

ANALIZA POLICIKLIČKIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA U GORNJEM TOKU RIJEKE DRAVE

prof. dr. sc. Anita Ptiček Siročić
Sveučilište u Zagrebu,
Geotehnički fakultet
Hallerova aleja 7,
Varaždin, Hrvatska
anitaps@gfv.unizg.hr;

doc. dr. sc. Dragana Dogančić
Sveučilište u Zagrebu,
Geotehnički fakultet
Hallerova aleja 7,
Varaždin, Hrvatska

Ivana Boltižar, dipl. san. ing.
Zavod za javno zdravstvo
Varaždinske županije
I. Meštrovića 1/11,
Varaždin, Hrvatska

Matilda Jurčević
Sveučilište u Zagrebu,
Geotehnički fakultet
Hallerova aleja 7,
Varaždin, Hrvatska

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) najčešće dospijevaju u površinske vode ispuštanjem nepročišćenih otpadnih i komunalnih voda ili putem oborina, odnosno nastaju nepotpunim izgaranjem organske tvari. PAU-ovi se dugo zadržavaju u okolišu zbog svoje inertnosti i kemijske stabilnosti te mogu uzrokovati kancerogena oboljenja kod ljudi i životinja. Analiza uzoraka provedena je na različitim lokacijama na rijeci Dravi u sjeverozapadnom dijelu Hrvatske, a za karakterizaciju PAU-ova korištena je plinska kromatografija s masenom spektrometrijom. Rezultati pokazuju niske koncentracije PAU-ova koje ne prelaze maksimalno dopuštene vrijednosti, uz male oscilacije u koncentracijama. Iako je kakvoća vode obuhvaćenih lokacija trenutno zadovoljavajuća, potrebno je redovito mjeriti koncentracije PAU-a u površinskim vodama zbog njihove stabilnosti, kao i sposobnosti duljeg zadržavanja u okolišu.

Ključne riječi: policiklički aromatski ugljikovodici, kromatografija, masena spektrometrija, površinske vode, onečišćenje

1. UVOD

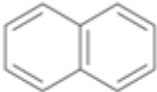
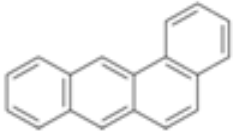
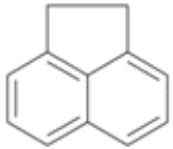
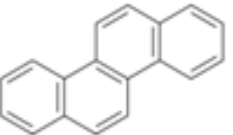
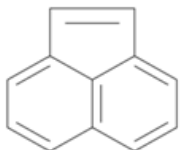
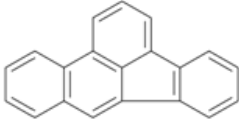
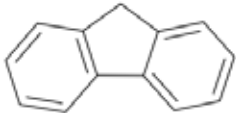
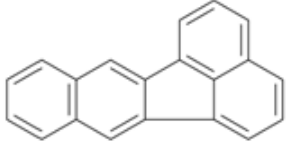
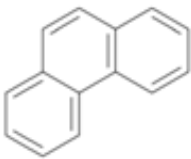
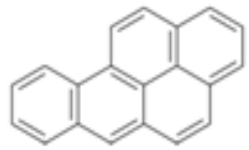
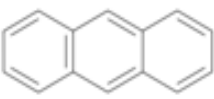
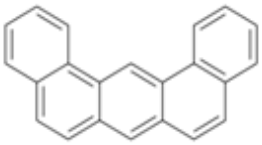
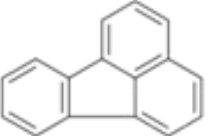
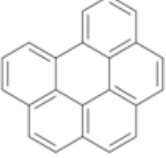

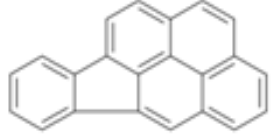
Zaštita vodenih resursa pokazala se neučinkovitom u mnogim zemljama, što je potaknulo inicijativu s ciljem zaštite i uspostavljanja povoljnog statusa površinskih, ali i podzemnih voda, koja je formalizirana Okvirnom direktivom o vodama Europske unije, a u njoj se ističe kako je voda prirodna baština koju je potrebno braniti i zaštititi. Okvirna direktiva o vodama Europske unije značajan je i ambiciozan zakonodavni projekt implementacije vodne politike u zaštitu okoliša. Prema Direktivi, voda nije komercijalni proizvod već baština koju je potrebno zaštititi, čuvati i postupati na odgovarajući način, stoga je donesena odluka o preventivnim mjerama. Racionalno korištenje prirodnih resursa, princip "onečišćivač mora platiti", sprečavanje i ograničavanje ispuštanja opasnih i drugih tvari, koje bi mogle uzrokovati onečišćenje vode, samo su neke od preventivnih mjera za zaštitu vode. Degradacija kvalitete površinskih voda stvaranjem policikličkih

aromatskih ugljikovodika (PAU) uzrokovana prirodnim ili antropogenim utjecajima predstavlja sve veću zabrinutost.

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) skupina su organskih spojeva koji se sastoje od dva ili više spojenih aromatskih prstenova u linearnom, klasternom ili kutnom rasporedu (Keith 2015). Lipofilni su spojevi, što znači da su slabije topljivi u vodi, a njihovo ponašanje u vodi ovisi o različitim fizikalno-kemijskim parametrima. Iako postoje stotine PAU-ova, njih 16 je navedeno kao prioritetni zagađivači - naftalen, acenaftilen, acenaften, antracen, fluoren, fluoranten, fenantren, krizen, piren, benzo[a]antracen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, indenol[1,2,3-cd]piren, benzo[g,h,i]perilen i dibenzo[a,h]antracen (tablica 1).

Prirodno, PAU-i nastaju u vulkanskim erupcijama i šumskim požarima, a njihova koncentracija ovisi o meteorološkim uvjetima kao što su temperatura i sadržaj vlage, strujanje vjetra, vrsta drva i drugo. PAU-i nastaju nepotpunim izgaranjem ili pirolizom organske

Tablica 1: Nazivi i strukture 16 najopasnijih PAU-a prema US EPA

Naziv spoja	Struktura	Naziv spoja	Struktura
Naftalen		Benzo(a)antracen	
Acenaften		Krizen	
Acenaftilen		Benzo(b)fluoranten	
Fluoren		Benzo(k)fluoranten	
Fenantren		Benzo(a)piren	
Antracen		Dibenzo(a,h)antracen	
Fluoranten		Benzo(g,h,i)perilen	
Piren		Indeno(1,2,3-c,d)piren	

tvari na temperaturama od 650 do 900 °C te kao produkt procesa karbonizacije na nižim temperaturama (McGrath i sur. 2003). Međutim, njihovo postojanje u okolišu uglavnom je posljedica antropogenih aktivnosti. U posljednjih 50 godina porast stanovništva i ljudske aktivnosti uzrokovali su porast koncentracije

PAU-ova koji nastaju zbog nepotpunog izgaranja drva, ugljena, plina, nafte i drugih izvora goriva koji se sastoje od spojeva ugljika. Također se nalaze u ispušnim plinovima raznih strojeva i produkti su izgaranja u kućnim ložištima. Mogu se naći čak i u dimljenoj hrani, duhanskim proizvodima i dimu cigareta. PAU-ovi niske

molekularne mase (dva i tri prstena) pojavljuju se u atmosferi uglavnom u fazi pare, dok su PAU-ovi s više prstena (pet ili više) uglavnom vezani za čestice, (Kim i sur. 2013). Općenito, onečišćenje PAU-ima može se povezati s razinom društveno-ekonomskog razvoja u okolnom području, gustoćom naseljenosti, vrstama industrije i postojanjem riječnog prijevoza (Yu i sur. 2021).

Birks i sur. (2017) ističu da su PAU-i raspršeni u zraku u obliku malih čestica i talože se zajedno s kišom ili snijegom u površinskim i podzemnim vodama. Također mogu potjecati od izlivanja nafte, naslaga otpada i mogu ući u površinske i podzemne vode ispuštanjem nepročišćenih otpadnih voda i komunalnih voda. PAU-i se nalaze i u vodenom okolišu, uključujući sedimente, bentoske beskralježnjake, ribe, morske ptice i morske sisavce (Honda i sur. 2020; Hylland 2006). Prema Abdel-Shafy i sur. (2016.) PAU-ovi u vodenom okolišu mogu se podijeliti u četiri skupine ovisno o izvoru podrijetla: dobiveni iz goriva (petrogeni), nastali tijekom procesa nepotpunog izgaranja (pirogeni), nastali organskim metabolizmom (biogeni) te nastali procesima transformacije u sedimentu (dijagenetski). Budući da su inertni i kemijski stabilni, sklone su dugom zadržavanju u okolišu. Više koncentracije PAU-a obično se primjećuju u urbanim područjima budući da su gotovo svi izvori PAU-a u urbanim regijama ili blizu njih. Zbog lipofilnih tendencija PAU-ova, lako se apsorbiraju u ljudsko tijelo kroz pluća, crijeva i kožu. Budući da PAU-i imaju toksični i kancerogeni učinak te su jaki supresori imuniteta, kako kod ljudi tako i kod životinja, povišene koncentracije ovih spojeva imaju štetni učinak za zdravlje (Abdel-Shafy i sur. 2016; Moorthy i sur. 2015; Rengarajan i sur. 2015; Ifegwu i sur. 2015). Zbog toga je vrlo važno praćenje koncentracija PAU-ova u površinskim vodama. Analiza PAU-a provedena je na uzorcima vode na lokacijama rijeke Drave u sjeverozapadnom dijelu Hrvatske, a obuhvaća donji obodni kanal hidroelektrane Čakovec kod sela Štefanec te potok Melačka kod Vularije u Međimurskoj županiji.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali i metode

2.1.1. Područje istraživanja

Varaždinska županija zauzima površinu od 1.261,29 km² i jedna je od najmanjih županija u Republici Hrvatskoj, a nalazi se u sjeverozapadnom dijelu Hrvatske. Varaždinska županija ima dobro razvijenu riječnu mrežu i značajno je hidrografsko središte Hrvatske. Hidrološki gledano, svi vodotoci i rijeke u Županiji pripadaju slijevju rijeke Dunava i dijele se na sliv Drave (rijeka Plitvica i Bednja s pritocima) i sliv rijeke Save (rijeka Lonja s pritocima). Rijeka Drava ima nivalni režim, što znači da je maksimalni vodostaj u lipnju, a najmanji u prosincu, dok rijeke Bednja, Plitvica i Lonja imaju pluvijalni (kišni) režim s maksimalnim vodostajem u proljeće. Mjesta



Slika 1: Rijeka Drava u Varaždinu

uzorkovanja bila su u blizini hidroelektrane (HE) Čakovec koja se nalazi na rijeci Dravi i koristi potencijal rijeke Drave za proizvodnju električne energije, poboljšava vodoopskrbu, omogućuje gravitacijsko navodnjavanje poljoprivrednih površina i štiti područje od poplava (slika 1). Potok Melačka lijevi je pritok rijeke Drave i protječe sjevernim dijelom općine Trnovec Bartolovečki, odnosno ulijeva se u odvodni kanal HE Čakovec.

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

2.2.2. Uzorkovanje i analiza uzoraka vode

Za određivanje koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika u površinskim vodama na području Varaždinske županije, uzeti su uzorci na lokacijama Donji obodni kanal hidroelektrane Čakovec, Štefanec i Melačka, Vularija (slika 2).

Na mjestu uzorkovanja, a neposredno prije postupka uzorkovanja, izmjerena je temperatura i pH te je naznačeno vrijeme uzorkovanja, zbog mogućeg utjecaja na koncentraciju PAU-a. Uzorci su pohranjeni u



Slika 2: Lokacije uzorkovanja

staklene boce od 1000 ml, a uzorkovanje je obavljeno ručno. Nakon uzorkovanja, uzorci su pohranjeni na 4 °C i dostavljeni u laboratorij unutar 8 sati.

Određivanje koncentracije PAU-a provedeno je metodom plinske kromatografije s masenom spektrometrijom na plinskom kromatografu s masenim detektorom (GCMS/MS Thermo Scientific). Referentni dokument prema kojemu se metoda izvodi je norma ISO 28540:2011 (engl. *Water quality–Determination of 16 polycyclicaromatic hydrocarbons (PAH) in water – Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS)*), Kvaliteta vode – Određivanje 16 policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) u vodi - Metoda plinske kromatografije s masenom spektrometrijskom detekcijom (GC-MS)). PAU-ovi su ekstrahirani pomoću automatiziranog sustava iz poznatog volumena uzorka, a organski ekstrakti su koncentrirani uparavanjem i preneseni u viala za GC-MS mjerenje. Koncentracije PAU-a u uzorku su kvantificirane korištenjem komercijalno dostupnog

Tablica 2: Koncentracije PAU-a na lokaciji donjeg obodnog kanala HE Čakovec za 2017.

Mjesec	Fluoranten (µg/l) 2017
1	-
2	-
3	-
4	-
5	0,00093
6	<0,0009
7	0,0113
8	<0,0009
9	0,002
10	0,001
11	-
12	-

vanjskog standarda.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Prvi uzorci uzeti su na lokaciji donjeg perifernog kanala Štefanec, a dobiveni rezultati prikazani su u tablici 2 i tablici 3.

Iz tablice 2 vidljivo je da tijekom prva četiri mjeseca 2017. godine nisu provedena mjerenja, kao ni tijekom studenog i prosinca. Međutim, vidljiv je porast koncentracije fluorantena tijekom zimskih mjeseci, posebice ako se uspoređi mjesec rujna kada je koncentracija fluorantena iznosila 0,002 µg/l i listopada kada je koncentracija iznosila 0,001 µg/l. Tijekom ljetnih mjeseci, točnije u srpnju, zabilježen je porast koncentracije PAU-a u uzorcima (0,0113 µg/l), dok je u lipnju koncentracija bila manja od 0,0009 µg/l. Dobiveni rezultati pokazuju da se koncentracija PAU-ova u okolišu mijenja tijekom pojedinih mjeseci, ali je povećanje koncentracija zanemarivo i ne predstavlja opasnost za zdravlje ljudi.

Rezultati dobiveni u 2018. godini (tablica 3) pokazuju da policiklički aromatski spojevi također ne prelaze zakonom propisane maksimalno dopuštene koncentracije, ali dolazi do manjih povećanja koncentracija tijekom pojedinih mjeseci. Tablica 3 za policiklički aromatski spoj benzo(a)piren pokazuje da je tijekom prva četiri mjeseca 2018. koncentracija bila manja od 0,00005 µg/l, kao i za mjesec srpnja, studeni i prosinac, dok je u listopadu koncentracija bila 0,005 µg/l. Benzo(a)piren je spoj koji se nalazi u katranu ugljena, sastoji se od pet aromatskih prstenova, što znači da spada u teške policikličke aromatske ugljikovodike koji su stabilniji, ali i otrovniji. Iako postoji značajan porast, koncentracije navedene za benzo(a)piren u tablici 2 nisu opasne za ljudsko zdravlje ili okoliš. Benzo(b)fluoranten se također klasificira kao stabilniji, ali i toksičniji spoj. Tijekom 2018. godine (tablica 2) izdvajaju se mjesec svibanj kada je koncentracija benzo(b)fluorantena iznosila 0,0021 µg/l i mjesec studeni kada je koncentracija iznosila 0,00225 µg/l. Na lokaciji Donji obodni kanal HE Čakovec, Štefanec prema 2018. godini (tablica 2) koncentracije benzo(g,h,i)perilena bile su manje od 0,0009 µg/l za razdoblje od siječnja do listopada, a u studenom dolazi do porasta koncentracije na 0,00164 µg/l, kao i u prosincu kada koncentracija iznosi 0,00582 µg/l. U siječnju 2018. koncentracija benzo(k)fluorantena bila je manja od 0,0002 µg/l, dok je najveća koncentracija te godine bila u svibnju i iznosila je 0,0011 µg/l. Tijekom rujna i listopada veća je koncentracija u odnosu na ostale mjesec. Fluoranten je obično prisutan u većim koncentracijama u urbanim područjima, a uglavnom nastaje nepotpunim izgaranjem fosilnih goriva, ali može biti prisutan kao jedan od sastojaka u bojama, lijekovima, dimu cigareta itd. Koncentracije fluorantena prikazane u tablici 3 su niske što je i očekivano s obzirom na to da se ne radi o jako naseljenom području. Najveća koncentracija utvrđena je u prosincu 2018. (0,0245 µg/l). Indenol (1, 2, 3 - c, d) piren imao je najveću koncentraciju (0,225 µg/l)

Tablica 3: Koncentracije PAU-a na lokaciji donjeg obodnog kanala HE Čakovec, Štefanec za 2018.

Mjesec	Benzo(a) piren (µg/l)	Benzo(b) fluoranten (µg/l)	Benzo(ghi) perilen (µg/l)	Benzo(k) fluoranten (µg/l)	Fluoranten (µg/l)	Indenol (1,2,3-c,d) piren(µg/l)
1	<0,00005	<0,0004	<0,0009	<0,0002	<0,0009	<0,0007
2	<0,00005	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	<0,0007
3	<0,00005	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	<0,0007
4	<0,00005	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	<0,0007
5	0,0021	0,0021	<0,0009	0,0011	0,0025	0,225
6	0,0004	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	0,0091
7	<0,00005	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	<0,0007
8	0,0009	<0,0004	<0,0009	<0,0003	<0,0009	0,0296
9	0,0005	<0,0004	<0,0009	0,0005	0,0044	0,0015
10	0,005	<0,0004	<0,0009	0,0005	<0,0009	0,0016
11	<0,00005	0,00225	0,00164	<0,0003	0,00219	<0,0007
12	<0,00005	<0,0004	0,00582	<0,0003	0,0245	<0,0007

Tablica 4: Koncentracije PAU-ova na lokaciji Melačka, Vularija za 2017. i 2018. godinu

Mjesec	Fluoranten (µg/l) 2017	Fluoranten (µg/l) 2018
1	-	<0,0009
2	-	<0,0009
3	-	-
4	-	<0,0009
5	<0,0009	-
6	-	-
7	-	-
8	-	-
9	0,002	<0,0009
10	0,003	<0,0009
11	0,00103	<0,0009
12	-	-

u svibnju 2018. godine. Od siječnja do travnja 2018. godine, koncentracija je manja od 0,0007 µg/l, kao i za srpanj, studeni i prosinac iste godine.

Drugo analizirano područje je potok Melačka koji se ulijeva u odvodni kanal HE Čakovec. U tablici 4 prikazane su koncentracije PAU-a na lokaciji Melačka, Vularija za 2017. i 2018. godinu.

Iz tablice 4 vidljivo je da postoje vrlo male oscilacije koncentracija za pojedine mjesece, primjerice za mjesec studeni 2017. godine koncentracija fluorantena iznosila je 0,00103 µg/l, dok je u 2018. godini izmjerena vrijednost koncentracije bila < 0,0009 µg/l. Takve niske promjene koncentracije uobičajene su jer koncentracija PAU-ova u vodi ovisi o mnogim čimbenicima, npr. o oborinama, temperaturi, vlažnosti, ispuštanju otpadnih voda, korištenju motornih vozila i tako dalje.

Usporede li se rezultati prikazani u tablicama 2, 3 i 4, koncentracije PAU-a su vrlo niske, što je i očekivano za

ove lokacije jer se radi o površinskim vodama u rijetko naseljenim područjima, a utjecaj industrije je zanemariv.

Razlike u koncentracijama PAU-a tijekom pojedinih mjeseci vidljive su i ako se analiziraju rezultati iz tablice 2 za lokaciju Donji obodni kanal HE Čakovec, Štefanec. Primjerice, koncentracija fluorantena u lipnju 2017. bila je < 0,0009 µg/l, a u listopadu 0,001 µg/l. Nadalje, koncentracija indenol (1, 2, 3 - c, d) pirena u kolovozu je iznosila 0,0296 µg/l, a u prosincu je ta vrijednost bila znatno niža i iznosila je 0,0007 µg/l. Može se pretpostaviti da su vrijednosti koncentracije više tijekom ljetnog razdoblja zbog povišene temperature i isparavanja jer su tijekom ljetnih mjeseci temperature iznad 23 °C, što dovodi do isparavanja vode iz rijeka, jezera, mora i dr., čime se smanjuje količina vode dok se PAU-ovi zadržavaju kao stabilni spojevi.

Vrijeme uzorkovanja također ima značajnu ulogu u određivanju koncentracija PAU-a u površinskim vodama jer će u slučaju uzorkovanja na lokaciji u blizini prometnica koncentracija PAU-a u zraku biti veća ujutro tijekom radnih dana. Također, koncentracija PAU-ova u površinskim vodama bit će još veća ako tijekom uzorkovanja pada kiša.

Vodeni sustavi, poput jezera i potoka ili rijeka, sadrže složenu mješavinu organskih tvari različitog sastava, fizikalno-kemijskih svojstava i podrijetla. Organska tvar u vodi utječe na kemijske (kompleksacija, adsorpcija, fotokemijski procesi), fizikalne (slabljenje valova), biološke (produktivnost i razvoj organizama) i geološke procese (taloženje i remobilizacija). Površinske vode također mogu nositi značajan teret suspendiranih mineralnih čestica. Kako je poznato da su spojevi PAU-a slabo topljivi u vodi, sklone su vezanju suspendiranih čestica u vodenim sustavima. Nakon što PAU-ovi uđu u vodne sustave, distribuiraju se ovisno o fizikalnim i kemijskim svojstvima, kao što su topljivost u vodi, tlak pare, koeficijent sorpcije, kao i parametri promatranog okoliša. Oborinska voda može na svom putu prema

rijekama i jezerima dodatno isprati ceste, krovove i druga područja na kojima bi PAU-ovi mogli biti prisutni, no ipak su najveće koncentracije u vodama u blizini industrijskih postrojenja i kreću se i do nekoliko stotina $\mu\text{g/l}$. Onečišćena riječna voda uglavnom sadrži od 0,05 $\mu\text{g/l}$ do više od 1 $\mu\text{g/l}$ PAU-ova, dok se koncentracije u izvornoj vodi kreću od 0,001 do 0,1 $\mu\text{g/l}$. Poznato je da PAU-ovi najčešće dopijevaju u površinske vode zbog ispuštanja nepročišćenih otpadnih i komunalnih voda ili putem oborina ili nastaju nepotpunim izgaranjem organske tvari, što znači da do njihove emisije u okoliš dolazi tijekom proizvodnje ugljena, nafte, izgaranja goriva u motornim vozilima, a javljaju se i kao produkti izgaranja u kućnim ložištima. Tijekom hladnijih mjeseci u godini koncentracija PAU-a može biti znatno viša u odnosu na ljetne mjeseci odnosno razdoblje kada su temperature više. Tijekom jeseni i zime zbog nižih temperatura povećavaju se potrebe za grijanjem (drva), može biti više oborina (kiša i snijeg), a korištenje motornih vozila je u porastu, a sve navedeno ima velik utjecaj na povećanje koncentracije PAU-a. Prema preporukama Svjetske zdravstvene organizacije za Europu, koncentracija PAU-a ne smije biti viša od 0,1 $\mu\text{g/l}$. Također, koncentracija svih PAU-ova znatno je niža na većim dubinama, npr. koncentracije PAU-a u Baltičkom moru niže su na dubinama od 70 do 415 m u usporedbi s koncentracijom na dubinama od 10 do 20 m (Manoli i sur. 1999). Mnogi vodeni organizmi imaju visok potencijal za biotransformaciju PAU-ova, zbog čega nema značajnog biomagnificiranja u hranidbenom lancu, ali s druge strane, organizmi poput dagnji i kamenica, koji filtriraju veće količine vode, imaju nisku sposobnost biotransformacije PAU-ova. Biomagnifikacija može predstavljati veliki rizik jer organizmi koji se nalaze niže u hranidbenom lancu vodenih ekosustava nakupljaju PAU-ove u svojim tkivima i kasnije postaju hrana za životinje koje se nalaze više u prehrambenom lancu. Stoga je količina PAU-a najveća kod životinja na vrhu hranidbenog lanca (Meador i sur. 1995).

Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (NN 30/23) propisuje zdravstvenu ispravnost vode za ljudsku potrošnju, granične vrijednosti pokazatelja zdravstvene ispravnosti, učestalost uzorkovanja i opseg analize uzoraka. Ako je voda za piće površinskog podrijetla, tada je najveća dopuštena koncentracija ukupnih PAU-ova 0,10 $\mu\text{g/l}$. Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija u otpadne vode (NN 26/2020) PAU-ovi koji se nalaze na popisu prioritarnih tvari za ocjenu kemijskog stanja površinskih voda u Hrvatskoj su: naftalen, antracen, fluoranten, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(g,h,i)perilen, benzo (k)fluoranten i indenol(1,2,3-c,d)piren.

U [tablici 4](#) prikazane su koncentracije fluorantena za razdoblje 2017. i 2018. godine, a u tom razdoblju najviša koncentracija iznosila je 0,003 $\mu\text{g/l}$ u listopadu 2017. U 2018. koncentracija fluorantena određivana je šest mjeseci, a izmjerene koncentracije bile su manje od 0,0009 $\mu\text{g/l}$.

Koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika prikazane u tablicama vrlo su niske, što je i očekivano za ove lokacije jer se radi o površinskim vodama u slabo naseljenim područjima, a utjecaj industrije je zanemariv. Iz [tablice 4](#) vidljivo je da postoje vrlo mala odstupanja koncentracija za pojedine mjeseci, tako je primjerice za mjesec studeni 2017. godine koncentracija fluorantena iznosila 0,00103 $\mu\text{g/l}$, dok je 2018. godine izmjerena vrijednost koncentracije bila < 0,0009 $\mu\text{g/l}$. Tijekom hladnijih mjeseci u godini koncentracija PAU-a može biti znatno viša u odnosu na ljetne mjeseci odnosno razdoblje kada su temperature više. Razlike u koncentracijama PAU-ova tijekom pojedinih mjeseci vidljive su i ako usporedimo podatke iz [tablice 1](#) za lokaciju donjeg obodnog kanala HE Čakovec, Štefanec, npr. koncentracija fluorantena u lipnju 2017. bila je < 0,0009 $\mu\text{g/l}$, a 0,001 $\mu\text{g/l}$ u listopadu. Nadalje, koncentracija indenol (1, 2, 3 - c, d) pirena, [tablica 2](#), u kolovozu je iznosila 0,0296 $\mu\text{g/l}$, a u prosincu je ta vrijednost znatno niža i iznosila je 0,0007 $\mu\text{g/l}$. Može se pretpostaviti da su vrijednosti koncentracije veće tijekom ljetnog razdoblja zbog povišene temperature i isparavanja jer su tijekom ljetnih mjeseci temperature iznad 23 °C, što dovodi do isparavanja vode iz rijeka, jezera i mora, dok se PAU-ovi zadržavaju kao stabilni spojevi ili adsorbiraju na fine čestice. Tijekom zime niske temperature ograničavaju mikrobnu razgradnju PAU-ova. Također, smanjena količina sunčeve svjetlosti tijekom jeseni i zime, smanjuje fotooksidaciju ovih spojeva (Valerio i sur. 1984; Plata i sur. 2008; Bertilsson i sur. 2002). Tijekom proljeća, povećana aktivnost i brojnost planktona proizvodi veliku količinu detritalnog materijala koji bi mogao uspješno očistiti PAU-ove i prenijeti ih u kanal ili dno potoka (Witt 1995). Policiklički aromatski ugljikovodici su spojevi koji su osjetljivi na biorazgradnju, ali PAU-ovi koji sadrže 2 ili 3 aromatska prstena razgrađuju se brže od PAU-ova s 4 ili više aromatskih prstena. Brzina razgradnje ovisi i o količini otopljenih soli u vodi, odnosno veća količina soli znači sporiju razgradnju. Mnoge biljke, gljive i bakterije također mogu smanjiti koncentraciju PAU-ova u vodi za 80 % ako se prilagode određenim uvjetima, tj. visokoj temperaturi i približno neutralnoj pH-vrijednosti. Također, koncentracija PAU-ova u površinskim vodama bit će još veća ako tijekom uzorkovanja pada kiša. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je kvaliteta vode za ove lokacije zadovoljavajuća, odnosno da su koncentracije PAU-a ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti, što znači da vode na promatranim lokacijama nisu onečišćene. Također, osiguranje određenih uvjeta za razgradnju PAU-ova je ekološki prihvatljiv način smanjenja njihove koncentracije ili potpunog uklanjanja iz vode, ako je moguće.

4. ZAKLJUČAK

Policiklički aromatski ugljikovodici, skupina su hidrofobnih organskih spojeva s dva ili više spojenih benzenskih prstena, a mogu nastati prirodnim putem ili antropogenim utjecajem. Opasni su po ljudsko zdravlje s obzirom na to da imaju toksično djelovanje, a zbog inertnosti i kemijske stabilnosti zadržavaju se u

okolišu duži vremenski period, a do ljudi dopijevaju najčešće putem hrane ili udisanjem onečišćenog zraka. Određeni vodeni organizmi imaju nisku sposobnost biotransformacije policikličkih aromatskih ugljikovodika, što uzrokuje filtriranje veće količine vode, a time dolazi i do njihovog akumuliranja, koji kasnije prehranom dolaze u doticaj s ljudskim organizmom.

Rezultati dobiveni za Varaždinsku županiju, za lokacije Donji obodni kanal hidroelektrane Čakovec, Štefanec i Melačka, Vularija, pokazuju da su koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika izrazito niske te je kakvoća vode zadovoljavajuća. Male oscilacije u koncentracijama nisu zabrinjavajuće jer ih uzrokuju oborine, temperatura i vlaga u zraku itd. Iako koncentracije policikličkih aromatskih

ugljikovodika na navedenim lokacijama trenutno nisu visoke i nema opasnosti po ljudsko zdravlje, potrebno je redovito mjeriti koncentracije PAU-a u površinskim vodama s obzirom na to da su PAU-ovi stabilni spojevi koji mogu ostati duži vremenski period u okolišu. Zakonskim regulativama cilj je postići što bolje ekološko i kemijsko stanje površinskih voda, odnosno da koncentracije PAU-a ne prelaze maksimalno dopuštenu koncentraciju koja iznosi 0,1 µg/l. Također, cilj je smanjiti utjecaj čovjekovih aktivnosti na vodne resurse uvođenjem određenih mjera kao npr. sprečavanje i ograničavanje ispuštanja otpadnih voda te uspostavljanje sustava informiranja o stanju kakvoće voda itd. ■

LITERATURA

Abdel-Shafy, H. I.; Mansour, M. S. M. 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*. 25: 107–123.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry 1995. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Atlanta, Georgia.

Bertilsson, S.; Widenfalk, A. 2002. Photochemical degradation of PAUs in freshwaters and their impact on bacterial growth - Influence of water chemistry. *Hydrobiologia*. 469: 23–32.

Birks, S. J.; Cho, S.; Taylor, E.; Yi, Y.; Gibson, J. J. 2017. Characterizing the PAUs in surface waters and snow in the Athabasca region: Implications for identifying hydrological pathways of atmospheric deposition. *Science of the Total Environment*. 603–604, 570–583.

European Parliament; Council of the European Union DIRECTIVE 2000/60/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 October 2000. Off. J. Eur. Communities 2000. L 327/1.

Honda, M.; Suzuki, N. 2020. Toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons for aquatic animals. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 17(4): 1363.

Hylland, K. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAU) ecotoxicology in marine ecosystems. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*. 69: 109–123.

Ifegwu, O. C.; Anyakora, C. 2015. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Part I. Exposure. *Advances in Clinical Chemistry*. 72: 277–304.

Keith, L. H. 2015. The Source of U.S. EPA's Sixteen PAU Priority Pollutants. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 35: 147–160.

Kim, K. H.; Jahan, S. A.; Kabir, E.; Brown, R. J. C. 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAUs) and their human health effects. *Environment International*. 60: 71–80.

Manoli, E.; Samara, C. 1999. Polycyclic aromatic

hydrocarbons in natural waters: Sources, occurrence and analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. 18: 417–428.

McGrath, T. E.; Chan, W. G.; Hajajigol, R. 2003. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 66: 51–70.

Meador, J. P.; Stein, J. E.; Reichert, W. L.; Varanasi, U. 1995. Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 79–165.

Moorthy, B.; Chu, C.; Carlin, D. J. 2015. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Metabolism to Lung Cancer. *Toxicological Sciences*. 145: 5–15.

Zakon o vodi za ljudsku potrošnju, NN 30/23, dostupno na: <https://www.zakon.hr/z/584/Zakon-o-vodi-za-ljudsku-potrošnju>.

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 26/2020, dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html.

Plata, D. L.; Sharpless, C. M.; Reddy, C. M. 2008. Photochemical Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Oil Films. *Environmental Science & Technology*. 42: 2432–2438.

Rengarajan, T.; Rajendran, P.; Nandakumar, N.; Lokeshkumar, B.; Rajendran, P.; Nishigaki, I. 2015. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 5: 182–189.

Valerio, F.; Bottino, P.; Ugolini, D.; Cimberle, M. R.; Tozzi, G. A.; Frigerio, A. 1984. Chemical and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere. *Science of the Total Environment*. 40: 169–188.

Witt, G. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 31: 237–248.

Yu, H.; Liu, Y.; Han, C.; Fang, H.; Weng, J.; Shu, X.; Pan, Y.; Ma, L. 2021. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters from the seven main river basins of China: Spatial distribution, source apportionment, and potential risk assessment. *Science of the Total Environment*. 752: 141764.

ANALYSIS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) IN THE UPPER COURSE OF THE DRAVA RIVER

ABSTRACT: Most frequently, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) enter surface waters through discharges of untreated urban wastewater, precipitation or due to incomplete combustion of organic matter. PAHs remain in the environment for a long time due to their inertness and chemical stability, and may cause carcinogenic disease in people and animals. Sample analyses were conducted at different locations on the Drava River in north-western Croatia, while PAH characterisation was performed using gas chromatography with mass spectrometry. The results show low PAH concentrations not exceeding the limit values, with slight oscillations in concentrations. Although the water quality in included locations is presently satisfactory, regular measurements of PAH concentrations in surface waters is necessary due to their stability and capacity for long persistence in the environment.

KEY WORDS: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), chromatography, mass spectrometry, surface waters, pollution

ANALYSE POLYZYKLISCHER AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE IN DER DRAU

ZUSAMMENFASSUNG: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) gelangen in die Gewässer durch die Einleitung von ungeklärtem Abwasser und kommunalem Wasser oder auch durch Niederschläge, d.h. sie entstehen durch unvollständige Verbrennung organischer Stoffe. Aufgrund ihrer Inertheit und chemischen Stabilität verbleiben sie lange in der Umwelt und können bei Mensch und Tier Krebserkrankungen auslösen. Eine Probenanalyse wurde an verschiedenen Stellen an der Drau im Nordwesten Kroatiens durchgeführt. Zur Charakterisierung von PAK wurde Gaschromatographie mit Massenspektrometrie eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen niedrige PAK-Konzentrationen, die die maximal zulässigen Werte nicht überschreiten, und die Konzentrationsschwankungen sind gering. Obwohl die Wasserqualität der einbezogenen Standorte derzeit zufriedenstellend ist, ist es notwendig, die PAK-Konzentrationen in Oberflächengewässern wegen ihrer Stabilität und der Fähigkeit, länger in der Umwelt zu bleiben, regelmäßig zu messen.

SCHLÜSSELWÖRTER: polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Chromatographie, Massenspektrometrie, Oberflächengewässer, Verschmutzung