciklodienskih insekticida aldrina, dieldrina i endrina propisana u Hrvatskoj samo za poljoprivredna tla Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja.[145]

Organoklorova zagađivala u tlu na području Varaždina

Varaždin je grad u kojem postoji prehrambena, tekstilna i metaloprerađivačka industrija smješten u sjeverozapadnom dijelu Hrvatske uz rijeku Dravu. Ima oko 45000 stanovnika i grad je srednje veličine u Hrvatskoj. Lokacije za uzorkovanje tla u kojem su analizirani OC

spojevi odabrane su tako da budu ravnomjerno raspoređene na području grada. Uzorci tla skupljeni su na javno dostupnim površinama koje se nalaze u različitom okruženju (na primjer uz prometnice, škole, šumu, blizu industrije) i za koje nije poznato jesu li ikada bile direktno izložene izvorima OC pesticida ili PCB-a. Iako su se zbog blizine potencijalnih izvora zagađenja, kao što su smetlišta, bivše vojarne i metalna industrija, na pojedinim lokacijama mogle očekivati više razine onečišćenja, maseni udjeli detektiranih OC zagađivala bili su na svim lokacijama niski i na razini globalnog onečišćenja okoliša. U **Tablici 4.13** prikazani su učestalost i maseni udjeli pojedinih OC pesticida i kongenera PCB-a identificiranih u uzorcima tla s područja Varaždina. Rezultati su korigirani za analitičke povrate pojedinih OC spojeva određene iz tri uzorka varaždinskih tala u koja su dodani u masenim udjelima od 0,39 μg kg^{-1} do 1,76 μg kg^{-1} suhog tla. Analitički povrati bili su u rasponu od 56 % za PCB-157 do 91 % za aldrin, s pripadajućim RSD vrijednostima od 12 % za PCB-153 do 33 % za PCB-189.

Najviša suma masenih udjela OC spojeva detektiranih u pojedinom uzorku (26,17 μg kg^{-1} suhog tla) određena je u tlu skupljenom na Dravskom otoku na mjestu udaljenom oko 8 m od šume i 5 m od makadamskog puta, a najniža (2,19 μg kg^{-1} suhog tla) u tlu skupljenom na mjestu između kule i nasipa na Starom gradu.

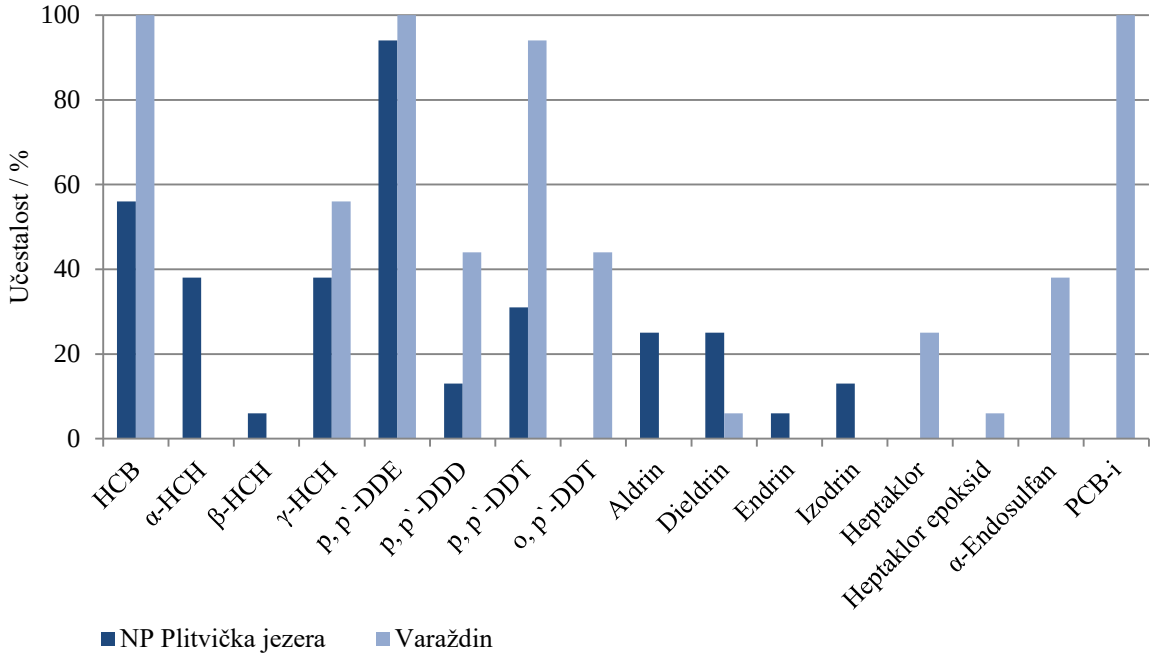
Tablica 4.13. Maseni udjeli OC pesticida i PCB-a u uzorcima tla s područja Varaždina (*N*=16)

Spoj	*n*	Maseni udjel / μg kg^{-1} suhog tla	
		Raspon[a]	Medijan[b]
HCB	16	0,05 do 1,82	0,08
γ-HCH	9	0,09 do 0,20	0,12
p,p'-DDE	16	0,49 do 6,79	1,18
p,p'-DDD	7	0,24 do 2,95	0
p,p'-DDT	15	0,29 do 7,38	1,61
o,p'-DDT	7	0,20 do 2,76	0
Dieldrin	1	0,21	0
Heptaklor	4	0,12 do 0,27	0
Heptaklor epoksid	1	1,623	0
α-Endosulfan	6	0,79 do 0,95	0
PCB-28[c]	15	0,15 do 0,83	0,37
PCB-101[c]	8	0,13 do 0,77	0,06
PCB-105	5	0,22 do 0,46	0
PCB-118[c]	8	0,17 do 0,64	0
PCB-138[c]	15	0,11 do 1,77	0,34
PCB-153[c]	14	0,13 do 1,37	0,38
PCB-156	3	0,19 do 0,51	0
PCB-157	1	0,28	
PCB-167	3	0,09 do 0,31	0
PCB-170	11	0,16 do 1,44	0,22
PCB-180[c]	14	0,06 do 1,49	0,31

N ukupan broj uzoraka; *n* broj pozitivnih uzoraka; [a] raspon u pozitivnim uzorcima; [b] medijan udjela u svim uzorcima; 0 ispod granice detekcije; [c] indikatorski PCB-kongeneri

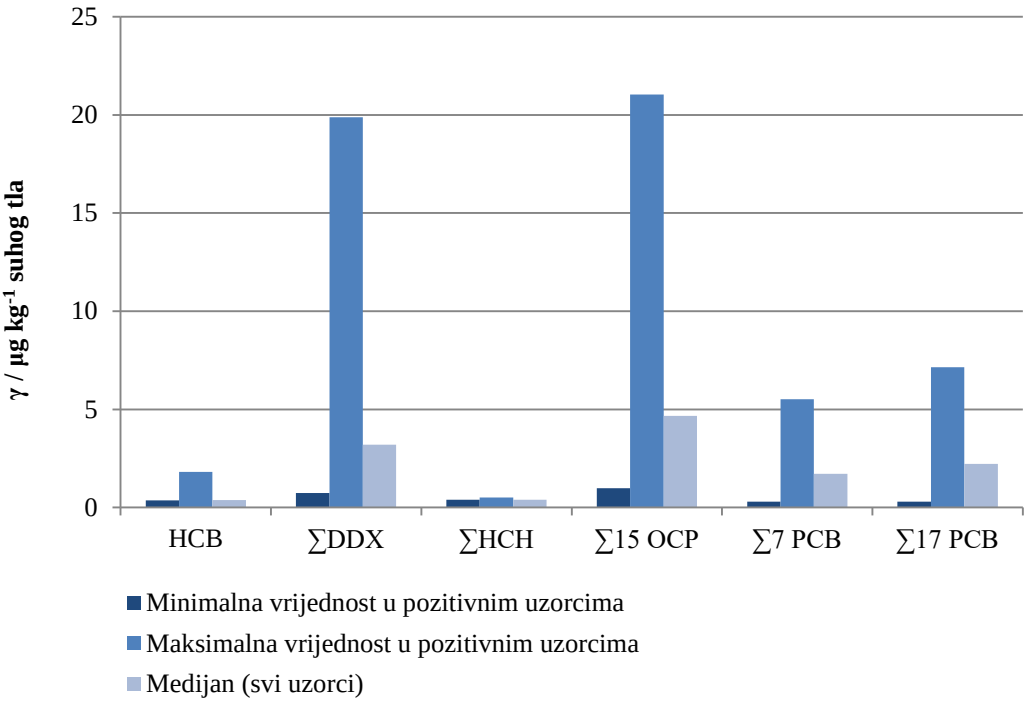
Od analiziranih OC pesticida, α-HCH, β-HCH, aldrin, endrin i izodrin nisu detektirani u ni jednom od 16 analiziranih uzoraka tla. HCB i *p,p'*-DDE detektirani su u svim uzorcima, *p,p'*-DDT u 15 uzoraka, γ-HCH u 9 uzoraka, a ostali pesticidi u manje od 50 % uzoraka (**Slika 4.11**). Najviši maseni udjeli i podjednaka učestalost pojavljivanja određeni su za *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT. Za većinu uzoraka bilo je moguće izračunati omjer masenih udjela *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT. Taj je omjer u devet uzoraka bio <1 (raspon vrijednosti od 0,29 do 0,96), a u 6 uzoraka >1 (raspon vrijednosti od 1,10 do 1,70). Medijan vrijednosti omjera *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT određenih u 15 uzoraka bio je 0,96. Takvi rezultati upućuju na stalan unos malih koncentracija *p,p'*-DDT-a u okoliš grada Varaždina, što nije zabilježeno na lokacijama NP Plitvička jezera i Šumbara. Činjenica da u ni jednom uzorku tla na području Varaždina nije bio detektiran α-HCH, dok je γ-HCH izmjeren u više od 50 % uzoraka, upućuje na zaključak

da i na tom području kao i na području NP Plitvička jezera postoji novi unos vrlo niskih masenih koncentracija γ-HCH što se i ovdje može pripisati donedavnoj lokalnoj primjeni lindana ili prijenosu ovog insekticida putem atmosfere iz udaljenih područja.



Slika 4.11. Učestalost pojavljivanja OC pesticida i kongenera PCB-a u uzorcima tala s područja NP Plitvička jezera i Varaždina

Za razliku od uzoraka tla s područja NP Plitvička jezera i Šumbara u kojima PCB-kongeneri nisu bili mjerljivi, tragovi ovih spojeva detektirani su u svim uzorcima tala s područja Varaždina (**Slika 4.11**). Raspon sume masenih udjela identificiranih kongenera PCB-a bio je od 0,29 μg kg^{-1} do 7,14 μg kg^{-1} suhog tla (medijan 2,25 μg kg^{-1} suhog tla), pri čemu je najveći udio u sumi činilo sedam indikatorskih kongenera (**Slika 4.12**). Raspon masenih udjela ukupnih indikatorskih kongenera bio je od 0,29 μg kg^{-1} do 5,52 μg kg^{-1} suhog tla (medijan 1,71 μg kg^{-1} suhog tla). Jedini indikatorski kongener koji nije bio detektiran ni u jednom uzorku bio je PCB-52. Od ostalih kongenera PCB-a samo je PCB-170 identificiran u više od 50 % uzoraka, dok četiri kongenera - PCB-60, PCB-74, PCB-123 i PCB-189 - nisu detektirana ni u jednom uzorku.



Slika 4.12. Maseni udjel HCB-a i sume masenih udjela spojeva DDT-tipa (ΣDDX), HCH-izomera (ΣHCH), 15 analiziranih OC pesticida (Σ15 OCP) te 7 indikatorskih kongenera PCB-a (Σ7 PCB) i 17 analiziranih kongenera PCB-a (Σ17 PCB) u uzorcima tala skupljenim na području Varaždina

Ukupni maseni udjeli sedam indikatorskih kongenera određeni u uzorcima varaždinskih tala bili su niži od ukupnih masenih udjela pet indikatorskih kongenera (PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180) određenih u uzorcima tala iz pet većih europskih gradova.[146] Raspon ukupnih masenih udjela pet indikatorskih kongenera u tlu bio je od 0,15 μg kg^{-1} do 41 μg kg^{-1} suhog tla (medijan 2,6 μg kg^{-1} suhog tla) u gradu Aveiro (Portugal), od 1,9 μg kg^{-1} do 23 μg kg^{-1} suhog tla (medijan 9,4 μg kg^{-1} suhog tla) u Glasgowu (Škotska), od 0,67 μg kg^{-1} do 29 μg kg^{-1} suhog tla (medijan 2,1 μg kg^{-1} suhog tla) u Ljubljani (Slovenija), od 0,72 μg kg^{-1} do 86 μg kg^{-1} suhog tla (medijan 6,6 μg kg^{-1} suhog tla) u Torinu (Italija) te od 0,54 μg kg^{-1} do 47 μg kg^{-1} suhog tla (medijan 2,3 μg kg^{-1} suhog tla) u Uppsali (Švedska). Ukupni maseni udjeli indikatorskih kongenera u uzorcima tla iz Varaždina bili su također niži od ukupnih masenih udjela šest indikatorskih kongenera (raspon od 7,2 μg kg^{-1} do 17,2 μg kg^{-1} suhog tla, medijan 10,4 μg kg^{-1} suhog tla) određenih u uzorcima tla skupljenim na pet lokacija na području Sofije u Bugarskoj.[147]

4.1.6. Organoklorovi pesticidi i poliklorirani bifenili u uzorcima jezerskog sedimenta

Uzorci jezerskih sedimenata u kojima su određivana OC zagađivala skupljeni su 2012. godine na području NP Plitvička jezera u Prošćanskom jezeru i jezerima Kozjak i Kaluđerovac, te u Velikom jezeru na području lovišta Šumbar.

NP Plitvička jezera nalazi se u gorskom dijelu Hrvatske, na južnom dijelu gorskog lanca Male Kapele, na nadmorskoj visini od 450 m do 1280 m. Sastoji se od 16 jezera koja se pružaju u nizu od juga prema sjeveru od kojih 12 pripada uzvodnim Gornjim jezerima, a četiri nizvodnim Donjim jezerima. Prošćansko jezero prvo je u nizu Gornjih jezera, a nalazi se na nadmorskoj visini od 636 m. S površinom od 0,68 km^2 i dubinom od 37 m drugo je po veličini u cijelom sustavu. Jezero Kozjak je posljednje u nizu Gornjih jezera, te je ujedno najveće (0,83 km^2) i najdublje (46 m) jezero Plitvičkih jezera. Razlika u nadmorskoj visini među njima je oko 100 m. Jezero Kaluđerovac, jedno od većih Donjih jezera, nalazi se na nadmorskoj visini od 505 m, a najveća dubina je 13 m.

Na području lovišta Šumbar nalaze se tri jezera nastala na mjestima kopova gline. Najveće je Veliko jezero (650 m x 300 m), staro tridesetak godina, s dubinom vode od 1 m do 12 m.

Jezerski sedimenti uzorkovani su korerima tako da ih je za analizu bilo moguće podijeliti na dva (Šumbar) ili tri (Plitvička jezera) segmenata da bi se dobio uvid u vertikalnu raspodjelu OC zagađivala. U svakom segmentu jezerskih sedimenata određen je sadržaj organskog ugljika. Iz rezultata prikazanih u **Tablici 4.14** jasno je vidljiva ovisnost masenog udjela organskog ugljika u plitvičkim jezerskim sedimentima o dubini analiziranog segmenta. Takve se razlike ne uočavaju kod sedimenta iz šumbarskog Velikog jezera što se može pripisati razlici u dubini vode na kojoj su uzorkovani šumbarski i plitvički jezerski sedimenti. Uzorak sedimenta iz Velikog jezera uzorkovan je neposredno uz obalu na dubini od svega 0,5 m, dok su uzorci sedimenata triju plitvičkih jezera uzorkovani u sredini jezera na mjestu najveće dubine vode. U sva tri plitvička jezera najviši udjeli organskog ugljika određeni su u površinskom sloju (prvih 5 cm) sedimenta. U sedimentima iz jezera Kozjak i Kaluđerovac sadržaj organskog ugljika smanjuje se s povećanjem dubine analiziranog segmenta, dok je u dva podpovršinska segmenta (od 5 cm do 10 cm i >10 cm) sedimenta iz Prošćanskog jezera maseni udjel organskog ugljika podjednak.

Obzirom na pH, svi su segmenti plitvičkih jezerskih sedimenata kao i površinski segment sedimenta šumbarskog Velikog jezera slabo alkalni. Po niskoj pH vrijednosti izdvaja se jako kiseli podpovršinski segment Velikog jezera.

Tablica 4.14. Maseni udjel organskog ugljika u uzorcima jezerskih sedimenata skupljenim na području NP Plitvička jezera i lovišta Šumbar 2012. godine

Lokacija	Segment / cm	*w*(SOC) / %	pH (H_2O)
Plitvička jezera			
Proščansko jezero	0 do 5	3,91	7,6
	5 do 10	2,84	7,7
	> 10	2,99	7,6
Kozjak	0 do 5	3,26	7,4
	5 do 10	2,45	7,4
	> 10	1,03	7,4
Kaluđerovac	0 do 5	1,68	7,6
	5 do 10	0,99	7,5
	> 10	0,21	7,4
Šumbar			
Veliko jezero	0 do 5	0,15	7,4
	5 do 10	0,15	5,0

OC pesticidi i PCB-i ekstrahirani su iz uzoraka sedimenata mikrovalnom ekstrakcijom nakon čega su ekstrakti pročišćeni propuštanjem kroz stupac florisila. Iako se florisil vrlo često koristi za pročišćavanje ekstrakata sedimenta,[49,65,72,96] u ovom se istraživanju taj pristup nije pokazao dovoljno djelotvornim, djelomično i zbog relativno male mase primijenjenog sorbensa. Zbog velikog sadržaja interferirajućih sastojaka matrice, ekstrakti sedimenata morali su se dodatno pročišćavati izmućkavanjem s koncentriranom sumpornom kiselinom, pri čemu se razgrađuju ciklodienski insekticidi dieldrin i endrin. Stoga te spojeve nije bilo moguće analizirati u ekstraktima sedimenata. Dodatno su, zbog uklanjanja sumpora koji je vrlo često sadržan u sedimentima,[148] ekstrakti plitvičkih sedimenata pročišćavani izmućkavanjem s bakrenim prahom i živom. OC zagađivala su u pročišćenim ekstraktima identificirana i kvantitativno određena plinskom kromatografijom na dvije različito polarne kolone uz detekciju ECD-om. Kvantitativno su određeni samo spojevi čiji su pikovi

detektirani na obje kolone. U **Tablicama 4.15** i **4.16** prikazani su maseni udjeli OC pesticida i kongenera PCB-a određeni u segmentima sedimenata iz triju plitvičkih jezera: Prošćanskog jezera, jezera Kozjak i jezera Kaluđerovac. Prikazani su samo maseni udjeli spojeva koji su detektirani u barem jednom uzorku.

Tablica 4.15. Maseni udjeli OC pesticida u uzorcima sedimenata skupljenih iz triju jezera na području NP Plitvička jezera 2012. godine

Spoj	Maseni udjel / μg kg^{-1} suhog sedimenta								
	Prošćansko jezero			Jezero Kozjak			Jezero Kaluđerovac		
	Segment / cm								
	0 do 5	5 do 10	> 10	0 do 5	5 do 10	> 10	0 do 5	5 do 10	> 10
HCB	ND	ND	ND	ND	ND	0,05	ND	0,06	ND
α-HCH	ND	ND	0,08	ND	ND	ND	ND	0,06	ND
β-HCH	0,16	ND	0,12	ND	0,13	0,49	0,14	ND	ND
γ-HCH	0,09	0,14	0,10	ND	0,09	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	1,63	2,80	2,39	1,00	1,16	ND	0,30	0,46	0,30
p,p'-DDD	0,77	2,58	2,44	1,07	0,41	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	0,07	0,21	0,21	0,08	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDT	ND	0,13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptaklor	0,07	0,08	ND	ND	0,22	ND	0,07	ND	ND
Heptaklor epoksid	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND nije detektirano

Tablica 4.16. Maseni udjeli kongenera PCB-a u uzorcima sedimenata skupljenih iz triju jezera na području NP Plitvička jezera 2012. godine

Spoj	Maseni udjel / μg kg^{-1} suhog sedimenta								
	Prošćansko jezero			Jezero Kozjak			Jezero Kaluđerovac		
	Segment / cm								
	0 do 5	5 do 10	> 10	0 do 5	5 do 10	> 10	0 do 5	5 do 10	> 10
PCB-74	0,20	0,21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB-101	ND	0,20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB-105	ND	ND	ND	0,46	0,19	ND	0,07	ND	ND
PCB-114	0,18	ND	ND	ND	0,186	ND	ND	ND	ND
PCB-118	ND	0,09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB-123	0,19	0,28	0,26	ND	0,14	ND	ND	0,12	ND
PCB-138	ND	0,45	ND	ND	0,17	ND	ND	ND	ND
PCB-153	ND	0,26	0,11	ND	0,14	ND	ND	ND	ND
PCB-167	ND	ND	ND	ND	0,13	0,25	ND	ND	ND
PCB-170	0,14	0,15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB-180	ND	0,14	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	ND

ND nije detektirano

U plitvičkim jezerskim sedimentima detektirano je ukupno 10 pesticidnih OC zagađivala. Najučestaliji je bio *p,p'*-DDE koji nije detektiran samo u najdubljem segmentu sedimenta iz jezera Kozjak. Najveći broj (devet) OC pesticida detektiran je u sedimentu iz Prošćanskog jezera u kojem su u sva tri segmenta detektirani γ-HCH, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD i *p,p'*-DDT. U tom su sedimentu određeni i najviši maseni udjeli OC pesticida. Raspon sume masenih udjela OC pesticida u segmentima sedimenta iz Prošćanskog jezera bio je od 2,82 μg kg^{-1} u površinskom sedimentu do 5,93 μg kg^{-1} suhog sedimenta u segmentu dubine od 5 cm do 10 cm. Ukupnom masenom udjelu OC pesticida najviše su doprinosili spojevi tipa DDT-a: *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT i *o,p'*-DDT. Najniži ukupni maseni udjel spojeva DDT-tipa (2,47 μg kg^{-1} suhog sedimenta) određen je u površinskom segmentu prošćanskog sedimenta, dok je u dva dublja segmenta njihov maseni udjel bio podjednak: 5,72 μg kg^{-1} suhog sedimenta u segmentu od 5 cm do 10 cm i 5,04 μg kg^{-1} suhog sedimenta u segmentu dubljem od 10 cm. Međutim, ukupni maseni udjeli spojeva DDT-tipa kao i ukupnih OC pesticida nisu značajno ovisili o dubini analiziranog segmenta prošćanskog sedimenta.

U segmentima sedimenta iz jezera Kozjak detektirano je ukupno sedam pesticidnih OC spojeva. Raspon sume njihovih masenih udjela bio je od 0,55 μg kg^{-1} suhog sedimenta u najdubljem segmentu do 2,15 μg kg^{-1} suhog sedimenta u površinskom segmentu. Ukupnom masenom udjelu OC pesticida u prva dva segmenta najviše su doprinosili *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDD, spojevi koji u trećem segmentu uopće nisu detektirani. Najniži ukupni maseni udjeli OC pesticida u rasponu 0,30 μg kg^{-1} do 0,58 μg kg^{-1} suhog sedimenta, određeni su u pojedinim segmentima sedimenta iz jezera Kaluđerovac. U sedimentu tog jezera detektirano je ukupno četiri pesticidnih OC spojeva, pri čemu je od spojeva DDT-tipa u sva tri segmenta određen samo *p,p'*-DDE.

Omjer masenih udjela α-HCH/γ-HCH kao pokazatelj prijašnjeg ili skorašnjeg unosa γ-HCH u okoliš, bilo je moguće izračunati samo za najdublji segment sedimenta iz Prošćanskog jezera u kojem su detektirana oba HCH-izomera. Vrijednost omjera od 0,65, kao i činjenica da je γ-HCH za razliku od α-HCH detektiran i u druga dva segmenta prošćanskog sedimenta upućuje na nedavni unos vrlo niskih masenih koncentracija γ-HCH u okoliš na toj lokaciji. Tragovi γ-HCH detektirani su i u sedimentu jezera Kozjak, ali samo u segmentu od 5 do 10 cm.

Omjer masenih udjela *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT kao pokazatelj starog ili skorašnjeg unosa *p,p'*-DDT-a u okoliš, bilo je moguće izračunati u sva tri segmenta sedimenta iz Prošćanskog

jezera te u površinskom segmentu sedimenta iz jezera Kozjak. Vrijednosti ovog omjera bile su u svim uzorcima puno više od jedan (raspon od 11,42 do 24,36) što upućuje na stari unos *p,p'*-DDT-a koji se najvećim dijelom već razgradio. Razgradni produkt *p,p'*-DDE detektiran je u 89 %, a izvorni spoj u manje od 50 % uzoraka jezerskih sedimenata, što potvrđuje da na tom području nema značajnijeg novog unosa *p,p'*-DDT-a u okoliš.

Maseni udjeli pojedinačnih kongenera PCB-a bili su u sedimentima svih triju plitvičkih jezera niži od masenih udjela OC pesticida. Šest od 17 analiziranih kongenera PCB-a nije detektirano u ni jednom uzorku (PCB-28, PCB-52, PCB-60, PCB-156, PCB-157 i PCB-189), dok su ostali kongeneri detektirani u po jednom uzorku (PCB-101, PCB-118), dva uzorka (PCB-74, PCB-114, PCB-138, PCB-167, PCB-170, PCB-180), tri uzorka (PCB-105, PCB-153) i pet (PCB-123) uzoraka. Najmanji broj kongenera PCB-a detektiran je u uzorku sedimenta iz jezera Kaluđerovac: po jedan kongener u prva dva segmenta i ni jedan kongener u najdubljem segmentu. Najveći broj kongenera određen je u podpovršinskim segmentima (5 cm do 10 cm) sedimenta Prošćanskog jezera (osam) i jezera Kozjak (sedam). Raspon sume masenih udjela detektiranih kongenera PCB-a bio je od 0,07 μg kg^{-1} suhog sedimenta u površinskom sedimentu jezera Kaluđerovac do 1,78 μg kg^{-1} suhog sedimenta u segmentu od 5 cm do 10 cm sedimenta Prošćanskog jezera. Drugi po redu najviši ukupni maseni udjel PCB-a (1,02 μg kg^{-1} suhog sedimenta) određen je u podpovršinskom segmentu (5 cm do 10 cm) sedimenta jezera Kozjak. Zanimljivo je da je u podpovršinskom (5 cm do 10 cm) segmentu sedimenta i Prošćanskog jezera i jezera Kozjak broj detektiranih PCB-kongenera bio veći, a suma njihovih masenih udjela viša nego u površinskom segmentu.

Usporedbom masenih udjela OC spojeva i organskog ugljika u uzorcima sedimenata iz triju plitvičkih jezera opaženo je da su najveći broj i najviši maseni udio zagađivala određeni u sedimentu iz Prošćanskog jezera koji je sadržavao i najviše organskog ugljika. Sediment iz jezera Kaluđerovac, u kojem je određeno najmanje OC pesticida i PCB-a, sadržavao je i najmanje organskog ugljika. Povezanost sadržaja organskog ugljika i masenih udjela OC zagađivala u jezerskom sedimentu potvrđena je i značajnom pozitivnom linearnom korelacijom (r = 0,712) ukupnih masenih udjela OC pesticida i masenih udjela organskog ugljika određenih u pojedinačnim segmentima sedimenata iz triju plitvičkih jezera. Takav rezultat u skladu je s literaturnim podacima.[46,149–151]

Opterećenost sedimenata triju plitvičkih jezera OC pesticidima i PCB-ima smanjuje se u skladu s međusobnim položajem tih jezera. Najviše spojeva i u najvišem masenom udjelu

određeno je u Prošćanskom jezeru koje je prvo u nizu jezera. U njega utječe rijeka Matica koja nastaje spajanjem Crne i Bijele rijeke u naselju Plitvički Ljeskovac. Najmanje OC zagađivala i u najnižem ukupnom masenom udjelu određeno je u sedimentu iz jezera Kaluđerovac koje pripada skupini Donjih jezera. Maseni udjeli OC spojeva u svim su jezerskim sedimentima vrlo niski i posljedica su njihove postojanosti i prijenosa na velike udaljenosti. Rezultati pokazuju da na području NP Plitvička jezera nema značajnog novog unosa postojanih organskih zagađivala kao što su OC pesticidi i PCB-i što je u skladu s očekivanjima s obzirom da je to najstariji i najpoznatiji nacionalni park u Hrvatskoj, a uvršten je i na UNESCO-ovu *Listu svjetske kulturne baštine*.

Uzorak sedimenta iz Velikog jezera na području lovišta Šumbar podijeljen je na dva segmenta: (0 do 5) cm i (5 do 10) cm. U površinskom segmentu su od OC pesticida detektirani samo tragovi β-HCH (0,60 μg kg^{-1} suhog sedimenta) i heptaklora (0,02 μg kg^{-1} suhog sedimenta), dok PCB-kongeneri nisu detektirani. U dubljem segmentu ovog uzorka sedimenta nije detektiran niti jedan od analiziranih OC spojeva.

Pregledom literature može se uočiti da je, za razliku od ovog istraživanja u kojem su uzorci jezerskog sedimenta skupljeni unutar zaštićenog područja nacionalnog parka, većina istraživanja OC zagađivala u jezerskim, ali i drugim akvatičkim sedimentima provedena u urbanim ili ruralnim područjima izloženim različitim antropogenim utjecajima. Maseni udjeli OC pesticida i PCB-a određeni u plitvičkim jezerskim sedimentima podjednaki su masenim udjelima ovih spojeva u uzorcima jezerskih sedimenata iz Engleske[66] i Kanade[49], dok su u jezerskom sedimentu iz Egipta maseni udjeli HCH-izomera i PCB-a bili viši.[152] Dio literaturnih podataka o masenim udjelima OC zagađivala u akvatičkim sedimentima prikazan je u **Tablicama 2.7, 2.8 i 2.9**.

U literaturi je opisano istraživanje u kojem su OC pesticidi i PCB-i analizirani u uzorcima jezerskih sedimenata skupljenim u nepalskom nacionalnom parku Sagarmatha.[153] Međutim, obzirom na položaj, nadmorsku visinu i klimatske uvjete, to je područje potpuno drugačije od područja NP Plitvička jezera. Sagarmatha se nalazi na području najvišeg planinskog vrha na Zemlji, Mount Everesta. Uzorkovan je samo površinski sloj jezerskog sedimenta (do 3 cm), a analizirani su *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, α-, β-, γ- i δ- izomeri HCH, HCB te 14 kongenera PCB-a među kojima i sedam indikatorskih. Za razliku od plitvičkih jezerskih sedimenata, u uzorcima sedimenata iz Sagarmathe maseni udjeli PCB-a bili su viši nego udjeli OC pesticida. Suma masenih udjela

kongenera PCB-a u pojedinom uzorku jezerskog sedimenta iz Sagarmathe bila je kao i u plitvičkim uzorcima niža od 2 ng g^{-1} suhog uzorka. Najučestaliji su bili *tetra-*, *penta-* i *heksa-*klorirani PCB-kongeneri. Suma masenih udjela spojeva DDT-tipa bila je (0,19 ± 0,27) ng g^{-1} suhog uzorka, što je niže od masenih udjela tih spojeva u plitvičkim jezerskim sedimentima. Maseni udjeli HCH-izomera bili su u svim uzorcima jezerskog sedimenata iz Sagarmathe ispod granice određivanja (<0,1 ng g^{-1} suhog uzorka), dok je HCB detektiran u udjelu od (0,08 ± 0,04) ng g^{-1} suhog uzorka. Prisutnost ovih zagađivala u tako udaljenom području, izoliranom od ljudskih utjecaja, potvrda je njihove postojanosti i prijenosa atmosferom na velike udaljenosti te je u skladu s teorijom da se OC spojevi nošeni zračnim strujama akumuliraju u područjima visoke nadmorske visine i niskih temperatura.

4.2. Analiza organoklorovih zagađivala u lebdećim česticama u zraku

4.2.1. Linearnost odziva detektora zahvata elektrona i granice detekcije

Analiza OC spojeva u ekstraktima lebdećih čestica provedena je usporedno na dvije plinskokromatografske kolone različite polarnosti: slabo polarnoj koloni Rtx-5 i srednje polarnoj koloni DB-17MS. Svi analizirani spojevi bili su dobro odvojeni na obje kolone. Linearnost odziva detektora zahvata elektrona ispitana je analizom niza standardnih otopina OC pesticida i PCB-a pripravljenih u *n*-heksanu u kojima su koncentracije analita bile u rasponu koji se očekuje u ekstraktima lebdećih čestica (**Tablica 3.5**). Odziv detektora zahvata elektrona bio je na obje kolone linearan za svih sedam analiziranih OC pesticida i 20 kongenera PCB-a u cijelom navedenom koncentracijskom području. Koeficijenti korelacije (r) površine kromatografskih pikova i odziva detektora bili su u rasponu od 0,9953 do 0,9995 pri analizi na koloni Rtx-5 i od 0,9936 do 0,9993 pri analizi na koloni DB-17MS.

Granica detekcije pojedinih spojeva u lebdećim česticama u zraku određena je na temelju kromatograma spojeva ekstrahiranih iz uzoraka čestica u koje su dodani OC pesticidi i PCB-i pri čemu je minimalan omjer površine pika analita i šuma osnovne linije bio 3:1. Pri analizi OC spojeva u lebdećim česticama u zraku granice detekcije bile su na koloni Rtx-5 u rasponu od 0,026 pg m^{-3} do 0,082 pg m^{-3} za OC pesticide i od 0,091 pg m^{-3} do 1,130 pg m^{-3} za kongenere PCB-a, dok su na koloni DB-17MS bile u rasponu od 0,026 pg m^{-3} do 0,119 pg m^{-3} za OC pesticide i od 0,059 pg m^{-3} do 0,283 pg m^{-3} za PCB-e.

4.2.2. Djelotvornost ultrazvučne ekstrakcije organoklorovih zagađivala iz lebdećih čestica $PM_{2,5}$ u zraku

OC pesticidi i kongeneri PCB-a akumulirani su iz frakcije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ ultrazvučnom ekstrakcijom sa smjesom otapala ψ(*n*-heksan, aceton) = 1:1 postupkom opisanim u **§ 3.8.2**. Djelotvornost i ponovljivost tog postupka određena je ekstrakcijom filtara sa sakupljenim česticama na koje su dodane poznate mase OC analita. Koncentracije pojedinih spojeva određene u ekstraktima tako pripravljenih uzoraka korigirane su za koncentraciju istih spojeva izvorno prisutnih u česticama. Na taj je način obrađeno sedam

uzoraka. U **Tablici 4.17** prikazani su rasponi masenih udjela (*w*) pojedinog spoja u česticama te rasponi, srednje vrijednosti i relativne standardne devijacije analitičkih povrata za svaki analizirani spoj. Analitički povrati prikazani su kao srednje vrijednosti povrata određenih analizom uzoraka na dvije različite kolone: Rtx-5 i DB-17MS. Pri masenim udjelima pojedinih OC pesticida u česticama od 0,041 ng mg^{-1} do 1,045 ng mg^{-1} raspon srednjih vrijednosti analitičkih povrata bio je od 36 % za HCB do 87 % za *p,p'*-DDD, uz relativnu standardnu devijaciju od 7 % do 32 %. Analitički povrati kongenera PCB-a bili su, osim za PCB-52, viši od povrata OC pesticida uz niže vrijednosti relativnih standardnih devijacija. Pri masenim udjelima pojedinih kongenera PCB-a u česticama od 0,048 ng mg^{-1} do 2,700 ng mg^{-1} raspon srednjih vrijednosti povrata bio je od 64 % za PCB-60 do 97 % za PCB-138, uz relativnu standardnu devijaciju od 9 % do 24 %. Izuzetak je PCB-52 čiji analitički povrat je bio 30 %. Djelotvornost i ponovljivost ultrazvučne ekstrakcije za većinu su analita zadovoljavajuće, posebice ako se uzmu u obzir niski maseni udjeli analita u česticama te složenost postupka koji obuhvaća višekratnu ekstrakciju i uparavanje ekstrakta do suha što može negativno utjecati na određivanje hlapljivijih analita.

Tablica 4.17. Maseni udjeli OC spojeva dodanih česticama te djelotvornost i ponovljivost određivanja OC pesticida i PCB-a u lebdećim česticama $PM_{2,5}$ u zraku ultrazvučnom ekstrakcijom

Spoj	*w* / ng mg^{-1}	Povrat[a] / % (*N*=7)		
		Raspon	Srednja vrijednost	RSD
HCB	0,04 do 0,32	23 do 51	36	32
α-HCH	0,04 do 0,33	67 do 78	73	7
β-HCH	0,13 do 1,00	48 do 80	61	20
γ-HCH	0,05 do 0,37	56 do 93	70	19
p,p'-DDE	0,12 do 0,91	71 do 103	83	16
p,p'-DDD	0,13 do 1,05	79 do 94	87	7
p,p'-DDT	0,13 do 1,02	46 do 101	71	30
PCB-28	0,05 do 0,40	65 do 85	71	11
PCB-52	0,05 do 0,39	23 do 37	30	18
PCB-60	0,05 do 0,39	55 do 74	64	12
PCB-74	0,05 do 0,41	51 do 77	67	14
PCB-77	0,05 do 0,41	56 do 100	75	22
PCB-101	0,05 do 0,40	71 do 93	79	10
PCB-105	0,05 do 0,37	55 do 88	71	20
PCB-114	0,05 do 0,41	57 do 97	75	22
PCB-118	0,05 do 0,41	76 do 97	82	9
PCB-123	0,05 do 0,39	53 do 96	68	24
PCB-126	0,05 do 0,42	66 do 103	85	15
PCB-138	0,05 do 0,40	75 do 125	97	19
PCB-153	0,05 do 0,38	62 do 107	90	23
PCB-156	0,05 do 0,40	60 do 101	82	20
PCB-157	0,05 do 0,41	65 do 102	86	17
PCB-167	0,05 do 0,41	68 do 109	86	19
PCB-169	0,05 do 0,41	62 do 99	80	20
PCB-170	0,05 do 0,38	59 do 109	83	23
PCB-180	0,05 do 0,40	47 do 84	67	24
PCB-189	0,05 do 0,38	58 do 97	72	20

[a] srednja vrijednost određena analizom uzoraka na kolonama Rtx-5 i DB-17MS; *N* broj uzoraka

4.2.3. Organoklorovi pesticidi i poliklorirani bifenili u uzorcima lebdećih čestica u zraku

Uzorci lebdećih čestica $PM_{2,5}$ za analizu OC zagađivala uzorkovani su 2010. godine u sjevernom stambenom dijelu Zagreba s umjerenim prometom. Učestalost i masene koncentracije OC pesticida i PCB-a u skupljenim uzorcima lebdećih čestica u zraku uspoređene su s prijašnjim podacima o učestalosti i razinama tih spojeva u uzorcima lebdećih čestica skupljenim na istoj lokaciji u razdoblju od 2000. do 2003. godine. U tom su razdoblju

skupljane i analizirane frakcije lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}) koje obuhvaćaju i čestice $PM_{2,5}$. Istraživanja provedena u razdoblju od listopada 2000. do svibnja 2001. godine kada su paralelno skupljane i analizirane frakcije čestica $PM_{2,5}$ i PM_{10} pokazala su da su OC spojevi najvećim dijelom sadržani u frakciji čestica manjeg promjera (**Tablica 4.18**). Rasponi masenih koncentracija pojedinih OC spojeva u česticama $PM_{2,5}$ i PM_{10} nisu slijedili normalnu raspodjelu te su statistički uspoređeni Wilcoxonovim testom usklađenih parova. Rezultati su pokazali da se masene koncentracije spojeva određene u dvije različite frakcije lebdećih čestica u zraku statistički značajno ne razlikuju (p>0,05) što potvrđuje da su OC pesticidi i kongeneri PCB-a najvećim dijelom sadržani u frakciji čestica $PM_{2,5}$. Stoga su 2010. godine za analizu OC spojeva skupljane samo čestice $PM_{2,5}$.

Tablica 4.18. Masene koncentracije OC pesticida i PCB-a u uzorcima lebdećih čestica $PM_{2,5}$ i PM_{10} skupljenim u Zagrebu od listopada 2000. do svibnja 2001. godine

Spoj	PM_{10} (N=30)			$PM_{2,5}$ (N=30)		
	n	γ / pg m^{-3}		n	γ / pg m^{-3}	
		Raspon[a]	Medijan[b]		Raspon[a]	Medijan[b]
HCB	18	0,89 do 27,8	2,72	16	0,96 do 22,8	1,55
α-HCH	12	0,74 do 3,80	0	11	0,44 do 4,64	0
β-HCH	27	3,74 do 42,2	18,2	27	5,84 do 59,2	25,8
γ-HCH	27	2,38 do 14,6	5,74	30	2,34 do 12,9	6,33
p,p'-DDE	27	1,91 do 34,8	6,89	25	0,71 do 33,1	6,37
p,p'-DDD	9	1,09 do 16,6	0	11	1,99 do 25,0	0
p,p'-DDT	25	1,35 do 26,7	7,80	22	3,26 do 43,3	7,68
PCB-28	13	2,22 do 59,5	0	10	1,65 do 42,9	0
PCB-52	0			0		
PCB-101	2	12,4 do 32,8	0	2	4,63 do 21,8	0
PCB-138	18	0,87 do 9,53	2,21	20	0,56 do 19,6	7,57
PCB-153	11	2,63 do 10,5	0	8	2,74 do 14,1	0
PCB-180	0			0		

N ukupan broj uzoraka; *n* broj pozitivnih uzoraka; [a] raspon koncentracija u pozitivnim uzorcima; [b] medijan koncentracija u svim uzorcima; 0 označava koncentracije ispod granice detekcije

Kako bi se postigla zadovoljavajuća osjetljivost analize pojedinih OC spojeva sorbiranih na česticama u zraku potrebno je na filtrima skupiti dovoljnu masu čestica odnosno kroz filtar prosisati dovoljan volumen zraka. Prethodna istraživanja su pokazala da prosisavanje velikog volumena zraka kroz isti filtar tijekom duljeg razdoblja, na primjer prosisavanje po 100 m^3 zraka dnevno tijekom sedam uzastopnih dana, uzrokuje gubitke svih analiziranih OC pesticida

te kongenera PCB-28, PCB-52 i PCB-101 zbog njihova hlapljenja s površine već skupljenih lebdećih čestica.[154] Tijekom skupljanja aerosola mogu s čestica ishlapiti značajne količine PCB-a, pri čemu gubitci nastali hlapljenjem strogo ovise o parcijalnom tlaku pojedinog PCB-kongenera i temperaturi zraka.[82] Zbog toga su u okviru istraživanja provedenih u ovom radu uzorci lebdećih čestica skupljani prosisavanjem po 100 m^3 zraka kroz jedan filtar tijekom 24 sata. Kako bi se skupila dovoljna masa čestica za analizu, čestice su skupljane tijekom uzastopnih sedam dana, svakog dana paralelno na po dva filtra. Jedan sedmodnevni uzorak čestica za ekstrakciju OC spojeva činilo je 14 filtara kroz koje je prosisano ukupno oko 1400 m^3 zraka.

Masene koncentracije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ u ukupno 22 tjedna uzorka skupljena 2010. godine bile su u rasponu od 8,73 μg m^{-3} do 72,00 μg m^{-3} (medijan 20,70 μg m^{-3}) (**Tablica 3.3**). Uzorci su skupljani tijekom tri zimska i tri ljetna mjeseca. Srednje tjedne vrijednosti temperature zraka tijekom skupljanja uzoraka bile su u rasponu od -4,3 °C do 27,3 °C (medijan 11,3 °C) (**Tablica 3.3**). Sezonske varijacije masenih koncentracija čestica $PM_{2,5}$ u zraku potvrđene su njihovom korelacijom s temperaturom zraka uz primjenu Spearmanovog koeficijenta korelacije rangova. Ustanovljeno je da se masene koncentracije čestica u zraku značajno snižavaju s povišenjem temperature zraka (r_s = -0,830, p<0,05). Najviša koncentracija čestica izmjerena je u siječnju pri temperaturi od -4,3 °C, a najniža krajem srpnja pri temperaturi od 20,1 °C.

Rezultati analize OC spojeva u uzorcima čestica $PM_{2,5}$ skupljenim u Zagrebu 2010. godine prikazani su u **Tablici 4.19**. Pri izračunavanju masenih koncentracija spojeva u uzorcima čestica $PM_{2,5}$ u zraku rezultati su korigirani za analitički povrat. Masene koncentracije pojedinačnih OC pesticida u pozitivnim uzorcima čestica $PM_{2,5}$ bile su u rasponu od 0,04 pg m^{-3} za γ-HCH do 24,35 pg m^{-3} za β-HCH. U zimskom su periodu najviše koncentracije određene za β-HCH, a u ljetnom za HCB. U oba razdoblja uzorkovanja najučestaliji je bio γ-HCH detektiran u 19 (86 %) tjednih uzoraka čestica $PM_{2,5}$, dok je *p,p'*-DDD detektiran u samo jednom zimskom uzorku. Više masene koncentracije β-HCH od γ-HCH u lebdećim česticama u zraku mogu se objasniti razlikom u hlapljivosti ovih dvaju izomera, što bitno utječe na njihovu raspodjelu u okolišu, pa tako i u atmosferi. Pri 20 °C tlak para β-izomera je 4,9 × 10^{-5} Pa, a γ-izomera 1,9 × 10^{-2} Pa.[21] β-HCH, koji je ujedno i najstabilniji HCH-izomer, zbog značajno je manje hlapljivosti skloniji zaostajanju na česticama od γ-HCH, dok se u plinovitoj fazi može očekivati veći udio γ-HCH.[155] Podjednake

masene koncentracije β-HCH kao u Zagrebu (6,3 pg m^{-3} do 23,7 pg m^{-3}) određene su u česticama $PM_{2,5}$ skupljenim 2002./2003. godine u Pekingu, gdje je masena koncentracija tog izomera činila najveći udio u sumi masenih koncentracija α-, β-, γ- i δ-izomera HCH.[78]

Omjeri masenih koncentracija α-HCH/γ-HCH i *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT često se koriste za procjenu postoji li novi unos γ-HCH i *p,p'*-DDT-a u okoliš. Ukoliko je taj omjer manji od jedan smatra se da novi unos postoji. U uzorcima lebdećih čestica skupljenim 2010. godine je omjere α-HCH/γ-HCH i *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT bilo moguće izračunati u samo četiri uzorka. Omjer α-HCH/γ-HCH bio je manji od jedan (raspon od 0,28 do 0,66) u tri zimska uzorka čestica, dok je u jednom ljetnom uzorku bio veći od jedan (3,18). Omjer *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT bio je u dva zimska uzorka manji od jedan (0,168 i 0,333), a u dva zimska uzorka veći od jedan (2,189 i 3,865). *p,p'*-DDT detektiran je u samo jednom, a *p,p'*-DDE ni u jednom ljetnom uzorku čestica.

Masene koncentracije pojedinačnih kongenera PCB-a u pozitivnim uzorcima čestica $PM_{2,5}$ bile su u rasponu od 0,04 pg m^{-3} za PCB-123, koji je detektiran samo u dva zimska uzorka, do 5,44 pg m^{-3} za PCB-153 koji je detektiran u 8 (36 %) uzoraka. Najčešće je detektiran PCB-170 (u 19 tj. 91 % uzoraka), dok PCB-157 nije detektiran ni u jednom uzorku. Učestalost i koncentracije pojedinih kongenera u česticama $PM_{2,5}$ u zraku određene 2010. godine bile su niže nego u uzorcima zraka (plinovita faza + ukupne čestice) skupljenim na istoj lokaciji 2007./2008. godine u kojima je redovito detektirano svih šest indikatorskih PCB kongenera.[95] Takav rezultat je u skladu s opažanjima da je samo 1 % do 2 % od ukupne koncentracije PCB-a u atmosferi sorbirano na česticama.[156]

U usporedbi s drugim urbanim sredinama, masene koncentracije indikatorskih kongenera PCB-a izmjerene u lebdećim česticama $PM_{2,5}$ u zraku u Zagrebu 2010. bile su niže od masenih koncentracija određenih u česticama $PM_{(>0,95\text{-}30)}$ u Solunu (sjeverna Grčka) 2008. godine (raspon medijana masenih koncentracija od 0 pg m^{-3} za PCB-138 do 86,4 pg m^{-3} za PCB-180),[83] a podjednake masenim koncentracijama izmjerenim u $PM_{2,5}$ i PM_{10} u kineskom gradu Taiyuanu 2006. godine.[60] U Taiyuanu je raspon maksimalnih masenih koncentracija indikatorskih kongenera PCB-a bio od 1,3 pg m^{-3} za PCB-118 do 2,4 pg m^{-3} za PCB-28 u $PM_{2,5}$ te od 0,8 pg m^{-3} za PCB-180 do 10 pg m^{-3} za PCB-118 u PM_{10}. Ukupno su na česticama identificirana 144 kongenera PCB-a, a suma njihovih masenih koncentracija bila je u rasponu od 27 pg m^{-3} do 149 pg m^{-3} (medijan 46 pg m^{-3}) u $PM_{2,5}$ te od 16 pg m^{-3} do 190 pg m^{-3} (medijan 49 pg m^{-3}) u PM_{10}.[60] Slični su i rezultati analize 37 kongenera PCB-a u lebdećim

česticama skupljenim 2002./2003. u Pekingu gdje je raspon sume njihovih masenih koncentracija bio od 17 pg m^{-3} do 168,4 pg m^{-3} (medijan 79,7 pg m^{-3}) u $PM_{2,5}$ te od 30,1 pg m^{-3} do 150,9 pg m^{-3} (medijan 78,3 pg m^{-3}) u PM_{10}.[78] Masene koncentracije 144 kongenera PCB-a izmjerene 2012. godine u lebdećim česticama u zraku u druga dva velika kineska grada s razvijenom industrijom (Linfen i Datong) bile su niže nego u Taiyuanu i Pekingu.[121] Medijan sume masenih koncentracija identificiranih kongenera PCB-a bio je 21,58 pg m^{-3} u $PM_{2,5}$ i 24,3 pg m^{-3} u $PM_{2,5-10}$ u zraku u Linfenu te 11,9 pg m^{-3} u $PM_{2,5}$ i 17,4 pg m^{-3} u $PM_{2,5-10}$ u zraku u Datongu.[121]

Tablica 4.19. Masene koncentracije OC pesticida i PCB-a u uzorcima lebdećih čestica $PM_{2,5}$ skupljenim u Zagrebu u zimskim i ljetnim mjesecima 2010. godine

Spoj	zima 2010., *N*=11			ljeto 2010., *N*=11		
	n	γ / pg m^{-3}		*n*	γ / pg m^{-3}	
		Raspon[a]	Medijan[b]		Raspon[a]	Medijan[b]
HCB	7	0,54 do 7,54	2,25	3	1,21 do 3,45	0
α-HCH	3	0,22 do 0,71	0	1	0,79	0
β-HCH	8	2,52 do 24,3	4,26	2	0,15 do 1,93	0
γ-HCH	11	0,42 do 2,71	0,95	8	0,04 do 1,00	0,15
p,p'-DDE	10	0,13 do 1,84	0,96	0	0	0
p,p'-DDD	1	2,60	0	0	0	0
p,p'-DDT	4	0,40 do 1,66	0	1	1,60	0
PCB-28[c]	0	0	0	1	1,27	0
PCB-52[c]	0	0	0	5	0,30 do 0,86	0
PCB-60	1	1,166	0	1	0,92	0
PCB-74	11	0,57 do 2,13	0,67	1	0,15	0
PCB-101[c]	4	0,22 do 1,73	0	0	0	0
PCB-105	0	0	0	1	0,33	0
PCB-114	5	0,17 do 3,73	0	6	0,07 do 1,49	0,07
PCB-118	0	0	0	1	0,59	0
PCB-123	2	0,05 do 0,19	0	0	0	0
PCB-138[c]	6	0,73 do 1,98	0,73	4	0,31 do 0,48	0
PCB-153[c]	7	0,69 do 5,44	1,42	1	0,16	0
PCB-156	6	0,11 do 1,13	0,11	0	0	0
PCB-157	0	0	0	0	0	0
PCB-167	6	0,26 do 0,90	0,26	4	0,12 do 0,81	0
PCB-170	11	0,63 do 1,68	0,77	10	0,63 do 4,62	1,04
PCB-180[c]	6	0,09 do 0,73	0,09	0	0	0
PCB-189	1	0,32	0	1	0,13	0

N ukupan broj uzoraka; *n* broj pozitivnih uzoraka; [a] raspon koncentracija u pozitivnim uzorcima; [b] medijan koncentracija u svim uzorcima; [c] indikatorski kongeneri PCB-a; 0 označava koncentracije ispod granice detekcije

U **Tablici 4.20** prikazani su rezultati analize OC spojeva u tjednim uzorcima čestica PM_{10} skupljenim u razdoblju od listopada 2000. do prosinca 2003. na istoj lokaciji u sjevernom dijelu Zagreba na kojoj su skupljane čestice $PM_{2,5}$ 2010. godine. Srednje tjedne temperature zraka bile su u tom razdoblju u rasponu od -7,6 °C do 25,8 °C (medijan 11,1 °C), dok je raspon masenih koncentracija lebdećih čestica PM_{10} u zraku bio od 3,83 μg m^{-3} do 98,41 μg m^{-3} (medijan 28,88 μg m^{-3}). Najviša koncentracija čestica izmjerena je pri -7,6 °C, a najniža pri 21,6 °C. Rezultati analize OC spojeva u česticama PM_{10} svrstani su u **Tablici 4.20** prema razdoblju uzorkovanja čestica u tri skupine: rezultate analize uzoraka skupljenih od listopada 2000. do prosinca 2001., zatim od siječnja do prosinca 2002. te od siječnja do prosinca 2003. godine. Masene koncentracije pojedinih OC pesticida u pozitivnim uzorcima lebdećih čestica u zraku u razdoblju od 2000. do 2003. godine bile su u rasponu od 0,02 pg m^{-3} za α-HCH do 42,18 pg m^{-3} za β-HCH. Kao i u 2010. godini, i u prethodnom je razdoblju najviša masena koncentracija određena za β-HCH, dok je najučestaliji bio γ-HCH određen u 154 (97 %) od ukupno 161 analiziranog uzorka.

OC pesticidi su od 2000. do 2003. godine i u 2010. godini analizirani u ukupno 183 tjedna uzorka čestica u zraku. U tim su uzorcima najčešće detektirani HCH-izomeri (γ-HCH u 96 % uzoraka, β-HCH u 83 % uzoraka i α-HCH u 73 % uzoraka). Po učestalosti su slijedili *p,p'*-DDT i *p,p'*-DDE određeni u 82 % i 80 % uzoraka. HCB je određen u 56 %, a *p,p'*-DDD u 52 % uzoraka. Valja uočiti da su masene koncentracije i učestalost većine pesticida u lebdećim česticama u zraku bile u uzorcima skupljenim 2010. godine (**Tablica 4.19**) znatno niže nego u uzorcima skupljenim od 2000. do 2003. godine (**Tablica 4.20**).

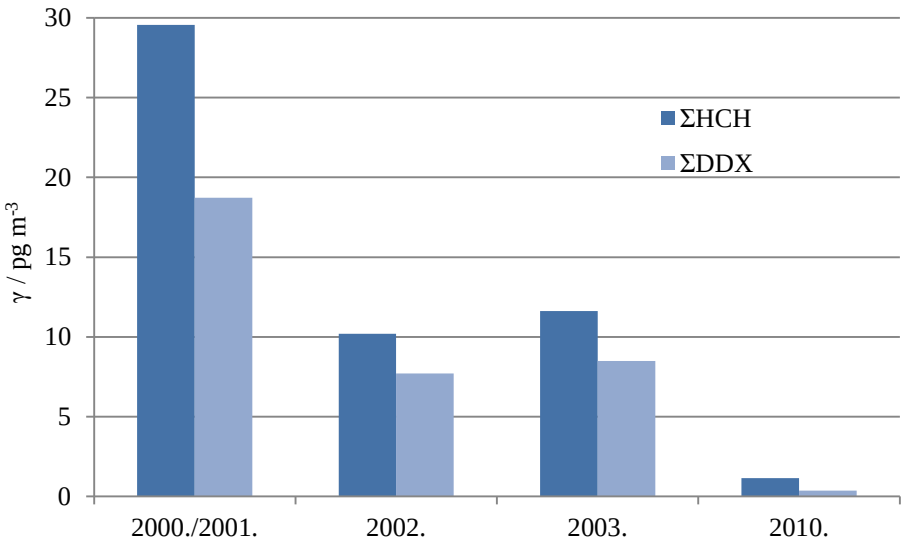
Tablica 4.20. Masene koncentracije OC pesticida i PCB-a u uzorcima lebdećih čestica PM_{10} skupljenim u Zagrebu 2000./2001. (*N*=57 za OC pesticide i šest indikatorskih PCB-kongenera, *N*=27 za ostalih 11 PCB-kongenera), 2002. (*N*=52) i 2003. (*N*=52)

Spoj	2000./2001.			2002.			2003.		
	n	γ / pg m^{-3}		*n*	γ / pg m^{-3}		*n*	γ / pg m^{-3}	
		Raspon[a]	Medijan[b]		Raspon[a]	Medijan[b]		Raspon[a]	Medijan[b]
HCB	19	0,89 do 27,8	0	44	0,28 do 24,5	6,24	30	0,04 do 10,4	0,22
α-HCH	39	0,74 do 25,2	2,32	50	0,02 do 15,6	1,73	41	0,83 do 6,89	2,28
β-HCH	54	1,99 do 42,2	14,10	46	0,48 do 28,8	4,82	41	1,45 do 17,6	3,93
γ-HCH	54	1,60 do 23,9	8,26	52	0,31 do 19,0	3,22	50	0,10 do 15,1	4,74
p,p'-DDE	54	0,60 do 40,9	7,31	45	0,07 do 17,0	2,43	38	0,26 do 29,2	1,62
p,p'-DDD	34	0,74 do 27,0	3,10	21	1,18 do 20,7	0	39	0,27 do 14,3	3,94
p,p'-DDT	52	0,50 do 26,7	6,06	41	0,12 do 8,39	3,60	52	0,20 do 11,5	2,47
PCB-28[c]	40	0,64 do 81,0	9,05	34	0,50 do 101	2,67	50	0,16 do 36,1	7,15
PCB-52[c]	26	0,66 do 5,32	0	23	0,06 do 5,65	0	37	0,09 do 14,7	0,59
PCB-60	12	0,53 do 1,52	0	33	0,08 do 14,4	1,01	26	0,06 do 18,0	0,03
PCB-74	6	0,18 do 16,2	0	18	0,39 do 35,8	0	14	0,88 do 8,13	0
PCB-101[c]	3	12,4 do 32,8	0	30	1,13 do 76,4	3,78	45	0,30 do 27,6	5,16
PCB-105	5	0,98 do 4,92	0	8	0,29 do 2,49	0	5	0,08 do 2,79	0
PCB-114	9	0,54 do 7,30	0	6	0,06 do 1,79	0	8	0,32 do 3,45	0
PCB-118	26	0,56 do 10,2	4,07	22	0,54 do 11,8	0	24	0,92 do 23,6	0
PCB-123	1	0,51	0	11	0,24 do 5,13	0	12	0,15 do 5,40	0
PCB-138[c]	25	0,87 do 9,53	0	24	0,15 do 5,76	0	35	0,08 do 10,8	0,58
PCB-153[c]	14	1,49 do 10,5	0	23	0,09 do 2,83	0	48	0,12 do 2,65	0,67
PCB-156	10	1,00 do 5,10	0	3	1,65 do 3,67	0	10	0,50 do 4,14	0
PCB-157	8	1,15 do 3,81	0	20	0,28 do 7,17	0	24	0,09 do 5,34	0
PCB-167	5	0,38 do 3,82	0	0	ND	0	5	0,08 do 1,08	0
PCB-170	8	0,54 do 3,79	0	1	2,91	0	13	0,94 do 6,21	0
PCB-180[c]	7	0,45 do 2,06	0	29	0,04 do 3,07	0,08	17	0,02 do 3,55	0
PCB-189	4	0,81 do 2,11	0	0	ND	0	0	ND	0

N ukupan broj uzoraka; *n* broj pozitivnih uzoraka; [a] raspon koncentracija u pozitivnim uzorcima; [b] medijan koncentracija u svim uzorcima; [c] indikatorski kongeneri PCB-a; 0 označava koncentracije ispod granice detekcije

Na **Slici 4.13** uspoređeni su medijani sume masenih koncentracija HCH-izomera (ΣHCH) i medijani sume masenih koncentracija spojeva DDT-tipa (ΣDDX) određenih u lebdećim česticama u zraku u promatranim razdobljima od 2000. do 2010. godine. Uočava se trend značajnog sniženja masenih koncentracija ovih spojeva tijekom godina. Obzirom da nedostaju podaci o masenim koncentracijama OC pesticida u lebdećim česticama u zraku u razdoblju od 2003. do 2010., brzina kojom su se njihove koncentracije snižavale u razdoblju od 2000. do 2010. procijenjena je matematičkim modeliranjem. Prema rezultatima modeliranja u tom su se razdoblju masene koncentracije ΣHCH odnosno ΣDDX eksponencijalno snižavale za 50 %

svakih 17 odnosno 20 mjeseci. Mali porast ΣHCH i ΣDDX u 2003. u odnosu na 2002. godinu nije značajan i u granicama je mjerne nesigurnosti.



Slika 4.13. Usporedba medijana sume masenih koncentracija HCH-izomera (ΣHCH) te spojeva DDT-tipa (ΣDDX) u uzorcima lebdećih čestica PM_{10} skupljenim 2000./2001., 2002. i 2003. godine i $PM_{2,5}$ skupljenim 2010. godine

U razdoblju od 2000. do 2003. godine i u 2010. godini su u 133 od ukupno 183 uzorka lebdećih čestica u zraku određeni i α- i γ-HCH izomeri. Samo γ-HCH određen je u 42 uzorka, a samo α-HCH u jednom uzorku. U većini (80 %) uzoraka u kojima su određena oba izomera omjer masenih koncentracija α-HCH/γ-HCH bio je manji od jedan (0,01 do 0,98, medijan 0,52), što upućuje na skorašnji lokalni unos γ-HCH u atmosferu. Takav rezultat u skladu je s višim masenim koncentracijama γ-HCH nego α-HCH određenim u uzorcima zraka (plinovita faza + čestice) skupljenim na istoj lokaciji od lipnja 1999. do veljače 2000. godine (medijan omjera α-HCH/γ-HCH 0,2)[87] te od lipnja 2007. do lipnja 2008. godine (medijan omjera α-HCH/γ-HCH 0,14)[95] u kojima su oba izomera bila detektirana u svim uzorcima. Više koncentracije γ-HCH mogu dijelom biti posljedica lokalne primjene insekticida lindana u prošlosti, ali i novog unosa ovog izomera putem atmosfere iz udaljenih područja. Uporaba lindana, koji sadrži više od 90 % γ-HCH, u poljoprivredi i šumarstvu zabranjena je u Hrvatskoj 2005. godine.

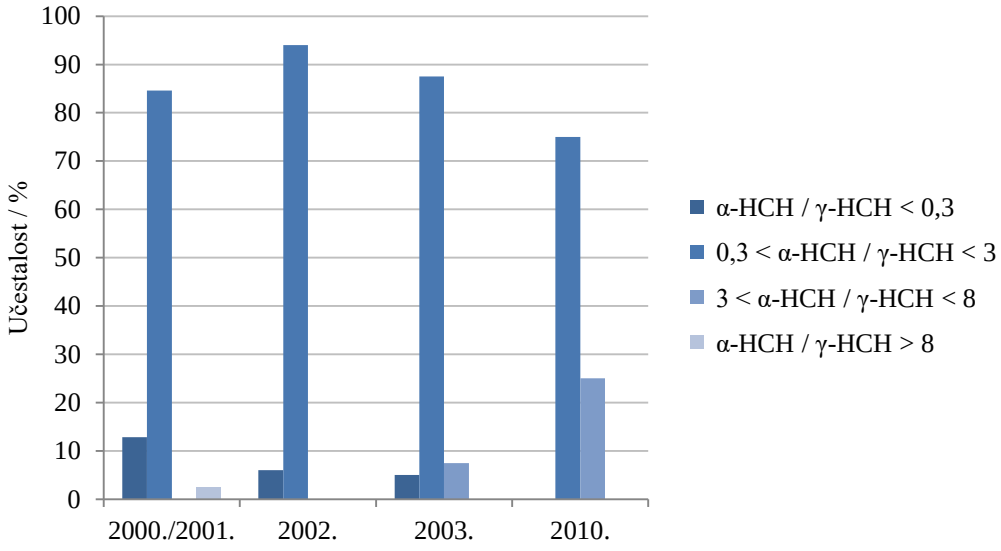
Međutim, u 27 (20 %) uzoraka lebdećih čestica u zraku skupljenih od 2000. do 2003. i 2010. godine koji su sadržavali oba izomera, omjer masenih koncentracija α-HCH/γ-HCH bio

je ≥1 (1,01 do 8,45, medijan 1,34). Iz vrijednosti omjera α-HCH/γ-HCH može se procijeniti je li prisutnost HCH-izomera u okolišu posljedica novog, lokalnog unosa lindana, unosa lindana u prošlosti ili dalekosežnog prijenosa iz područja u kojima se još uvijek primjenjuje tehnički HCH.[16,89] Omjer α-HCH/γ-HCH<0,3 upućuje na emisiju nerazgrađenog lindana, 0,3<α-HCH/γ-HCH<3 ostarjelog lindana, 3<α-HCH/γ-HCH<8 svježeg tehničkog HCH (koji sadrži više od 66 % α-HCH) te α-HCH/γ-HCH>8 ostarjelog tehničkog HCH. Omjeri α-HCH/γ-HCH u uzorcima lebdećih čestica u zraku, razvrstani prema opisanoj shemi, prikazani su na **Slici 4.14.a**. Vidljivo je da u sva četiri razdoblja uzorkovanja čestica između 2000. i 2010. godine prevladava emisija ostarjelog lindana. Učestalost uzoraka čestica svrstanih prema omjeru α-HCH/γ-HCH u četiri grupe računata je prema broju uzoraka koji su sadržavali oba izomera: 39 uzoraka u 2000./2001., 50 uzoraka u 2002., 40 uzoraka u 2003. i 4 uzorka u 2010. godini. Osim emisije ostarjelog lindana u okoliš, uočena je i emisija nerazgrađenog lindana na koju upućuje omjer α-HCH/γ-HCH<0,3, ali i velik broj uzoraka u kojima je detektiran samo γ-HCH. U cijelom promatranom razdoblju, u samo tri uzorka iz 2003. i u jednom iz 2010. godine omjer 3<α-HCH/γ-HCH<8 upućuje na novi unos svježeg tehničkog HCH, dok je u samo jednom uzorku iz 2001. godine omjer α-HCH/γ-HCH bio veći od osam što upućuje na unos ostarjelog tehničkog HCH.

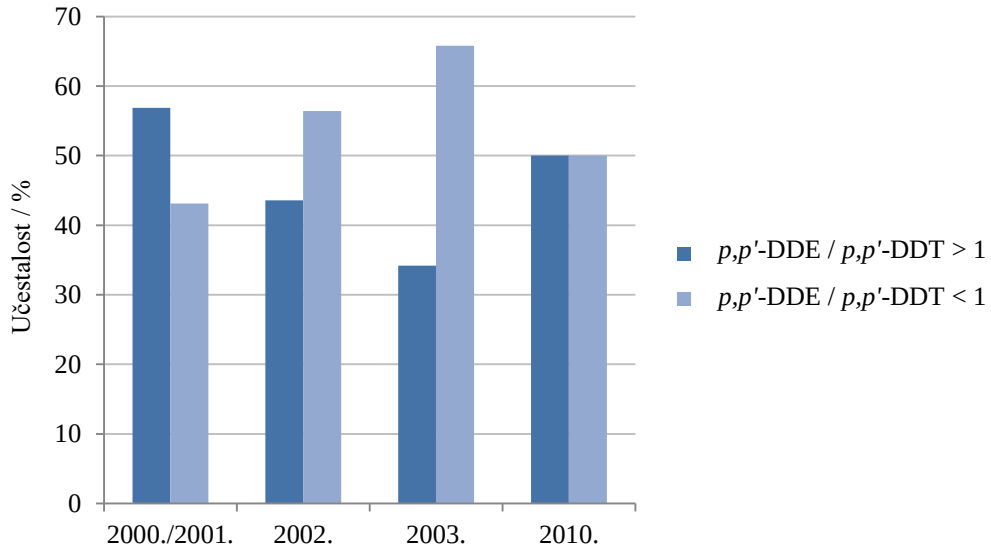
Omjer masenih koncentracija *p,p′*-DDE/*p,p′*-DDT bilo je moguće izračunati u 132 (72 %) od ukupno 183 uzoraka lebdećih čestica skupljenih od 2000. do 2010. godine. Raspon omjera bio je vrlo širok, od 0,04 do 19,3 (medijan 0,97). U 61 uzorku omjer *p,p′*-DDE/*p,p′*-DDT bio je veći od jedan (medijan 1,90) što upućuje na unos *p,p′*-DDT-a u prošlosti, koji se u velikoj mjeri razgradio u *p,p′*-DDE. U 71 uzorku omjer *p,p′*-DDE/*p,p′*-DDT bio je manji od jedan (medijan 0,63) što upućuje na novi skorašnji unos *p,p′*-DDT-a u atmosferu. Više masene koncentracije *p,p′*-DDT-a od masenih koncentracija *p,p′*-DDE-a pokazatelj su konstantnog unosa malih količina *p,p′*-DDT-a u atmosferu što je najvjerojatnije uzrokovano pritjecanjem zračnih masa iz tropskih i drugih područja gdje je *p,p′*-DDT još uvijek u uporabi, ali i iz udaljenih točkastih izvora u slučajno onečišćenim područjima.[15] Na **Slici 4.14.b** prikazan je postotak uzoraka lebdećih čestica skupljenih tijekom četiri razdoblja uzorkovanja od 2000. do 2010. godine, u kojima je omjer *p,p′*-DDE/*p,p′*-DDT bio veći odnosno manji od jedan. Postotak uzoraka lebdećih čestica u kojima je omjer *p,p′*-DDE/*p,p′*-DDT<1 bio je značajan u svim razdobljima uzorkovanja i varirao je u rasponu od 43 % do 65 %. Takvi rezultati u skladu su s niskim vrijednostima omjera *p,p′*-DDE/*p,p′*-DDT određenim u

uzorcima zraka (plinovita faza + čestice) skupljenim na istoj lokaciji 1999. i 2000. godine (medijan 0,8)[87] te u uzorcima borovih iglica skupljenim u Zagrebu 2006. godine (medijan 0,55).[157]

a)



b)

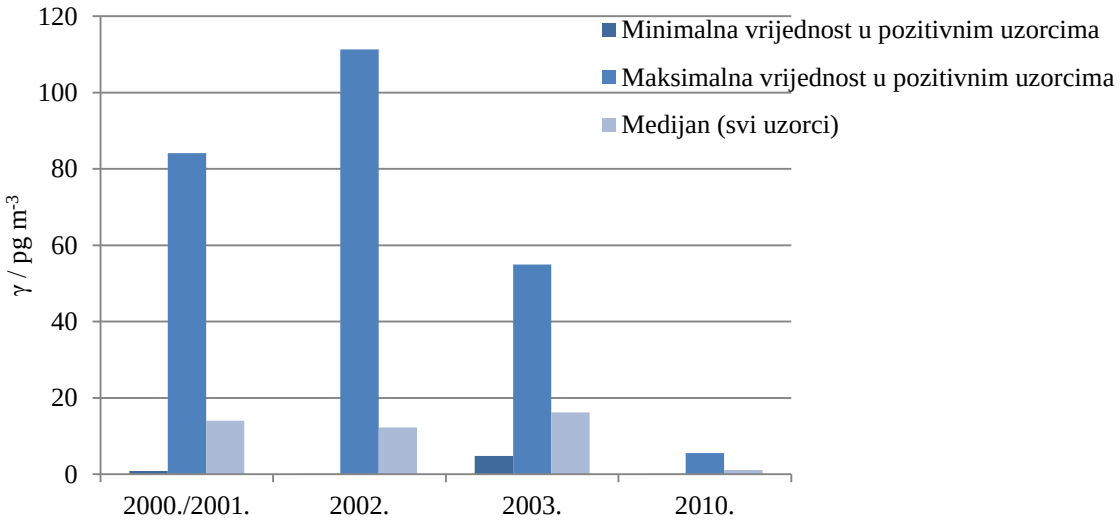


Slika 4.14. Omjeri masenih koncentracija **a)** α-HCH/γ-HCH i **b)** *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT u tjednim uzorcima lebdećih čestica PM_{10} u 2000./2001., 2002. i 2003. godini i $PM_{2,5}$ u 2010. godini

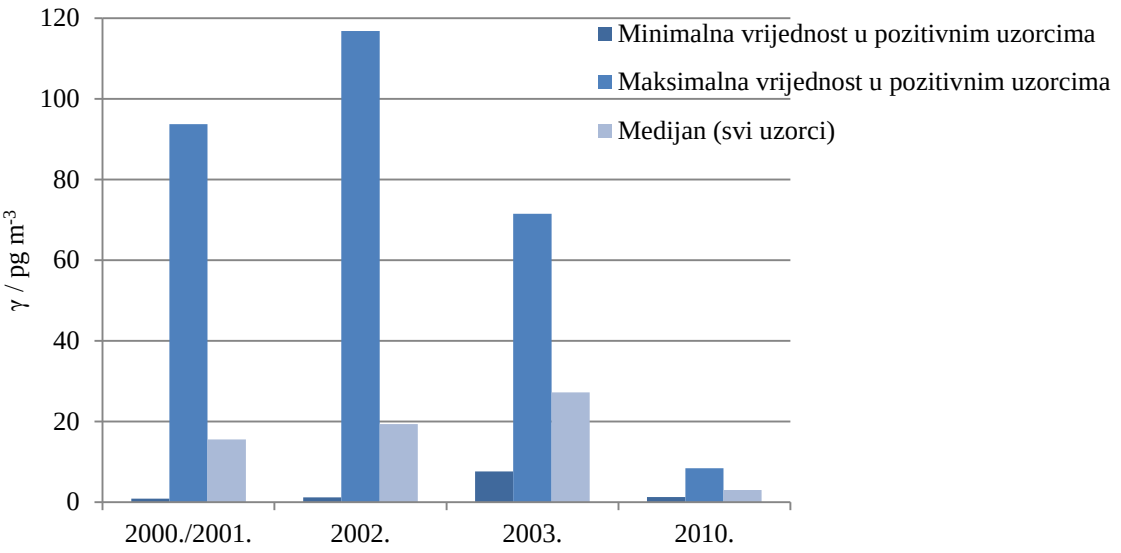
Masene koncentracije pojedinačnih kongenera PCB-a vezanih na čestice PM_{10} u zraku, bile su u pozitivnim uzorcima skupljenim u razdoblju od listopada 2000. do prosinca 2003. godine u rasponu od 0,02 pg m^{-3} za PCB-170 do 101 pg m^{-3} za PCB-28 (**Tablica 4.20**). Za razliku od uzoraka čestica $PM_{2,5}$ skupljenih 2010. godine u kojima je PCB-28 detektiran u samo jednom uzorku, u uzorcima skupljenim od 2000. do 2003. godine PCB-28 bio je najčešće detektirani PCB-kongener (u 77 % uzoraka), te je za njega u siječnju 2002. godine pri srednjoj vrijednosti temperature zraka od -3,6 °C određena i najviša masena koncentracija. Među najvišima su bile i masene koncentracije određene za PCB-101. Ova dva kongenera zajedno s PCB-52 najviše su doprinosili i ukupnim masenim koncentracijama šest indikatorskih kongenera (raspon od 10,7 pg m^{-3} do 577,0 pg m^{-3}) izmjerenim u uzorcima zraka skupljanim na istoj lokaciji 2000. godine.[158] U usporedbi s uzorcima zraka, ukupne masene koncentracije šest indikatorskih kongenera PCB-a u lebdećim česticama PM_{10} skupljenim u razdoblju od 2000. do 2003. godine bile su značajno niže (raspon od 0,12 pg m^{-3} do 111 pg m^{-3}).

U razdoblju od 2000. do 2010. godine šest indikatorskih PCB-kongenera određivano je u ukupno 183, a preostalih 11 kongenera u ukupno 153 uzorka lebdećih čestica u zraku. Najučestalije su detektirani PCB-28 (u 68 % uzoraka), PCB-138 i PCB-153 (u 51 % uzoraka), PCB-52 (u 50 % uzoraka), PCB-60 i PCB-118 (u 48 % uzoraka) te PCB-101 (u 45 % uzoraka). U oko 30 % uzoraka detektirani su PCB-74, PCB-157 i PCB-180, a u oko 25 % uzoraka PCB-114 i PCB-170. Učestalost ostalih kongenera bila je u rasponu od 19 % za PCB-156 do svega 4 % za PCB-189. Na **Slici 4.15.a** i **b** uspoređene su minimalne i maksimalne vrijednosti te medijani suma masenih koncentracija šest indikatorskih kongenera PCB-a i suma masenih koncentracija svih 17 određivanih kongenera PCB-a u uzorcima lebdećih čestica skupljenih u četiri razdoblja uzorkovanja od 2000. do 2010. godine. Prikazani rezultati jasno pokazuju značajno sniženje masenih koncentracija svih kongenera PCB-a vezanih na lebdeće čestice u zraku u razdoblju od 2003. do 2010. godine.

a)



b)



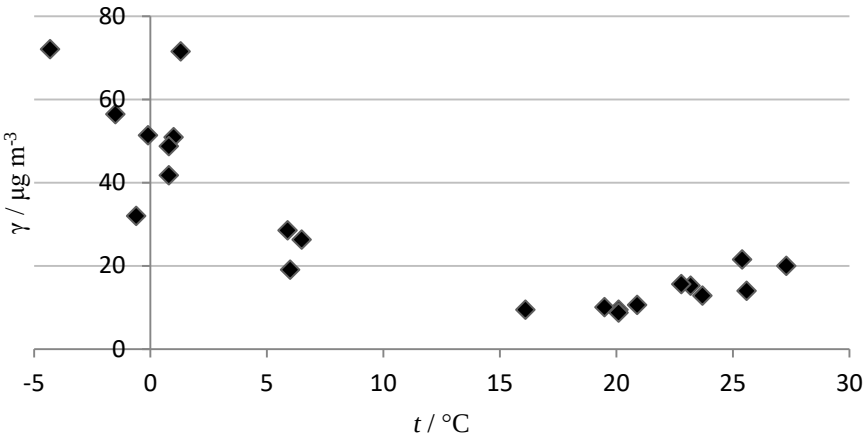
Slika 4.15. Usporedba suma masenih koncentracija **a)** šest indikatorskih kongenera PCB-a i **b)** 17 kongenera PCB-a određenih u tjednim uzorcima lebdećih čestica PM_{10} 2000./2001., 2002. i 2003. godine te $PM_{2,5}$ 2010. godine

4.2.3.1. Sezonske varijacije masenih koncentracija organoklorovih zagađivala u lebdećim česticama u zraku

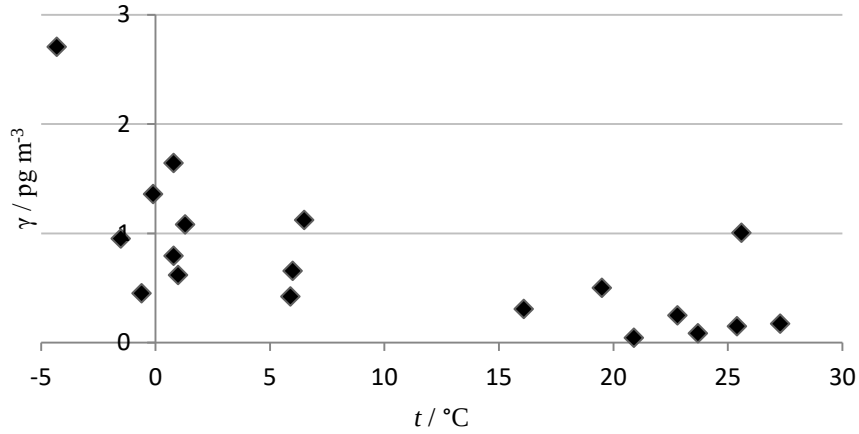
Određivanjem OC zagađivala u uzorcima zraka (plinovita faza + čestice), skupljenim 1999./2000. i 2007./2008. na istoj lokaciji na kojoj su u okviru ovog rada skupljeni uzorci lebdećih čestica, utvrđen je porast masenih koncentracija OC pesticida i PCB-kongenera s temperaturom zraka.[87,95] Jedini izuzetak bio je HCB, za koji su tijekom zime izmjerene više koncentracije nego u toplijem razdoblju. Međutim, rezultati analize ovih spojeva u uzorcima čestica $PM_{2,5}$ skupljenim 2010. godine pokazuju da su najviše masene koncentracije analiziranih spojeva određene pri niskim temperaturama. Kako bi se statistički odredilo ovise li masene koncentracije OC spojeva u lebdećim česticama u zraku o temperaturi, ovi su podaci korelirani primjenom Spearmanovog koeficijenta korelacije rangova. Izračunom korelacijskih koeficijenata utvrđeno je da je za većinu spojeva određenih u uzorcima lebdećih čestica skupljenim 2010. godine ta ovisnost negativna, ali ne i statistički značajna. Porastom temperature zraka značajno su se snizile (p<0,05) masene koncentracije određene za γ-HCH, *p,p'*-DDE, PCB-74, PCB-101, PCB-153, PCB-156, PCB-180 te sumu šest indikatorskih PCB-kongenera (r_s od -0,428 do -0,913). Kako je ustanovljeno da se na promatranoj lokaciji masene koncentracije čestica $PM_{2,5}$ s porastom temperature zraka također značajno snizuju (r_s = -0,830, p<0,05) uočena negativna ovisnost masenih koncentracija OC spojeva vezanih na te čestice o temperaturi najvećim se dijelom može pripisati istovremenom sniženju koncentracija čestica u zraku. Na **Slici 4.16** uspoređene su kao primjeri ovisnosti masenih koncentracija čestica $PM_{2,5}$ u zraku te masenih koncentracija γ-HCH i sume šest indikatorskih kongenera PCB-a vezanih na te čestice o temperaturi zraka. U prilog zaključku da je negativna korelacija masenih koncentracija OC spojeva s temperaturom zraka usko povezana sa značajno nižim masenim koncentracijama čestica pri višim temperaturama idu i rezultati korelacije masenih udjela γ-HCH kao i sume masenih udjela šest indikatorskih kongenera PCB-a u česticama s temperaturom zraka. Nagibi korelacijskih pravaca nisu bili statistički značajno različiti od nule što dokazuje da maseni udjeli OC spojeva u česticama ne ovise značajno o temperaturi zraka.

Korelacijom masenih koncentracija OC zagađivala u zraku vezanih na lebdeće čestice PM_{10} u tjednim uzorcima skupljenim na promatranoj lokaciji u razdoblju od 2000. do 2003. godine (**Tablica 4.20**) sa srednjim tjednim temperaturama zraka također je uočen trend

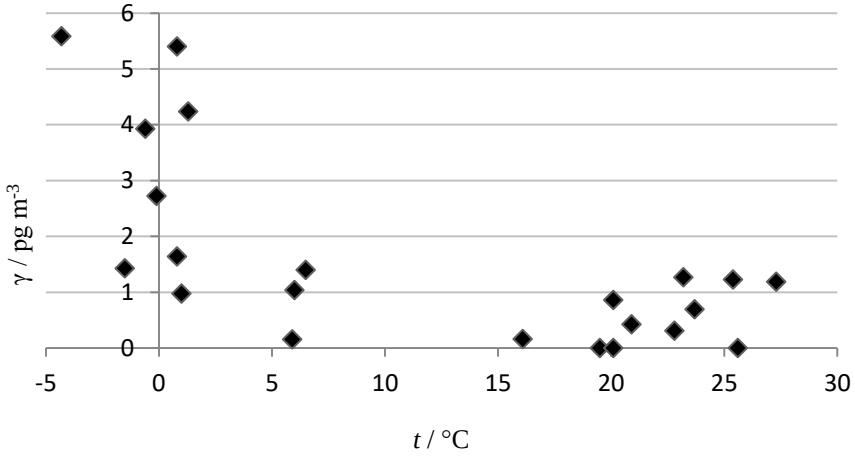
a)



b)



c)



Slika 4.16. Korelacija srednjih tjednih temperatura zraka i masenih koncentracija **a)** lebdećih čestica $PM_{2,5}$ te **b)** γ-HCH i **c)** sume šest indikatorskih kongenera PCB-a u lebdećim česticama $PM_{2,5}$ u uzorcima zraka skupljenim 2010. godine

sniženja koncentracija zagađivala s povišenjem temperature, ali taj trend za većinu spojeva nije bio statistički značajan. Izračunom Spearmanovih korelacijskih koeficijenata negativna i statistički značajna korelacija masenih koncentracija spojeva s temperaturom nađena je za β-HCH, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, PCB-74, PCB-105, PCB-114, PCB-138, PCB-156, PCB-170 i PCB-180 (r_s od -0,194 do -0,389). I u tom je razdoblju uočeno značajno sniženje masenih koncentracija čestica PM_{10} s povišenjem temperature zraka (r_s = -0,614, p<0,05) što ponovo podupire zaključak da je negativna ovisnost masenih koncentracija OC zagađivala vezanih na čestice o temperaturi zraka najvećim dijelom posljedica isto tako negativne ovisnosti koncentracija čestica o temperaturi.

Korelirane su i masene koncentracije pojedinog OC spoja vezanog na lebdeće čestice s masenim koncentracijama lebdećih čestica u zraku. Ta je korelacija za većinu detektiranih spojeva bila pozitivna, ali nije za sve spojeve bila i statistički značajna.

Za razliku od u ovom radu uočene negativne ovisnosti masenih koncentracija OC zagađivala vezanih na lebdeće čestice u zraku, Xu i suradnici[78] su korelacijom logaritmiranih vrijednosti dobivenih masenih koncentracija nekolicine OC pesticida vezanih na čestice $PM_{2,5}$ u uzorcima zraka skupljenim u Pekingu (Kina) i recipročnih vrijednosti temperature zraka pokazali da se porastom temperature povisuju i masene koncentracije spojeva. Međutim, masene koncentracije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ izmjerene u Pekingu od svibnja 2002. do travnja 2003. godine (32,9 μg m^{-3} do 185,2 μg m^{-3}, medijan 88,2 μg m^{-3}) bile su znatno više od koncentracija čestica izmjerenih u Zagrebu, a njihove sezonske varijacije bile su puno manje izražene što između ostalog upućuje i na različito podrijetlo tih čestica. Chrysikou i Samara[83] uočili su u uzorcima zraka skupljenim u Solunu (Grčka) statistički značajnu negativnu korelaciju s temperaturom zraka samo za masene koncentracije frakcije lebdećih čestica aerodinamičkog promjera od 0,95 μm do 1,5 μm. Zaključili su da se u zimskom razdoblju pri nižim temperaturama povećava emisija ili brzina nastajanja čestica tog promjera. Međutim, masene koncentracije OC pesticida i indikatorskih kongenera PCB-a vezanih u zraku na pet frakcija čestica promjera (<0,95; 0,95 do 1,5; 1,5 do 3,0; 3,0 do 7,5 i 7,5 do 30) μm bile su više u ljetnom nego u zimskom razdoblju. Najveći udio analiziranih OC spojeva detektiran je u oba razdoblja na frakciji čestica promjera <0,95 μm. Za neke su OC spojeve više masene koncentracije u zraku određene i u frakcijama čestica većeg promjera u ljetnom razdoblju, što je vjerojatno posljedica preraspodjele spojeva uslijed procesa hlapljenja ili kondenziranja.[83]

§ 5. ZAKLJUČCI

1. Optimirani su uvjeti za istovremenu plinskokromatografsku analizu 15 OC pesticida i 20 kongenera PCB-a na šezdesetmetarskim kapilarnim kolonama Rtx-5, DB-17MS i Rtx-CLPesticides uz detekciju spojeva detektorom zahvata elektrona te na tridesetmetarskoj kapilarnoj koloni HP-5MS uz detekciju spojeva spektrometrijom masa (detektor stupica iona). Najbolje razlučivanje svih 35 OC spojeva postignuto je unutar 55 minuta na koloni Rtx-CLPesticides, specifično prilagođenoj za analizu OC pesticida. Na slabo polarnoj koloni Rtx-5 nije bilo moguće djelotvorno razdvojiti *o,p*'-DDT i PCB-114, a na srednje polarnoj koloni DB-17MS dijelom su koeluirala tri para spojeva: aldrin i PCB-52, α-endosulfan i PCB-60 te endrin i PCB-153. Unatoč nepotpunom razdvajanju nekih analita, sve su tri kolone primjenjive za multirezidualnu analizu OC spojeva u ekstraktima tala i frakciji lebdećih čestica $PM_{2,5}$ u zraku. Usporednom analizom svakog ekstrakta na dvije različite kolone (ekstrakta čestica $PM_{2,5}$ na kolonama Rtx-5 i DB17, a ekstrakta tala i jezerskih sedimenata na kolonama Rtx-5 i Rtx-CLPesticides) bilo je moguće uz detekciju detektorom zahvata elektrona kvalitativno i kvantitativno odrediti sve ciljne analite. Na slabo polarnoj, ali kraćoj, koloni HP-5MS nisu se u potpunosti razdvajali *p,p'*-DDE i dieldrin kao ni *o,p*'-DDT i PCB-114. Međutim, obzirom na specifičnost detekcije spojeva spektrometrijom masa i na toj je koloni bilo moguće nedvojbeno identificirati svih 35 analita praćenjem specifičnih fragmentnih iona i njihovih spektara masa.

2. Istražen je utjecaj sastojaka matrice uzorka zaostalih u mikrovalnim i ultrazvučnim ekstraktima tla na selektivnost i osjetljivost odziva detektora zahvata elektrona i detektora stupice iona pri analizi OC pesticida i specifičnih kongenera PCB-a. U tu su svrhu, primjenom testa ANOVA s interakcijskim terminom (p<0,05), statistički uspoređeni baždarni pravci izračunani iz rezultata analize standardnih otopina OC spojeva pripravljenih u *n*-heksanu i u pročišćenim mikrovalnim i ultrazvučnim ekstraktima pet različitih tala. Razlike u nagibima tih pravaca i njihovim odsječcima na y-osi upućuju da matrica uzorka tla može značajno utjecati na odziv plinskokromatografskog detektora. OC spojeve ekstrahirane iz različitih tala poželjno je određivati prema standardnim otopinama čiji se sastav podudara s matricom uzorka. Međutim, priprava standardnih otopina u ekstraktu tla zahtijeva veliki utrošak vremena kao i otapala i drugih kemikalija, a vrlo često nije ni moguća jer pojedinog

uzorka tla nema dovoljno. Ukoliko se OC spojevi ekstrahirani iz tla analiziraju prema standardnim otopinama pripravljenim u *n*-heksanu nužno je prethodno odrediti djelotvornost i ponovljivost ekstrakcije spojeva iz različitih tala kako bi se rezultati analize mogli korigirati za analitički povrat pojedinog analita.

3. Uspoređene su djelotvornost i ponovljivost ultrazvučne i mikrovalne ekstrakcije OC spojeva iz tla smjesom otapala ψ(*n*-heksan, aceton)=1:1. Modelni uzorci tla pripravljeni su dodavanjem OC spojeva u šumsko tlo Cmrok i poljoprivredno tlo Sapci, a analize su provedene uz vanjske standarde pripravljene u ekstraktu odgovarajućeg tla i u *n*-heksanu. Analitički povrati određeni GC-ECD-analizom i GC-MS-analizom bili su zadovoljavajući.

   Pri masenim udjelima OC spojeva u tlu od 1 μg kg^{-1} do <5 μg kg^{-1} suhog tla raspon srednjih vrijednosti njihovih analitičkih povrata postignutih mikrovalnom ekstrakcijom iz tla Sapci bio je od 61 % do 111 % uz RSD od 1 % do 24 %. Srednje vrijednosti analitičkih povrata postignutih ultrazvučnom ekstrakcijom OC spojeva iz istog tla bile su u rasponu od 46 % do 113 % uz RSD od 3 % do 32 %. Srednje vrijednosti analitičkih povrata OC spojeva iz tla Cmrok postignutih mikrovalnom ekstrakcijom bile su u rasponu od 57 % do 126 % uz RSD od 4 % do 33 %, a ultrazvučnom od 77 % do 114 % uz RSD od 8 % do 38 %.

   Usporedbom djelotvornosti mikrovalne ekstrakcije OC pesticida i PCB-a iz tla određene prema standardnim otopinama pripravljenim u mikrovalnom ekstraktu tla i u *n*-heksanu uočeno je da je negativni utjecaj matrice uzorka na analitički povrat bio je izraženiji kod tla Cmrok nego kod tla Sapci. Analitički povrati određeni uz standardne otopine u *n*-heksanu bili su iz tla Cmrok niži od povrata određenih uz standardne otopine u ekstraktu tla za 12 od 15 analiziranih OC pesticida i 17 od 20 analiziranih PCB-a. Takav rezultat upućuje na mogući negativni utjecaj organskog ugljika čiji je maseni udjel u tlu Cmrok (w=5,03 %) bio viši nego u tlu Sapci (w=1,38 %).

4. Iako se ne razlikuju po utrošku otapala i masi potrebnog uzorka, za analizu OC zagađivala u tlu prikladnija je mikrovalna nego ultrazvučna ekstrakcija zbog manjeg utroška vremena i bolje ponovljivosti. Pouzdanost analitičkog postupka temeljenog na mikrovalnoj ekstrakciji OC zagađivala iz tla smjesom otapala ψ(*n*-heksan, aceton)=1:1

provjerena je analizom OC spojeva u dva potvrđena referencijska uzorka tla (CRM-846 i CRM-847) s potvrđenim masenim udjelima OC pesticida (α-HCH, β-HCH, γ-HCH, *p,p`*-DDE, *p,p`*-DDD, *p,p`*-DDT, aldrin, dieldrin, endrin, heptaklor i α-endosulfan) i u jednom potvrđenom referencijskom uzorku akvatičkog sedimenta (BCR-536) s potvrđenim masenim udjelima PCB-kongenera (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-105, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-156, PCB-170 i PCB-180). Analizom uzorka CRM-846 određeni su za sve OC pesticide osim za heptaklor, maseni udjeli u rasponu predviđenih vrijednosti, dok su maseni udjeli četiriju pesticida (γ-HCH, dieldrin, *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDD) bili– i u 95 %-tnom rasponu pouzdanosti. Analizom uzorka CRM-847 u predviđenom rasponu određeni su maseni udjeli 8 od 11 pesticida, pri čemu su udjeli γ-HCH, aldrina, dieldrina i *p,p'*-DDE-a bili i u 95 %-tnom rasponu pouzdanosti, a maseni udjel *p,p'*-DDD-a blizu donje granice tog raspona. Niži od donje granice predviđenog raspona bili su maseni udjeli β-HCH, heptaklora i α-endosulfana.

Maseni udjeli 8 od 10 kongenera PCB-a analiziranih u uzorku BCR-536 bili su u rasponu potvrđenih vrijednosti, dok je maseni udjel kongenera PCB-105 bio blizu donje granice tog raspona. Samo je maseni udjel kongenera PCB-156 bio niži od donje granice raspona potvrđenih vrijednosti.

Rezultati analize OC spojeva u potvrđenim referencijskim uzorcima pokazuju da je razrađena metoda, koja obuhvaća mikrovalnu ekstrakciju i plinskokromatografsku analizu pročišćenih ekstrakata na kolonama Rtx-5 i Rtx-CLPesticides uz detekciju ECD-om i primjenu vanjskih standarda pripravljenih u *n*-heksanu, prikladna za analizu OC pesticida i PCB-a u tlu i akvatičkom sedimentu. Masene udjele spojeva određene u uzorcima tla ili sedimenta s visokim sadržajem organskog ugljika (*w>5 %)* potrebno je korigirati za analitički povrat određen analizom modelnog uzorka tla što sličnije matrice i sličnog sadržaja organskog ugljika.

5. Postupak mikrovalne ekstrakcije primijenjen je za analizu OC pesticida i PCB-a u uzorcima tala skupljenim na četiri lokacije na zaštićenom području NP Plitvička jezera (ukupno 16 uzoraka), dvije lokacije na području lovišta Šumbar (ukupno 8 uzoraka) te 16 lokacija na području grada Varaždina (ukupno 16 uzoraka). U uzorcima sa svih

područja najčešće je detektiran *p,p'*-DDE. Suma masenih udjela spojeva tipa DDT-a (*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT i *o,p'*-DDT) bila je u uzorcima tala s područja Varaždina (0,74 μg kg^{-1} do 19,88 μg kg^{-1} suhog tla, medijan 3,20 μg kg^{-1} suhog tla) značajno viša nego u uzorcima s područja Plitvičkih jezera (0,1 μg kg^{-1} do 2,60 μg kg^{-1} suhog tla) i Šumbara (najviše 2,40 μg kg^{-1} suhog tla). Najviši maseni udjel OC pesticida u tlima s područja Plitvičkih jezera određen je za ciklodienski insekticid dieldrin (35,17 μg kg^{-1} suhog tla) uz koji je na istoj lokaciji detektiran i aldrin. Od ostalih OC pesticida među najčešće detektiranim i na području Plitvičkih jezera i na području Varaždina bili su HCB i γ-HCH.

Omjer masenih udjela α-HCH/γ-HCH bio je u svim uzorcima tala iz područja Plitvičkih jezera <1, dok je u 50 % uzoraka s područja Varaždina detektiran samo γ-HCH. Viši maseni udjeli γ-izomera mogu dijelom biti posljedica donedavne lokalne uporabe insekticida lindana, ali i novog unosa lindana iz udaljenih područja putem atmosfere.

Omjeri masenih udjela *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT bili su >1 u svim uzorcima tla skupljenim na području Plitvičkih jezera (od 1,09 do 2,15) i Šumbara (1,11 do 2,41) te se može zaključiti da na tim područjima nema značajnog novog unosa *p,p'*-DDT-a u okoliš. Suprotno tome, omjeri *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT u rasponu od 0,29 do 1,70 (medijan 0,96), određeni u tlima skupljenim u Varaždinu, upućuju da na tom području postoji stalan unos niskih koncentracija *p,p'*-DDT-a u okoliš, najvjerojatnije zračnim strujanjima iz udaljenih područja.

6. Za razliku od uzoraka tala s područja Plitvičkih jezera i Šumbara u kojima PCB-kongeneri nisu bili mjerljivi, tragovi ovih spojeva detektirani su u svim uzorcima tala s područja Varaždina. Raspon sume masenih udjela kongenera PCB-a bio je od 0,29 μg kg^{-1} do 7,14 μg kg^{-1} suhog tla (medijan 2,25 μg kg^{-1} suhog tla), pri čemu je najveći udio u sumi činilo sedam indikatorskih kongenera sadržanih u rasponu od 0,29 μg kg^{-1} do 5,52 μg kg^{-1} suhog tla (medijan 1,71 μg kg^{-1} suhog tla).

7. Postupak mikrovalne ekstrakcije primijenjen je i za analizu OC pesticida i PCB-a u uzorcima jezerskih sedimenata skupljenih na području NP Plitvička jezera u Prošćanskom jezeru i jezerima Kozjak i Kaluđerovac, te u Velikom jezeru na području

lovišta Šumbar. Jezerski sedimenti uzorkovani su korerima te su za analizu podijeljeni na dva (Šumbar) ili tri (Plitvička jezera) segmenata da bi se dobio uvid u vertikalnu raspodjelu OC zagađivala.

U uzorku sedimenta iz Velikog jezera na području lovišta Šumbar u površinskom su segmentu (0 do 5 cm) od OC pesticida detektirani samo tragovi β-HCH (0,6 μg kg^{-1} suhog sedimenta) i heptaklora (0,02 μg kg^{-1} suhog sedimenta), dok PCB-kongeneri nisu detektirani. U dubljem segmentu (5 cm do 10 cm) ovog sedimenta nije detektiran ni jedan od analiziranih OC spojeva.

Na području Plitvičkih jezera su najmanja učestalost i najniži ukupni maseni udjeli OC pesticida određeni u sedimentu iz jezera Kaluđerovac (suma masenih udjela OC pesticida od 0,30 μg kg^{-1} do 0,58 μg kg^{-1} suhog sedimenta), a najveći broj i najviši maseni udjeli OC pesticida u sedimentu iz Prošćanskog jezera. Raspon sume masenih udjela OC pesticida u sedimentu iz Prošćanskog jezera bio je od 2,82 μg kg^{-1} u površinskom sedimentu do 5,93 μg kg^{-1} suhog sedimenta u segmentu dubine od 5 cm do 10 cm. Ukupnom masenom udjelu OC pesticida najviše su doprinosili spojevi tipa DDT-a čija je suma masenih udjela u sedimentu tog jezera bila od 2,47 μg kg^{-1} do 5,72 μg kg^{-1} suhog sedimenta.

Omjer masenih udjela α-HCH/γ-HCH bilo je moguće izračunati samo za najdublji segment (>10 cm) sedimenta iz Prošćanskog jezera. Vrijednost omjera od 0,648, kao i činjenica da je γ-HCH za razliku od α-HCH detektiran i u druga dva segmenta prošćanskog sedimenta upućuje na nedavni unos vrlo niskih masenih koncentracija γ-HCH u okoliš. Tragovi γ-HCH detektirani su i u sedimentu jezera Kozjak, ali samo u segmentu od 5 cm do 10 cm.

Omjer masenih udjela *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT bilo je moguće izračunati u sva tri segmenta sedimenta Prošćanskog jezera te u površinskom segmentu sedimenta iz jezera Kozjak. Vrijednosti ovog omjera bile su u svim uzorcima puno više od jedan (raspon od 11,416 do 24,358) što upućuje na stari unos *p,p'*-DDT-a koji se najvećim dijelom razgradio. Razgradni produkt *p,p'*-DDE detektiran je u 89 %, a izvorni spoj u manje od 50 % uzoraka jezerskih sedimenata, što potvrđuje da na tom području nema značajnijeg novog unosa *p,p'*-DDT-a u okoliš.

8. Maseni udjeli pojedinačnih kongenera PCB-a bili su u sedimentima svih triju plitvičkih jezera niži od masenih udjela OC pesticida. Šest od 17 analiziranih kongenera PCB-a nije detektirano u ni jednom uzorku. Najmanji broj kongenera PCB-a detektiran je u uzorku sedimenta iz jezera Kaluđerovac, dok je najveći broj određen u podpovršinskom (5 cm do 10 cm) sedimentu Prošćanskog jezera (osam) i jezera Kozjak (sedam). Raspon sume masenih udjela kongenera PCB-a bio je od 0,073 μg kg^{-1} suhog sedimenta u površinskom sedimentu jezera Kaluđerovac do 1,784 μg kg^{-1} suhog sedimenta u podpovršinskom (5 cm do 10 cm) sedimentu Prošćanskog jezera. U podpovršinskom (5 cm do 10 cm) sedimentu Prošćanskog jezera i jezera Kozjak broj detektiranih PCB-kongenera bio je veći, a suma njihovih masenih udjela viša nego u površinskom sedimentu.

9. Usporedbom masenih udjela OC spojeva i organskog ugljika u uzorcima sedimenata iz triju plitvičkih jezera opaženo je da su najveći broj i najviši maseni udio zagađivala određeni u sedimentu iz Prošćanskog jezera koji je sadržavao i najviše organskog ugljika. Povezanost sadržaja organskog ugljika i masenih udjela OC zagađivala u jezerskom sedimentu potvrđena je i značajnom pozitivnom linearnom korelacijom (r = 0,712) ukupnih masenih udjela OC pesticida i masenih udjela organskog ugljika određenih u pojedinačnim segmentima sedimenata iz triju plitvičkih jezera.

10. Optimirani postupak ultrazvučne ekstrakcije smjesom otapala ψ(*n*-heksan, aceton) = 1:1 primijenjen je za analizu OC pesticida i PCB-a u ukupno 22 uzorka lebdećih čestica $PM_{2,5}$ u zraku skupljena tijekom zimskih i ljetnih mjeseci 2010. godine u sjevernom dijelu Zagreba. Djelotvornost i ponovljivost ultrazvučne ekstrakcije (analitički povrati od 36 % do 87 % uz RSD od 7 % do 32 % za OC pesticide te od 64 % do 97 % uz RSD od 9 % do 24 % za PCB-kongenere) bile su zadovoljavajuće, posebice ako se uzmu u obzir niski maseni udjeli analita u česticama. Suma masenih koncentracija OC pesticida u pozitivnim uzorcima čestica $PM_{2,5}$ skupljenim 2010. godine bila je u rasponu od 0,04 pg m^{-3} do 28,89 pg m^{-3}. Najviše masene koncentracije određene su za β-HCH, dok je najčešće detektiran γ-HCH i to u 86 % uzoraka. Suma masenih koncentracija kongenera PCB-a bila je u rasponu od 1,29 pg m^{-3} do 8,43 pg m^{-3}. Od kongenera PCB-a najčešće je detektiran PCB-170 (u 91 % uzoraka).

11. U usporedbi s rezultatima analize OC spojeva u uzorcima lebdećih čestica PM_{10} skupljenim na istoj lokaciji u razdoblju od 2000. do 2003. godine, masene koncentracije svih analiziranih spojeva bile su u uzorcima iz 2010. značajno niže. U oba promatrana razdoblja uočen je lokalni unos γ-HCH u okoliš. Značajno sniženje masenih koncentracija γ-HCH u lebdećim česticama u zraku 2010. godine u odnosu na prethodno razdoblje protumačeno je zabranom uporabe insekticida lindana u poljoprivredi i šumarstvu 2005. godine. Brzina kojom su se u razdoblju od 2000. do 2010. godine snižavale masene koncentracije ukupnih HCH-izomera i ukupnih spojeva tipa DDT-a procijenjena je matematičkim modeliranjem. U tom su se razdoblju masene koncentracije ΣHCH odnosno ΣDDX eksponencijalno snižavale za 50 % svakih 17 odnosno 20 mjeseci.

    Uzimajući u obzir ukupan broj od 183 uzorka lebdećih čestica analiziranih od 2000. do 2003. godine i u 2010. godini, postotak uzoraka u kojima je omjer *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT bio <1 snizio se s više od 40 % u razdoblju od 2000. do 2003. na ispod 10 % u 2010. godini što upućuje na postepeno smanjenje unosa *p,p'*-DDT-a u atmosferu.

12. Sezonske varijacije masenih koncentracija OC pesticida i kongenera PCB-a u česticama $PM_{2,5}$ i PM_{10} u zraku nisu bile značajne. Uočeni trend sniženja masenih koncentracija OC spojeva s porastom temperature zraka bio je najvećim dijelom posljedica istovremenog značajnog sniženja masenih koncentracija lebdećih čestica u zraku na promatranoj lokaciji u sjevernom dijelu Zagreba.

13. Maseni udjeli OC pesticida i kongenera PCB-a u analiziranim uzorcima tla i jezerskih sedimenata, kao i njihove masene koncentracije u uzorcima lebdećih čestica u zraku, ne upućuju na značajniji lokalni izvor OC zagađivala i na razini su globalnog onečišćenja okoliša.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. J. Klánová, N. Matykiewiczová, Z. Mácka, P. Prosek, K. Láska i P. Klán, Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica, *Environ. Pollut.* **152** (2008) 416–423.

2. S. Lacorte, J. Quintana, R. Tauler, F. Ventura, A. Tovar-Sánchez i C. M. Duarte, Ultra-trace determination of Persistent Organic Pollutants in Arctic ice using stir bar sorptive extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **1216** (2009) 8581–8589.

3. S. Ubl, M. Scheringer, A. Stohl, J. F. Burkhart i K. Hungerbuhler, Primary source regions of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in the Arctic, *Atmos. Environ.* **62** (2012) 391–399.

4. G.-L. Yuan, Y. Sun, J. Li, P. Han i G.-H. Wang, Polychlorinated biphenyls in surface soils of the Central Tibetan Plateau: Altitudinal and chiral signatures, *Environ. Pollut.* **196** (2015) 134–140.

5. C. Turgut, L. Atatanir, B. Mazmanci, M. A. Mazmanci, B. Henkelmann i K.-W. Schramm, The occurrence and environmental effect of persistent organic pollutants (POPs) in Taurus Mountains soils, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **19** (2012) 325–334.

6. C. Galbán-Malagón, A. Cabrerizo, G. Caballero i J. Dachs, Atmospheric occurrence and deposition of hexachlorobenzene and hexachlorocyclohexanes in the Southern Ocean and Antarctic Peninsula, *Atmos. Environ.* **80** (2013) 41–49.

7. J.B. Walker, L. Seddon, E. McMullen, J. Houseman, K. Tofflemire, A. Corriveau, J.-P. Weber, C. Mills i S. Smith, Organochlorine levels in maternal and umbilical cord blood plasma in Arctic Canada, *Sci. Total Environ.* **302** (2003) 27–52.

8. A. Pauwels, A. Covaci, J. Weyler, L. Delbeke, M. Dhont, P. De Sutter, T. D'Hooghe i P. J. Schepens, Comparison of persistent organic pollutant residues in serum and adipose tissue in a female population in Belgium, 1996-1998, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **39** (2000) 265–270.

9. http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/Default.aspx, (preuzeto 20. ožujka 2015.).

10. Zakon o potvrđivanju Stockholmske konvencije, *Narodne novine* - Međunarodni ugovori, br. 11/2006

11. F. Wania i D. McKay, Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 390A–396A.

12. P. Růžičková, J. Klánová, P. Čupr, G. Lammel i I. Holoubek, An assessment of air-soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across Central and Southern Europe, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 179–185.

13. A. Cabrerizo, J. Dachs, C. Moeckel, M.-J. Ojeda, G. Caballero, D. Barceló i K. C. Jones, Factors influencing the soil-air partitioning and the strength of soils as a secondary source of polychlorinated biphenyls to the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011) 4785–4792.

14. Y.-F. Li, T. Harner, L. Liu, Z. Zhang, N.-Q. Ren, H. Jia, J. Ma i E. Sverko, Polychlorinated biphenyls in global air and surface soil: distributions, air-soil exchange, and fractionation effect, *Environ. Sci. Technol.* **44** (2010) 2784–2790.

15. A. Di Guardo, S. Zaccara, B. Cerabolini, M. Acciarri, G. Terzaghi i D. Calamari, Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source, *Chemosphere* **52** (2003) 789–797.

16. A. Dvorská, G. Lammel i I. Holoubek, Recent trends of persistent organic pollutants in air in central Europe - Air monitoring in combination with air mass trajectory statistics as a tool to study the effectivity of regional chemical polic *Atmos. Environ.* **43** (2009) 1280–1287.

17. C. Poon, I. Gregory-Eaves, L. A. Connell, G. Guillore, P. M. Mayer, J. Ridal i J. M. Blais, Air-vegetation partitioning of polychlorinated biphenyls near a point source, *Environ. Toxicol. Chem.* **24** (2005) 3153-3158.

18. L. Shen i F. Wania, Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for Organochlorine Pesticides, *J. Chem. Eng. Data* **50** (2005) 742–768.

19. H. Xiao, N. Li i F. Wania, Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for α-, β-, and γ -Hexachlorocyclohexane, *J. Chem. Eng. Data* **49** (2004) 173–185.

20. K. Ballschmiter i M. Zell, Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography, *Fresenius J. Anal. Chem.* **31** (1980) 20–31.

21. K. Ballschmiter i R. Wittlinger, Interhemisphere Exchange of Hexachlorocyclohexanes, Hexachlorobenzene, Polychlorobiphenyls, and 1,1,1-trichoro-2,2-bis(para-chlorophenyl)ethane in The Lower Troposphere, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 1103–1111.

22. K. Breivik, R. Alcock, Y.-F. Li, R.E.Bailey, H. Fiedler i J.M. Pacyna, Primary sources of selected POPs: regional and global scale emission inventories, *Environ. Pollut.* **128** (2004) 3–16.

23. J. Paasivirta i S. I. Sinkkonen, Environmentally Relevant Properties of All 209 Polychlorinated Biphenyl Congeners for Modeling Their Fate in Different Natural and Climatic Conditions *J. Chem. Eng. Data* **54** (2009) 1189–1213.

24. P. R.S. Kodavanti, T. R. Ward, E. C. Derr-Yellin, W. R. Mundy, A. C. Casey, B. Bush, H. A. Tilson i H. A. Tilson, Congener-Specific Distribution of Polychlorinated Biphenyls in Brain Regions, Blood, Liver, and Fat of Adult Rats Following Repeated Exposure to Aroclor 1254, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **210** (1998) 199–210.

25. P. Gustavsson i C. Hogstedt, A cohort study of swedish capacitor manufacturing workers exposed to polychlorinated biphenyls (PCBs), *Am. J. Ind. Med.* **32** (1997) 234–239.

26. X. Wang, L. Luo, G. Ouyang, L. Lin, N. F. Tam, C. Lan i T. Luan, One-step extraction and derivatization liquid-phase microextraction for the determination of chlorophenols by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **1216** (2009) 6267–6273.

27. M.-C. Li, P.-C. Tsai, P.-C. Chen, C.-J. Hsieh, Y.-L. Leon Guo i W. J. Rogan, Mortality after exposure to polychlorinated biphenyls and dibenzofurans: 30 years after the "Yucheng accident", *Environ. Res.* **120** (2013) 71–75.

28. R. López, F. Goñi, A. Etxandia i E. Millán, Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human serum using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-electron capture detection, *J. Chromatogr. B* **846** (2007) 298–305.

29. G. Lemaire, B. Terouanne, P. Mauvais, S. Michel i R. Rahmani, Effect of organochlorine pesticides on human androgen receptor activation in vitro, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **196** (2004) 235–246.

30. D. M. Fry, Reproductive Effects in Birds Exposed to Pesticides and Industrial Chemicals, *Environ. Health Perspect*. **103** (1995) 165–171.

31. M. Haave, E. Ropstad, A. E. Derocher, E. Lie, E. Dahl, Ø. Wiig, J. U. Skaare i B. M. Jenssen, Polychlorinated Biphenyls and Reproductive Hormones in Female Polar Bears at Svalbard, *Environ. Health Perspect.* **111** (2002) 431–436.

32. M. Van den Berg, L. S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakansson, A. Hanberg, L. Haws, M. Rose, S. Safe, D. Schrenk, C. Tohyama, A. Tritscher, J. Tuomisto, M. Tysklind, N. Walker i R. E. Peterson, The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds, *Toxicol. Sci.* **93** (2006) 223–241.

33. E. C. Bonefeld-Jørgensen, H. R. Andersen, T. H. Rasmussen i A. M. Vinggaard, Effect of highly bioaccumulated polychlorinated biphenyl congeners on estrogen and androgen receptor activity, *Toxicology* **158** (2001) 141–153.

34. F. W. Kutz, A. R. Yobs i S. C. Strassman, Organochlorine Pesticide Residues in Human Adipose Tissue *Toxicol. Pathol.* **4** (1976) 17–19.

35. N. Đ. Vasić-Rački, Dimitrov i T. Klapec, Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani, Hrvatska agencija za hranu (HAH), Osijek, 2010., str. 83-90.

36. K. Breivik, A. Sweetman, J.M. Pacyna i K.C. Jones, Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners--a mass balance approach. 1. Global production and consumption, *Sci. Total Environ.* **290** (2002) 181–198.

37. Pravilnik o gospodarenju polikloriranim bifenilima i polikloriranim terfenilima, *Narodne novine*, br. 105/08

38. M. Picer i I. Holoubek, PCBs in the karstic environment of Slovenia and Croatia as consequence of their accidental release, *Fresenius Environ. Bull.* **12** (2003) 86–93.

39. M. Picer, N. Picer, V. Čalić, V. Hodak Kobasić i Z. Cenčić Kodba, Posljedice rata kao potencijalna opasnost za ekosustav krškog dijela hrvatske *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **57** (2006) 275–288.

40. J. Klánová, J. Kohoutek, R. Kostrhounová i I. Holoubek, Are the residents of former Yugoslavia still exposed to elevated PCB levels due to the Balkan wars? Part 1: Air sampling in Croatia, Serbia, Bosnia and Herzegovina, *Environ. Int.* **33** (2007) 719–726.

41. J. Klánová, J. Kohoutek, P. Čupr i I. Holoubek, Are the residents of former Yugoslavia still exposed to elevated PCB levels due to the Balkan wars? Part 2: Passive air sampling network, *Environ. Int.* **33** (2007) 727–735.

42. K. Breivik, A. Sweetman, J. M. Pacyna i K. C. Jones, Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners-a mass balance approach 3. An update, *Sci. Total Environ.* **377** (2007) 296–307.

43. H. Hoshi, N. Minamotot, H. Iwata, K. Shiraki, R. Tatsukawa, S. Tanabe, S. Fujita, K. Hirai i T Kinjo, Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl congeners in wild terrestrial mammals and birds from Chubu region, Japan: interspecies comparison of the residue levels and compositions, *Chemosphere* **36** (1998) 3211–3221.

44. B. Naso, A. Zaccaroni, D. Perrone, M. C. Ferrante, L. Severino, G. L. Stracciari i A. Lucisano, Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in European roe deer Capreolus capreolus resident in a protected area in Northern Italy, *Sci. Total Environ.* **328** (2004) 83–93.

45. A. Niewiadowska, T. Kiljanek, S. Semeniuk i J. Żmudzki, Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in game animals from Poland, *Bull. Vet.* I*nst. Pulawy* **57** (2013) 197–201.

46. L. Bielská, K. Šmídová i J. Hofman, Supercritical fluid extraction of persistent organic pollutants from natural and artificial soils and comparison with bioaccumulation in earthworms, *Environ. Pollut.* **176** (2013) 48–54.

47. S.N. Meijer, W.A. Ockenden, A. Sweetman, K. Breivik, J.O. Grimalt i K.C. Jones, Global Distribution and Budget of PCBs and HCB in Background Surface Soils: Implications for Sources and Environmental Processes, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 667–672.

48. R. Rodil i P. Popp, Development of pressurized subcritical water extraction combined with stir bar sorptive extraction for the analysis of organochlorine pesticides and chlorobenzenes in soils, *J. Chromatogr. A* **1124** (2006) 82–90.

49. F. Wong, M. Robson, M. L. Diamond, S. Harrad i J. Truong, Concentrations and chiral signatures of POPs in soils and sediments: a comparative urban versus rural study in Canada and UK, *Chemosphere* **74** (2009) 404–411.

50. A. Bozlaker, A. Muezzinoglu i M. Odabasi, Processes affecting the movement of organochlorine pesticides (OCPs) between soil and air in an industrial site in Turkey, *Chemosphere* **77** (2009) 1168–1176.

51. S. R. Rissato, M. S. Galhiane, V. F. Ximenes, R. M. B. de Andrade, J. L. B. Talamoni, M. Libânio, M. V de Almeida, B. M. Apon i A. A. Cavalari, rganochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of São Paulo State, Brazil, *Chemosphere* **65** (2006) 1949–1958.

52. S. Fu, H.-X. Cheng, Y.-H. Liu i X.-B. Xu, Levels and distribution of organochlorine pesticides in various media in a mega-city, China, *Chemosphere* **75** (2009) 588–594.

53. F. Wong, H. A. Alegria, L. M. Jantunen, T. F. Bidleman, M. Salvador-Figueroa, G. Gold-Bouchot, V. Ceja-Moreno, S. M. Waliszewski i R. Infanzon, Organochlorine pesticides in soils and air of southern Mexico: Chemical profiles and potential for soil emissions, *Atmos. Environ.* **42** (2008) 7737–7745.

54. G. Lammel, J. Klánová, L. Erić, P. Ilić, J. Kohoutek i I. Kovacić, Sources of organochlorine pesticides in air in an urban Mediterranean environment: volatilisation from soil, *J. Environ. Monit.* **13** (2011) 3358–3364.

55. L. Zhang, L. Dong, S. Shi, L. Zhou, T. Zhang i Y. Huang, Organochlorine pesticides contamination in surface soils from two pesticide factories in Southeast China, *Chemosphere* **77** (2009) 628–633.

56. A. Ene, O. Bogdevich i A. Sion, Levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoils from SE Romania *Sci. Total Environ.* **439** (2012) 76–86.

57. D. Yang, S.-H. Qi, J.-Q. Zhang, L.-Z. Tan, J.-P. Zhang, Y. Zhang, F. Xu, X.-L. Xing, Y. Hu, W. Chen, J.-H. Yang i M.-H. Xu, Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Agricultural Soils of Zhangzhou City, China, *Pedosphere* **22** (2012) 178–189.

58. P. Shegunova, J. Klánová i I. Holoubek, Residues of organochlorinated pesticides in soils from the Czech Republic, *Environ. Pollut.* **146** (2007) 257–261.

59. J. Wang, S.A. Caccamise, L. Wu, L.A. Woodward i Q.X. Li, Spatial distribution of organochlorine contaminants in soil, sediment, and fish in Bikini and Enewetak Atolls of the Marshall Islands, Pacific Ocean, *Chemosphere* **84** (2011) 1002–1008.

60. S. Fu, H.-X. Cheng, Y.-H. Liu, Z.-Z. Yang i X.-B. Xu, Spatial character of polychlorinated biphenyls from soil and respirable particulate matter in Taiyuan, China *Chemosphere* **74** (2009) 1477–1484.

61. S.-M. Chang i R.-A. Doong, Concentration and fate of persistent organochlorine pesticides in estuarine sediments using headspace solid-phase microextraction, *Chemosphere* **62** (2006) 1869–1878.

62. O. Fatoki i R. Awofolu, Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection, *J. Chromatogr. A* **983** (2003) 225–236.

63. P. N. Carvalho, P. N. R. Rodrigues, M. C. P. Basto i M. T. S. D. Vasconcelos, Organochlorine pesticides levels in Portuguese coastal areas, *Chemosphere* **75** (2009) 595–600.

64. O. Wurl i J.P. Obbard, Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Singapore's coastal marine sediments, *Chemosphere* **58** (2005) 925–933

65. M. Alawi, M. Rasheed i M. Al-Masri, Organochlorine pesticides in sea water and sediment samples from the Aqaba Gulf, *Fresenius Environ. Bull.* **16** (2007) 1131–1136.

66. B. Rippey, N. Rose, H. Yang, S. Harrad, M. Robson i S. Travers, An assessment of toxicity in profundal lake sediment due to deposition of heavy metals and persistent organic pollutants from the atmosphere, *Environ. Int.* **34** (2008) 345–356.

67. O. S. Okay, B. Karacik, S. Başak, B. Henkelmann, S. Bernhöft i K.-W. Schramm, PCB and PCDD/F in sediments and mussels of the Istanbul strait (Turkey), *Chemosphere* **76** (2009) 159–166.

68. S. Drevenkar V. i Fingler, Pesticidi i drugi perzistentni organoklorovi spojevi u okolišu u nas, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **51** (2000) 59–73.

69. Ž. Vasilić, N. Periš, M. Wilken i V. Drevenkar, Polychlorinated biphenyls, dibenzo- p -dioxins and dibenzofurans in soil samples from airport areas of Croatia, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **84** (2004) 1093–1103.

70. APOPSBAL. Završno izvješće: EU projekt ICA2-CT2002–10007: Assessment of the selected POPs in the atmosphere and water ecosystems from the waste generated by warfare in the area of formal Yugoslavia;2005.*APOPSBAL Final report*, 2005.

71. M. Picer, DDTs and PCBs in the Adriatic Sea, *Croat. Chem. Acta* **73** (2000) 123–186.

72. T. Z. Vesna Milun, Danijela Bogner i Ante Baric, Distribution of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Surface Sediment from Midle and South Adriatic Coastal Waters, *Fresenius Environ. Bull.* **15** (2006) 997–1002.

73. R. Miniero, A. M. Ingelido, A. L. Iamiceli, F. Ferri, N. Iacovella, A. R. Fulgenzi, E. De Felip i A. di Domenico, High concern chemicals in top layer sediments of the northern Adriatic seabed as markers of old waste dumpings, *Chemosphere* **68** (2007) 1788–1797.

74. "*Početna procjena stanja i opterećenja morskog okoliša hrvatskog dijela Jadrana"* , Ministarstvo zaštite okoliša i prirode, Institut za oceanografiju i ribarstvo (2012) (http://mzoip.hr/doc/pocetna_procjena_stanja_i_opterecenja_morskog_okolisa_hrvatskog_dijela_jadrana.pdf)

75. J. He, R. Balasubramanian, S. Karthikeyan i U. M. Joshi, Determination of semi-volatile organochlorine compounds in the atmosphere of Singapore using accelerated solvent extraction, *Chemosphere* **75** (2009) 640–648.

76. M. Mandalakis, M. Tsapakis, A. Tsoga i E. G. Stephanou, Gas–particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmos. Environ.* **36** (2002) 4023–4035.

77. P. Chakraborty, G. Zhang, S. Eckhardt, J. Li, K. Breivik, P.K.S. Lam, S. Tanabe i K. C. Jones, Atmospheric polychlorinated biphenyls in Indian cities: levels, emission sources and toxicity equivalents, *Environ. Pollut.* **182** (2013) 283–290.

78. D. Xu, M. Dan, Y. Song, Z. Chai i G. Zhuang, Concentration characteristics of extractable organohalogens in PM2.5 and PM10 in Beijing, China, *Atmos. Environ.* **39** (2005) 4119–4128.

79. M. Kampa i E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environ. Pollut.* **151** (2008) 362–367.

80. World Health Organization, Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, 91 Copenhagen (2000), Poglavlje 7,3, Particulate Matter.

81. H. Kaupp i M. S. McLachlan, Distribution of polychlorinated dibenzo-P-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles, *Atmos. Environ.* **34** (2000) 73–83.

82. M. Mandalakis i E. G. Stephanou, Polychlorinated biphenyls associated with fine particles (PM25) in the urban environment of Chile: concentration levels, and sampling volatilization losses, *Environ. Toxicol. Chem.* **21** (2002) 2270–2275.

83. L. P. Chrysikou i C. A. Samara, Seasonal variation of the size distribution of urban particulate matter and associated organic pollutants in the ambient air *Atmos. Environ.* **43** (2009) 4557–4569.

84. B. Cetin, S. Yatkin, A. Bayram i M. Odabasi, Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey, *Chemosphere* **69** (2007) 1267–1277.

85. A. Scheyer, S. Morville, P. Mirabel i M. Millet, Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application, *Atmos. Environ.* **41** (2007) 3604–3618.

86. C. Coscollà, P. Colin, A. Yahyaoui, O. Petrique, V. Yusà, A. Mellouki i A. Pastor, Occurrence of currently used pesticides in ambient air of Centre Region (France), *Atmos. Environ.* **44** (2010) 3915–3925.

87. S. Herceg Romanić i B. Krauthacker, Comparison of Ambient Air Levels of OCPs and OCPs at Two Sites in Zagreb, Croatia, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **71** (2003) 1034–1041.

88. G. Lammel, Y.-S. Ghim, A. Grados, H. Gao, H. Hühnerfuss i R. Lohmann, Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea, *Atmos. Environ.* **41** (2007) 452–464.

89. A. Scheyer, C. Graeff, S. Morville, P. Mirabel i M. Millet, Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France), *Chemosphere* **58** (2005) 1517–1524.

90. M. Sadiki i L. Poissant, Atmospheric concentrations and gas-particle partitions of pesticides: Comparisons between measured and gas-particle partitioning models from source and receptor sites, *Atmos. Environ.* **42** (2008) 8288–8299.

91. J. He i R. Balasubramanian, Semi-volatile organic compounds (SVOCs) in ambient air and rainwater in a tropical environment: concentrations and temporal and seasonal trends, *Chemosphere* **78** (2010) 742–751.

92. S. S. Cindoruk, Atmospheric organochlorine pesticide (OCP) levels in a metropolitan city in Turkey, *Chemosphere* **82** (2011) 78–87.

93. R. Gioia, J. H. Offenberg, C. L. Gigliotti, L. A. Totten, S. Du i S. J. Eisenreich, Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region, *Atmos. Environ.* **39** (2005) 2309–2322.

94. S. Herceg Romanić i B. Krauthacker, Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Ambient Air Collected in Zagreb, Croatia, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **64** (2000) 811–816.

95. D. Klinčić, Onečišćenje zraka i bioindikatori izloženosti ljudi i morskih organizama postojanim organoklorovim spojevima, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2012., str. 81-93.

96. J. Falandysz, B. Brudnowska, i M. Kawano, Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Soils from the Southern Part of Poland, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **40** (2001) 173–178.

97. P. Wang, Q. Zhang, Y. Wang, T. Wang, X. Li, L. Ding i G. Jiang, Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples, *Anal. Chim. Acta* **663** (2010) 43–48.

98. A. Tor, M. E. Aydin i S. Özcan, Ultrasonic solvent extraction of organochlorine pesticides from soil, *Anal. Chim. Acta* **559** (2006) 173–180.

99. J. Falandysz i B. Strandberg, Persistent Organochlorine Compounds in Sludge and Sediments from the Gdańsk Region, Baltic Sea, *Polish J. Environ. Stud.* **13** (2004) 133–138.

100. R. A. Doong i P. L. Liao, Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in soil samples using headspace solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A* **918** (2001) 177–188.

101. A. Hussen, R. Westbom, N. Megersa, L. Mathiasson i E. Björklund, Selective pressurized liquid extraction for multi-residue analysis of organochlorine pesticides in soil, *J. Chromatogr. A* **1152** (2007) 247–253.

102. Y.-C. Ling i J.-H. Liao, Matrix effect on supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides from sulfur-containing soils, *J. Chromatogr. A* **754** (1996) 285–294.

103. S. Ozcan, A. Tor i M. E. Aydin, Application of miniaturised ultrasonic extraction to the analysis of organochlorine pesticides in soil, *Anal. Chim. Acta* **640** (2009) 52–57.

104. E. Concha-Graña, M. I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, E. Fernández-Fernández i D. Prada-Rodríguez, Development of pressurized liquid extraction and cleanup procedures for determination of organochlorine pesticides in soils, *J. Chromatogr. A* **1047** (2004) 147–155.

105. G. Bianco, G. Novario, D. Bochicchio, G. Anzilotta, A. Palma i T. R. I. Cataldi, Polychlorinated biphenyls in contaminated soil samples evaluated by GC-ECD with dual-column and GC-HRMS, *Chemosphere* **73** (2008) 104–112.

106. P. N. Carvalho, P. N. Rodrigues, F. Alves, R. Evangelista, M. C. Basto i M. T. Vasconcelos, An expeditious method for the determination of organochlorine pesticides residues in estuarine

sediments using microwave assisted pre-extraction and automated headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta* **76** (2008) 1124–1129.

107. E. Concha-Graña, M. Barriada-Pereira, M.I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo, P. Lopez-Mahia i D. Prada Rodríguez, Microwave extraction of organochlorine pesticides from soils, *Anal. Bioanal. Chem.* ***375*** (2003) 1225–1228.

108. C. Basheer, J. P. Obbard i H. K. Lee, Analysis of persistent organic pollutants in marine sediments using a novel microwave assisted solvent extraction and liquid-phase microextraction technique, *J. Chromatogr. A* **1068** (2005) 221–228.

109. D. V. Moreno, Z. S. Ferrera i J. J. S. Rodríguez, Microwave assisted micellar extraction coupled with solid phase microextraction for the determination of organochlorine pesticides in soil samples, *Anal. Chim. Acta* **571** (2006) 51–57.

110. O. Wurl i J. Obbard, Organochlorine compounds in the marine atmosphere of Singapore, *Atmos. Environ.* **39** (2005) 7207–7216.

111. P. Herbert, S. Morais, P. Paíga, A. Alves i L. Santos, Development and validation of a novel method for the analysis of chlorinated pesticides in soils using microwave-assisted extraction-headspace solid phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* **384** (2006) 810–816.

112. E. Concha-Graña, V. Fernández-González, G. Grueiro-Noche, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, E. Fernández-Fernández i D. Prada-Rodríguez, Development of an environmental friendly method for the analysis of organochlorine pesticides in sediments, *Chemosphere* **79** (2010) 698–705.

113. A. Derouiche, M. R. Driss, J.-P. Morizur i M.-H. Taphanel, Simultaneous analysis of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water by headspace solid-phase microextraction with gas chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **1138** (2007) 231–243.

114. M. Numata, T. Yarita, Y. Aoyagi i A. Takatsu, Evaluation of a microwave-assisted extraction technique for the determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments, *Anal. Sci.* **20** (2004) 793–798.

115. S. Jayaraman, R. J. Pruell i R. McKinney, Extraction of organic contaminants from marine sediments and tissues using microwave energy, *Chemosphere* **44** (2001) 181–191.

116. M. Biterna i D. Voutsa, Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions, *Environ. Int.* **31** (2005) 671–677.

117. M. Mandalakis i E. G. Stephanou, Atmospheric concentration characteristics and gas-particle partitioning of PCBs in a rural area of eastern Germany. *Environ Pollut.* **147** (2007) 211–221.

118. M. Kosikowska i M. Biziuk, Review of the determination of pesticide residues in ambient air, *Trends Anal. Chem.* **29** (2010) 1064–1072.

119. M. Mandalakis, M. Tsapakis i E. G. Stephanou, Optimization and application of high-resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosols, *J. Chromatogr. A*, **925** (2001) 183–196.

120. M.-S. Wang, S.-J. Chen, K.-L. Huang, Y.-C. Lai, G.-P. Chang-Chien, J.-H. Tsai, W.-Y. Lin, K.-C. Chang i J.-T. Lee, Determination of levels of persistent organic pollutants (PCDD/Fs, PBDD/Fs, PBDEs, PCBs, and PBBs) in atmosphere near a municipal solid waste incinerator, *Chemosphere* **80** (2010) 1220–1226.

121. H. Nie, S. Fu, Y. Dong i Z. Yang, Polychlorinated biphenyls in respirable particulate matter from different industrial areas in northern China, *Chemosphere* **114** (2014) 210–218.

122. D. Muir i E. Sverko, Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal, *Anal. Bioanal. Chem.* **386** (2006) 769–789.

123. A. Thompson, P. McMorn i G.A. Wolff, A rapid method for the clean-up of chlorinated biphenyls (CBs) isolated from environmental samples, *Talanta* **45** (1998) 1001–1006.

124. H. Dąbrowska, Ł. Dąbrowski, M. Biziuk, J. Gaca i J. Namieśnik, Solid-phase extraction clean-up of soil and sediment extracts for the determination of various types of pollutants in a single run, *J. Chromatogr. A* **1003** (2003) 29–42.

125. K.L.Smalling i K. M. Kuivila, Multi-residue method for the analysis of 85 current-use and legacy pesticides in bed and suspended sediments, *J. Chromatogr. A* **1210** (2008) 8–18.

126. R. Fuoco, M. P. Colombini i E. Samcova, Individual determination of ortho and non-ortho substituted polychlorobiphenyls (PCBs) in sediments by high performance liquid chromatographic pre-separation and gas chromatography/ECD detection, *Chromatographia* **36** (1993) 65–70.

127. J. You, D. P. Weston i M. J. Lydy, A sonication extraction method for the analysis of pyrethroid, organophosphate, and organochlorine pesticides from sediment by gas chromatography with electron-capture detection, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **47** (2004) 141–147.

128. M.-S. Kim, T. W. Kang, H. Pyo, J. Yoon, K. Choi i J. Hong, Determination of organochlorine pesticides in sediment using graphitized carbon black solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **1208** (2008) 25–33.

129. A. Mechlińska, L. Wolska i J. Namieśnik, Removal of sulfur from a solvent extract, *Trends Anal. Chem.* **31** (2012) 129–133.

130. F. J. Santos i M. T. Galceran, Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry-based environmental analysis, *J. Chromatogr. A* **1000** (2003) 125–151.

131. A. Gentili, S. Marchese i D. Perret, MS techniques for analyzing phenols, their metabolites and transformation products of environmental interest, *Trends Anal. Chem.* **27** (2008) 888–903.

132. E. Concha-Graña, M. I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez i E. Fernández-Fernández, Evaluation of HCH isomers and metabolites in soils,

leachates, river water and sediments of a highly contaminated area, *Chemosphere* **64** (2006) 588–595.

133. Z. Stančić i D. Vujević, Izvještaj projekta "Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice", Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2013.

134. I. Bešlić, K. Šega i Z. Bencetić-Klaić, PM10 and PM2.5 levels in urban part of Zagreb, Croatia: self constructed vs. reference samplers. *EURASAP Newsletter **53*** (2004) http.//www.eurasap.org/53/paper2.html

135. EN 12341:1998, Air quality - Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter -Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.

136. EN 14907:2005, Ambient air quality - Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM2.5 mas fraction of suspended particulate matter.

137. C. S. Hong, J. Xiao, A. C. Casey, B. Bush, E. F. Fitzgerald i S. A. Hwang, Mono-ortho- and non-ortho-substituted polychlorinated biphenyls in human milk from Mohawk and control women: effects of maternal factors and previous lactation, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **27** (1994) 431–437.

138. A. Trost, W. Kleiböhmer, K. Cammannn, Liquid Chromatographic isolation of coplanar PCB congeners on an activated carbon stationary phase, *Fresenius J. Anal. Chem.* **359** (1997) 249–253.

139. K. Nam, N. Chung i M. Alexander, Relationship between Organic Matter Content of Soil and the Sequestration of Phenanthrene, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 3785–3788.

140. H.W. Sun i J.G. Li, Availability of pyrene in unaged and aged soils to earthworm uptake, butanol extraction and SFE, *Water Air Soil Pollut.* **166** (2005) 353–365.

141. N. S. Quinete, E. dos S. de Oliveira, D. R. Fernandes, A. de S. Avelar i R. E. Santelli, Assessment of organochlorine pesticide residues in Atlantic Rain Forest fragments, Rio de Janeiro, Brazil, *Environ. Pollut.* **159** (2011) 3604–3612.

142. B. Szostek, J. A. Tinklenberg i J. H. Aldstadt, A simple method for the quantitative microextraction of polychlorinated biphenyls from soils and sediments, *Chemosphere* **38** (1999) 3131–3139.

143. http://www.np-plitvicka-jezera.hr/files/file/NPplitvice-plan-upravljanja.pdf, (preuzeto 20. travnja 2015.)

144. I. Holoubek, L. Dušeka, M. Sáňka, J. Hofman, P. Čupr, J. Jarkovský, J. Zbíral i J. Klánová, Soil burdens of persistent organic pollutants-their levels, fate and risk. Part I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and locations, *Environ. Pollut.* **157** (2009) 3207–3217.

145. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, *Narodne novine*, br. 39/2013

146. A. Cachada, L. V Lopes, A. S. Hursthouse, M. Biasioli, H. Grcman, E. Otabbong, C. M. Davidson i A. C. Duarte, The variability of polychlorinated biphenyls levels in urban soils from five European cities, *Environ. Pollut.* **157** (2009) 511–518.

147. A. Dimitrova, Y. Stoyanova i A. Tachev, Distribution and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soils of Sofia City, Bulgaria, *Proceedings of the 4th WSEAS International Conference on Biochemistry and Medical Chemistry*, Pariz (2013) str. 48–54.

148. A. Covaci, A. Gheorghe, S. Voorspoels, J. Maervoet, E. Steen Redeker, R. Blust i P. Schepens, Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles, *Environ. Int.* **31** (2005) 367–375.

149. K. Sun, Y. Zhao, B. Gao, X. Liu, Z. Zhang i B. Xing, Organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in irrigated soils of Beijing, China: levels, inventory and fate, *Chemosphere* **77** (2009)199–205.

150. L. Guzzella, PCBs and organochlorine pesticides in lake Orta (northern Italy) sediments, *Water Air Soil Pollut.* **99** (1997) 245–254.

151. K. Lee, S. Tanabe i C. Koh, Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea, *Environ. Pollut.* **114** (2001) 207–213.

152. A. O. Barakat, M. Khairy i I. Aukaily, Persistent organochlorine pesticide and PCB residues in surface sediments of Lake Qarun, a protected area of Egypt, *Chemosphere* **90** (2013) 2467–2476.

153. L. Guzzella, G. Poma, A. De Paolis, C. Roscioli i G. Viviano, Organic persistent toxic substances in soils, waters and sediments along an altitudinal gradient at Mt. Sagarmatha, Himalayas, Nepal, *Environ. Pollut.* **159** (2011) 2552–2564.

154. Ž. Vasilić, V. Drevenkar, I. Bešlić i K. Šega, Analysis of organochlorine pesticides and PCB congeners in atmospheic fine particles, *Book od Abstracts, 4th Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry, Portorož: MBCAC IV.*, (2002) str. 232.

155. K. Ballschmiter, Persistent, ecotoxic, and bioaccumulative compounds and their possible environmental effects, *Pure Appl. Chem.* **68** (1996) 1771–1780.

156. J. C. Duinker i F. Bouchertall, On the Distribution of Atmospheric Polychlorinated Biphenyl Congeners between Vapour Phase, Aerosols and Rain, *Environ. Sci. Technol.* **23** (1989) 57–62.

157. D. Kožul i S. Herceg Romanić, Distribution of organochlorine compounds in pine needles collected in Zagreb, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **81** (2008) 339–342.

158. S. Herceg Romanić i B. Krauthacker, Levels and seasonal variations of polychlorinated biphenyls in ambient air, Zagreb, Croatia, *Fresenius Environ. Bull.* **12** (2003) 143–147.

§ 7. ŽIVOTOPIS

Marija Dvoršćak rođena je 4. prosinca 1983. godine u Varaždinu gdje je završila osnovnu školu. Nakon završetka srednjoškolskog obrazovanja u Prvoj gimnaziji Varaždin, 2002. godine upisala je studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Diplomski rad pod nazivom *"Metoda molekulske zamjene za određivanje strukture ljudske dioksigenaze 3-hidroksiantranilne kiseline"* izrađen je pod vodstvom dr. sc. Biserke Prugovečki i dr. sc. Dubravke Matković Čalogović te je diplomirala 2007. godine. Od lipnja 2008. godine zaposlena je kao asistent u Jedinici za biokemiju i organsku analitičku kemiju Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu. Iste godine upisala je Poslijediplomski doktorski studij kemije, smjer Analitička kemija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Član je Hrvatskog kemijskog društva.
2009. godine pohađala je međunarodnu ljetnu školu *"5th Summer School of Environmental Chemistry and Ecotoxicology"*, RECETOX, Masaryk University, Brno, Češka.

Znanstveni radovi u CC časopisima:

1. M. Dvoršćak, I Bešlić, S. Fingler, R. Godec, K. Šega, Ž. Vasilić and V. Drevenkar, Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmospheric particles collected in Zagreb, Croatia, (2015) *Croatica Chemica Acta* (u tisku)

2. S. Stipičević, N. Galzina, N. Udiković-Kolić, T. Jurina, G. Mendaš, M. Dvoršćak, I. Petrić, K. Barić and V. Drevenkar, Distribution of terbuthylazine and atrazine residues in crop-cultivated soil: The effect of herbicide application rate on herbicide persistance, (u postupku recenzije u časopisu Geoderma)

Priopćenja na znanstvenim skupovima:

1. M. Dvoršćak, Ž. Vasilić, S. Fingler, G. Mendaš, S. Stipičević,V. Drevenkar, D. Vujević and Z. Stančić, Persistent organochlorine compounds in soil of Plitvice Lakes National Park and the city of Varaždin // Knjiga sažetaka; Book of Abstract / XXIV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera 2015./ Ukić, Šime ; Bolanča, Tomislav (ur.).
Zagreb: XXIV hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 21.–24. travnja 2015. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).

2. G. Mendaš, I. Habinovec, V. Drevenkar, M. Dvoršćak, S. Fingler, S. Stipičević, Ž. Vasilić, Analysis of triazine and phenylurea herbicides in soil by microwave-assisted extraction and liquid chromatography // Knjiga sažetaka; Book of Abstract / XXIV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera 2015./ Ukić, Šime; Bolanča, Tomislav (ur.).
Zagreb: XXIV hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 21.–24. travnja 2015. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).

3. Mendaš, Gordana; Tariba, Blanka; Stipičević, Sanja; Dvoršćak, Marija; Drevenkar, Vlasta. Simultaneous Determination of Phenylurea and Triazine Herbicides in River Water by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography // 19th International Symposium on Separation Sciences "New Achievement in Chromatography", Book of Abstracts / Ukić, Šime; Bolanča, Tomislav (ur.).
Zagreb: Croatian Society of Chemical Engineers, 2013. 105-105 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

4. Sambolec, Marija; Vasilić, Želimira; Fingler, Sanja; Drevenkar, Vlasta.
Optimisation of a multi-residue method for trace determination of persistent organochlorine pollutants in soil // ISEAC-37, 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, Book of Abstracts.
Antwerpen: Universiteit Antwerpen, IAEAC, 2012. 249-249 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

5. Bešlić, Ivan; Drevenkar, Vlasta; Godec, Ranka; Sambolec, Marija; Šega, Krešimir; Vasilić, Želimira.
Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmospheric fine particles collected in Zagreb over ten years // The 36th ISEAC International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, Book of Abstracts / Grilli, Maria Luisa; Artuso Florinda (ur.).
Rim: ENEA, 2010. P34-P34 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).