

# ODREĐIVANJE LAKOHLAPIVIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA U VODAMA

---

Žic, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:869894>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-22**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U RIJECI**  
**MEDICINSKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ SANITARNOG**  
**INŽENJERSTVA**

**Ivan Žic**

**ODREĐIVANJE LAKOHLAPIVIH AROMATSKIH**  
**UGLJIKOVODIKA U VODAMA**

**Diplomski rad**

**Rijeka, 2024.**

Rijeka, 2024.

Mentor rada:

Diplomski rad obranjen je dana \_\_\_\_\_ u/na

---

\_\_\_\_\_,'

pred povjerenstvom u sastavu:

- 1.
- 2.
- 3.

Rad sadrži 66 stranica, 29 tablica i 22 slike

## ZAHVALE

Želim se zahvaliti svom mentoru Doc.dr.sc Igoru Dubroviću na velikoj pomoći, stručnim savjetima, strpljenju i vodstvu tijekom pisanja ovog rada. Također, zahvaljujem se na povjerenju koje mi je ukazano kao i na otvorenom pristupu i dostupnosti.

Posebnu zahvalu upućujem mojim roditeljima na razumijevanju, ljubavi i beskrajnoj podršci kroz sve ove godine. Hvala što ste pružili sve potrebne uvjete za moje obrazovanje.

Veliko hvala mojoj baki i didi na podršci i pomoći tokom mojeg obrazovanja.

## SAŽETAK

Zdravstveno ispravna voda je voda koja ne sadržava tvari koji imaju negativan utjecaj na ljudski organizam. Vode za piće su za potrebe svog stanovništva te kvaliteta vode mora biti na visokoj razini ne bi li se spriječila svaka potencijalna opasnost koja bi narušila ljudsko zdravlje. Potrebno je pravilno i kontinuirano provoditi analizu vode te provjeravati ispravnost sustava za kemijsku, biološku i fizikalnu obradu vode. Na taj način izbjegava se opasnost od pojave BTEX spojeva u vodi. Lakohlapivi aromatski ugljikovodici (BTEX) su skupina organskih spojeva karakterizirana visokom hlapljivošću i prisutnošću jednog ili više benzenskih prstenova u njihovoj molekularnoj strukturi. Ovi su spojevi značajni zbog svoje široke primjene u industriji, prisutnosti kao zagađivača okoliša i potencijalnog utjecaja na zdravlje. Učinkovito upravljanje i regulacijske mjere bitne su za smanjenje njihovog ispuštanja i ublažavanja povezanih rizika. Da bi se odredila prisutnost BTEX spojeva koristi se tehnika zvana kromatografija. Ona odjeljuje, identificira i kvantitativno određuje kemijske sastojke u vodi. Metoda kojim se određuju BTEX spojevi je plinska kromatografija. U ovom radu nastoji se odrediti prisutnost benzena koji je glavni predstavnik BTEX spojeva u vodama za piće. Određuju se plinskom kromatografijom preko MS i FID detektora.

**Ključne riječi:** Voda za piće; ; Obrada vode, Određivanje benzena; BTEX spojevi, plinska kromatografija

## Summary

Healthy water is water that does not contain substances that have a negative impact on the human body. Drinking water is for the needs of its population, and the quality of the water must be at a high level in order to prevent any potential danger that would harm human health. It is necessary to properly and continuously conduct water analysis and check the correctness of the system for chemical, biological and physical water treatment. In this way, the danger of the appearance of BTEX compounds in the water is avoided. Volatile aromatic hydrocarbons (BTEX) are a group of organic compounds characterized by high volatility and the presence of one or more benzene rings in their molecular structure. These compounds are significant due to their wide application in industry, presence as environmental pollutants and potential health impact. Effective management and regulatory measures are essential to reduce their release and mitigate associated risks. A technique called chromatography is used to determine the presence of BTEX compounds. It separates, identifies and quantitatively determines the chemical components in water. The method used to determine BTEX compounds is gas chromatography. This work aims to determine the presence of benzene, which is the main representative of BTEX compounds in drinking water. They are determined by gas chromatography using MS and FID detectors.

**Key words:** Drinking water; ; Water treatment, Determination of benzene; BTEX compounds, gas chromatography

## SADRŽAJ

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. UVOD</b> .....   | <b>8</b>  |
| <i>1.1 Lakohlapivi Aromatski ugljikovodici</i> .....                                 | <b>8</b>  |
| <i>1.2 Povijest lakohlapivih aromatskih ugljikovodika</i> .....                      | <b>9</b>  |
| <i>1.3 Upotreba lakohlapivih aromatskih ugljikovodika</i> .....                      | <b>10</b> |
| <i>1.4 Lakohlapivi aromatski ugljikovodici u tlu</i> .....                           | <b>11</b> |
| <i>1.5 Lakohlapivi aromatski ugljikovodici u zraku</i> .....                         | <b>12</b> |
| <i>1.6 Lakohlapivi aromatski ugljikovodici u vodi</i> .....                          | <b>12</b> |
| <i>1.6.1. Industrijsko onečišćenje</i> .....   | <b>13</b> |
| <i>1.6.2. Nesreće i izlivanja</i> .....  | <b>14</b> |
| <i>1.6.3. Kontaminirana mjesta</i> .....   | <b>15</b> |
| <i>1.7 Zakonska regulativa za lakohlapive aromatske ugljikovodike</i> .....          | <b>15</b> |
| <i>1.8 Metode uklanjanja lakohlapivih aromatskih ugljikovodika iz vode</i> .....     | <b>16</b> |
| <i>1.8.1. Kemijska obrada vode</i> .....   | <b>18</b> |
| <i>1.8.2. Biološka obrada vode</i> .....   | <b>18</b> |
| <i>1.8.3. Fizikalna obrada vode</i> .....  | <b>19</b> |
| <i>1.9. Određivanje tragova lakohlapivih aromatskih ugljikovodika u vodama</i> ..... | <b>19</b> |
| <b>2. CILJ ISTRAŽIVANJA</b> .....  | <b>23</b> |
| <b>3. MATERIJALI I METODE</b> .....  | <b>24</b> |
| <i>3.1 Materijali</i> .....  | <b>24</b> |
| <i>3.1.1. Kemikalije</i> .....   | <b>24</b> |
| <i>3.1.2. Pribor i oprema</i> .....  | <b>24</b> |
| <i>3.2. Metode</i> .....   | <b>27</b> |
| <i>3.2.1. Priprema radnih standarda</i> .....  | <b>27</b> |
| <i>3.2.2. Provedba</i> .....   | <b>28</b> |
| <i>3.2.3. Izrada baždarne krivulje</i> .....   | <b>28</b> |
| <i>3.2.4. Izračunavanje rezultata</i> .....  | <b>28</b> |
| <b>4. REZULTATI</b> .....  | <b>30</b> |
| <i>4.1. Validacija mjernog postupka</i> .....  | <b>36</b> |
| <i>4.2. Mjerna nesigurnost rezultata ispitivanja</i> .....                           | <b>52</b> |
| <b>5. RASPRAVA</b> .....   | <b>59</b> |
| <b>6. ZAKLJUČAK</b> .....  | <b>60</b> |

|                              |           |
|------------------------------|-----------|
| <b>7. LITERATURA.....</b>    | <b>62</b> |
| <b>8. POPIS SLIKA.....</b>   | <b>64</b> |
| <b>9. POPIS TABLICA.....</b> | <b>66</b> |



# 1. UVOD

## 1.1 Lakohlapivi Aromatski ugljikovodici

Aromatski ugljikovodici ili areni čine posebnu skupinu prstenastih ugljikovodika jer imaju karakterističnu građu i svojstva. Prvi aromatski ugljikovodici izolirani su iz aromatičnih smola pa su po tome dobili ime.

Najpoznatiji aromatski ugljikovodici su: benzen, toluen, etilbenzen i izomeri ksilena (orto, meta i para) od čega su i dobili skraćeni naziv BTEX spojevi.

Pod svojstvom aromatičnosti podrazumijeva se da organski spoj sadrži barem jedan prsten od šest ugljikovih atoma. Pri tome svi ugljikovi atomi u prstenu leže u istoj ravnini, sve veze između ugljikovih atoma jednake su duljine i vezni kutovi iznose  $120^\circ$ . Od svakog ugljikovog atoma u aromatskom prstenu po jedan je elektron delokaliziran. To znači da taj elektron ne pripada točno nekom atomu ugljika, već je sastavni dio elektronskog oblaka koji se prostire preko cijelog aromatskog prstena. To svojstvo aromatskom prstenu daje posebnu stabilnost i aromatičnost. Najjednostavniji aromatski spoj je benzen koji u svojoj građi ima jedan aromatski prsten.

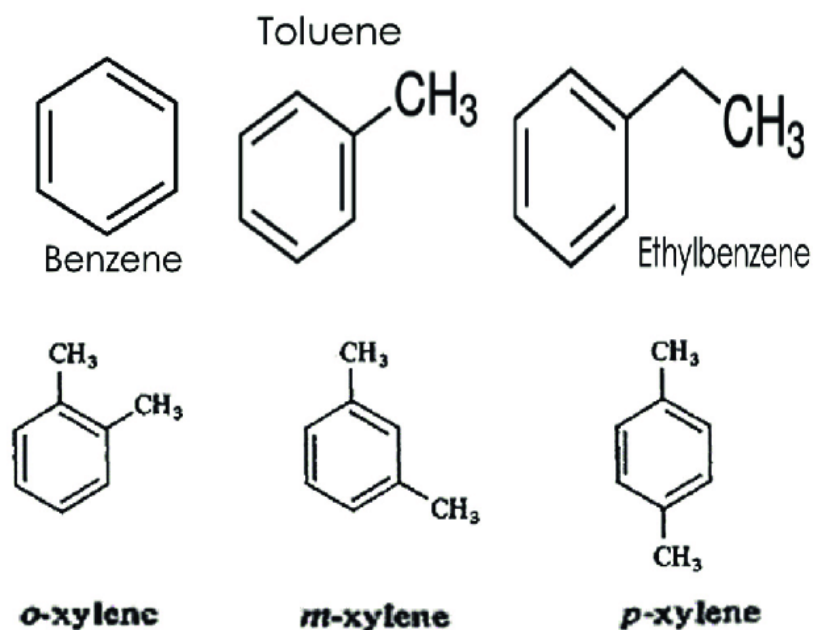
Lakohlapivi aromatski ugljikovodici (BTEX) su skupina organskih spojeva karakterizirana visokom hlapljivošću i prisutnošću jednog ili više benzenskih prstenova u njihovoj molekularnoj strukturi. Ovi su spojevi značajni zbog svoje široke primjene u industriji, prisutnosti kao zagađivača okoliša i potencijalnog utjecaja na zdravlje. (1)

Ovi spojevi poznati su po svojim jakim, slatkim mirisima, koji se mogu otkriti čak i pri niskim koncentracijama. Njihova hlapljivost znači da mogu lako ispariti u atmosferu na sobnoj temperaturi.

Lakohlapivi aromatski ugljikovodici kritična su skupina spojeva s opsežnom industrijskom upotrebom i značajnim utjecajem na okoliš i zdravlje. Učinkovito upravljanje i regulacijske mjere bitne su za smanjenje njihovog ispuštanja i ublažavanja povezanih rizika.

Zbog njihovih toksikoloških učinaka, razne regulatorne agencije uspostavile su standarde za ograničavanje koncentracija BTEX spojeva u okolišu. Na primjer, Agencija za zaštitu okoliša

SAD-a (EPA) postavila je dopuštene granice izloženosti za zrak na radnom mjestu i maksimalne razine onečišćenja za pitku vodu. (2)



Slika 1. Struktura Btex spojeva

## 1.2 Povijest lakohlapivih aromatskih ugljikovodika

Na početku u industrijskoj aromatskoj kemiji sredinom 19. stoljeća struktura aromatskih spojeva još je bila nepoznata. Naziv ove skupine spojeva ima povijesne razloge jer su se prvi predstavnici dobivali iz mirisne smole, melema i ulja. Benzojeva kiselina dobivala se iz benzoinske smole, toluen iz tolu balzama i benzaldehid iz gorkog badema. Povijest aromatske kemije usko je povezana u svom podrijetlu. Koks je prvenstveno bio potreban kao zamjena za drveni ugljen za proizvodnju željeza, a plin od tvrdog ugljena korišten je kao plin za rasvjetu i katran.

U 16. i 17. stoljeću najraniji oblici aromatskih spojeva, poput benzena i identificirani su kroz destilaciju smola i katrana drva. Ti spojevi imali su karakterističan miris, što ih je

razlikovalo od drugih kemikalija. 1825. godine Michael Faraday je prvi izolirao benzen iz kondenzata uljnog plina. Otkrio je benzen u tekućini dobivenoj kondenzacijom plinovitih proizvoda dobivenih iz plina koji se koristio za osvjetljenje. 1834. godine Eilhard Mitscherlich sintetizirao je benzen zagrijavanjem benzojeve kiseline s vapnom. Također je proučavao reakcije benzena, dajući prve uvide u kemijska svojstva aromatskih spojeva. 1865. godine Friedrich August Kekulé predložio je cikličku strukturu benzena. Prema njegovom modelu, benzen je prikazan kao prsten od šest ugljikovih atoma s naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama. Kekulé je slavno opisao kako je došao do ove strukture nakon sna o zmiji koja grize vlastiti rep, simbolizirajući cikličnost benzena. 1930.-ih Linus Pauling i drugi razvili su teoriju rezonancije, koja je dala potpunije objašnjenje stabilnosti aromatskih spojeva. Prema ovoj teoriji, benzenova struktura je zapravo hibrid između dviju Kekuléovih struktura, s elektronskim oblakom koji je ravnomjerno raspoređen iznad i ispod prstena. Erich Hückel razvio je kvantitativno pravilo za određivanje aromatskih svojstava spojeva. Hückelovo pravilo kaže da spoj mora imati  $(4n + 2)$   $\pi$ -elektrona da bi bio aromatski, gdje je  $n$  cijeli broj. Ovo pravilo pomoglo je u identificiranju mnogih drugih aromatskih spojeva izvan benzena. Razvoj industrijske kemije doveo je do masovne proizvodnje aromatskih spojeva kao što su benzen, toluen, naftalen i drugi. Ovi spojevi postali su ključni u proizvodnji plastike, lijekova, boja, eksploziva i mnogih drugih proizvoda. U drugoj polovici 20. stoljeća prepoznata je toksičnost nekih aromatskih spojeva, posebice benzena, koji je povezan s leukemijom. (3)

### 1.3 Upotreba lakohlapivih aromatskih ugljikovodika

Aromatski ugljikovodici koriste se za: proizvodnju plastike i sintetičkih materijala, u proizvodnji nekih lijekova, proizvodnji eksploziva, u proizvodnji kemikalija i sredstava za čišćenje.

Od aromatskog ugljikovodika stirena izrađuje se polistiren, koji se koristi u pakiranju i izolaciji potrošačkih proizvoda. Polietilen tereftalat se koristi za izradu plastičnih boca i sintetičkih vlakana. Polietilen tereftalat se proizvodi od tereftalne kiseline i etilen glikola, a tereftalna kiselina dolazi iz aromatskih izvora.

Mnogi lijekovi zbog svoje stabilnosti i specifičnih kemijskih svojstava sadrže aromatske prstenove u svojoj strukturi. Kao što su: aspirin, paracetamol i mnoge antibiotike.

Aromatski ugljikovodici ključni su sastojci u proizvodnji raznih boja, lakova i pigmenata. Na primjer, anilin, jednostavni aromatski amin, koristi se u proizvodnji anilinskih boja.

TNT (trinitrotoluen) je aromatski ugljikovodik koji se koristi kao eksploziv. Proizvodi se nitriranjem toluena.

Lakohlapivi aromatski ugljikovodici su polazni materijali za proizvodnju brojnih kemikalija. Na primjer, benzen je sirovina za proizvodnju cikloheksana koji se koristi za izradu najlona.

Toluen, ksileni i drugi aromatski ugljikovodici često se koriste kao otapala u raznim industrijskim procesima zbog svoje sposobnosti otapanja širokog spektra organskih tvari.

Lakohlapivi aromatski ugljikovodici neophodni su u mnogim industrijskim procesima zbog svojih jedinstvenih kemijskih svojstava i stabilnosti. Međutim, zbog njihove toksičnosti i potencijalnog kancerogenog potencijala, njihova je uporaba strogo regulirana i zahtijeva posebne mjere opreza. (4)

## **1.4 Lakohlapivi aromatski ugljikovodici u tlu**

Ovi spojevi prevladavaju u različitim industrijskim i urbanim sredinama, izazivajući značajnu zabrinutost zbog svoje postojanosti u okolišu, potencijalne toksičnosti i široke rasprostranjenosti. BTEX spojevi mogu ući u tlo brojnim putovima, često povezanim s ljudskim aktivnostima. Industrijski procesi, kao što su proizvodnja, uporaba i odlaganje kemijskih i naftnih proizvoda, primarni su čimbenici. Sektor prijevoza također igra ključnu ulogu, s curenjem i izlivanjem iz vozila i spremnika goriva koji unose BTEX spojeve u okoliš. Poljoprivredne prakse, uključujući upotrebu pesticida i herbicida koji sadrže aromatske ugljikovodike, dodatno pogoršavaju onečišćenje tla. Dodatno, slučajna ispuštanja tijekom transporta ili skladištenja naftnih derivata mogu dovesti do značajnog onečišćenja tla. Prisutnost BTEX-ova u tlu može imati duboke posljedice na okoliš. Jedan od najzabrinjavajućih utjecaja je mogućnost onečišćenja vode. BTEX-i mogu iscuriti u podzemne vode, predstavljajući rizike za zalihe pitke vode i vodene ekosustave. U tlu ti ugljikovodici mogu promijeniti kemijska i biološka svojstva, utječući na rast biljaka i populacije mikroorganizama u tlu. Hlapljivost BTEX-ova znači da mogu ispariti iz tla, pridonoseći onečišćenju zraka i predstavljajući daljnje rizike za ljudsko zdravlje i okoliš. BTEX-i su povezani s nekoliko

zdravstvenih rizika, prvenstveno zbog svoje toksičnosti. Benzen je, na primjer, dobro poznati kancerogen povezan s leukemijom i drugim vrstama raka. Akutna izloženost BTEX-ovima može uzrokovati iritaciju kože, očiju i dišnog sustava, kao i simptome poput vrtoglavice i glavobolje. Kronična izloženost, čak i pri nižim razinama, može dovesti do ozbiljnih zdravstvenih problema, uključujući oštećenje jetre, bubrega i živčanog sustava. (5)

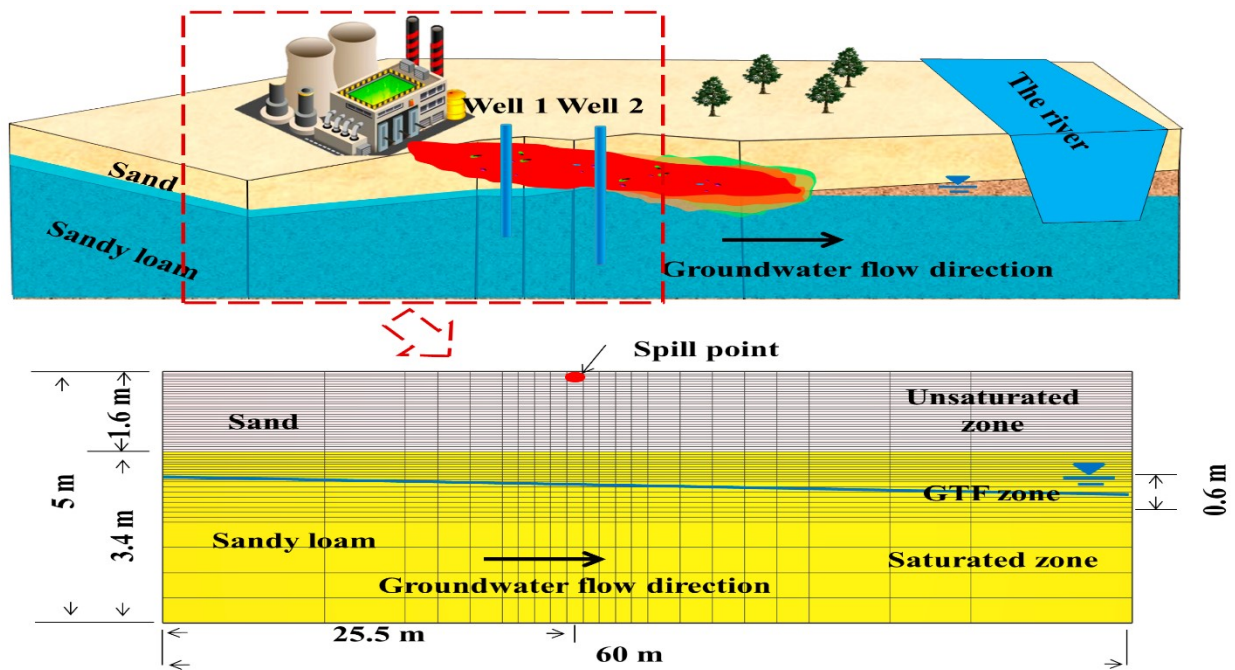
## **1.5 Lakohlapivi aromatski ugljikovodici u zraku**

BTEX-i imaju niska vrelišta i visoke tlakove pare, što im omogućuje da lako ispare u zrak na sobnoj temperaturi, a prisutnost benzenskih prstenova u ovim spojevima pridonosi njihovoj stabilnosti i potencijalu atmosferskog prijenosa na velike udaljenosti. Također, tvornice, rafinerije i kemijska postrojenja ispuštaju BTEX-e tijekom proizvodnih procesa kao i ispušni plinovi iz automobila, kamiona i drugih vozila, osobito u urbanim područjima. Također dopijevaju iz proizvoda poput boja, lakova i ljepila, kao i s odlagališta i postrojenja za obradu otpada. Uzorci za BTEX-e prikupljaju se iz zraka korištenjem spremnika ili adsorpcijskih cijevi, nakon čega slijedi analiza plinskom kromatografijom i masenom spektrometrijom. Također se koriste satelitske ili zemaljske tehnologije daljinskog očitavanja za otkrivanje i kvantificiranje BTEX-eva na velikim područjima. (6)

## **1.6 Lakohlapivi aromatski ugljikovodici u vodi**

BTEX-i mogu ući u vodena tijela različitim putovima, prvenstveno kao rezultat ljudskih aktivnosti. Tvornice i industrijski objekti uključeni u proizvodnju, skladištenje i korištenje petrokemijskih i drugih kemikalija često ispuštaju BTEX-e u vodena tijela kao dio svojih otpadnih voda. Slučajno izlivanje i curenje iz spremnika, cjevovoda i transportnih vozila može ispustiti BTEX-e u sustave površinskih i podzemnih voda. Oborinsko otjecanje iz urbanih područja može nositi BTEX-e s cesta, parkirališta i industrijskih lokacija u obližnje rijeke, jezera i oceane. Uporaba pesticida i herbicida koji sadrže BTEX spojeve može dovesti do kontaminacije vodenih tijela otjecanjem i ispiranjem u podzemne vode. BTEX-i ispušteni u zrak mogu se taložiti na vodene površine kroz procese kao što su oborina i suho taloženje. BTEX-i se mogu akumulirati u tkivima vodenih organizama, što dovodi do viših koncentracija u hranidbenom lancu i predstavlja rizik za predatore, uključujući ljude. Kontaminacija vodenih

tijela BTEX-ima može poremetiti ravnotežu vodenih ekosustava, utječući na sastav vrsta i funkcije ekosustava. Provedbom sveobuhvatnih strategija koje kombiniraju tehnološke inovacije, provedbu propisa i obrazovanje javnosti, možemo učinkovito smanjiti kontaminaciju BTEX spojevima i s njom povezane rizike. Osiguravanje kvalitete čiste vode ključno je za zaštitu ljudskog zdravlja i očuvanje vodenih ekosustava za buduće generacije. (8)



Slika 2. Kruženje BTEX spojeva u prirodi

### 1.6.1. Industrijsko onečišćenje

Otpadne vode iz kemijskih tvornica, rafinerija i petrokemijskih postrojenja mogu sadržavati BTEX spojeve.

Slučajno izlijevanje i curenje: izlijevanje tijekom transporta ili skladištenja naftnih proizvoda, ili curenje iz podzemnih spremnika za skladištenje, može dovesti do kontaminacije podzemnih i površinskih voda BTEX-ima.

Otjecanje kišnice iz urbanih područja, posebno tamo gdje postoji gust promet vozila ili upotreba otapala, može prenijeti BTEX spojeve u sustave oborinskih voda i na kraju u rijeke, jezera i oceane.

BTEX spojevi su toksični za vodene organizme. Mogu uzrokovati smrt riba, rakova i drugih vodenih organizama, kao i poremećaje u reprodukciji i rastu preživjelih vrsta. (7)

### **1.6.2. Nesreće i izlivanje**

Curenja i puknuća cjevovoda: BTEX spojevi se često transportiraju kroz cjevovode, što može uzrokovati curenje ili puknuća zbog korozije, mehaničkih kvarova ili slučajnih oštećenja. Kada ti cjevovodi prolaze blizu vodenih tijela, curenje može dovesti do značajnog onečišćenja.

Cestovni i željeznički prijevoz: Nesreće u kojima sudjeluju kamioni cisterne ili željeznička vozila koja prevoze naftne proizvode ili kemikalije mogu rezultirati ispuštanjem BTEX spojeva. Ako se te nesreće dogode u blizini rijeka, jezera ili obalnih područja, mogu dovesti do značajnog onečišćenja vode.

Pomorske nesreće: Brodovi koji prevoze naftne proizvode mogu uzrokovati izlivanje BTEX-a velikih razmjera u slučaju sudara, nasukavanja ili potonuća. Takvo izlivanje je posebno teško obuzdati i može se proširiti na velika područja.

Spremnici za skladištenje koji cure: Industrijska postrojenja često skladište BTEX spojeve u velikim spremnicima. Strukturni kvarovi, nepravilno održavanje ili prirodne katastrofe mogu uzrokovati curenje ovih spremnika, što dovodi do kontaminacije tla i podzemnih voda.

Pogreške u radu: Nesreće pri rukovanju materijalima koji sadrže BTEX, poput prijenosa između spremnika ili tijekom proizvodnih procesa, mogu dovesti do izlivanja. Pogreške u radu mogu rezultirati ispuštanjem ovih spojeva u okoliš.

Prirodne katastrofe:

- Poplava: Poplava može oštetiti industrijska postrojenja i skladišna područja, što dovodi do ispuštanja BTEX spojeva. Poplavne vode mogu prenositi ove onečišćivače na velike udaljenosti, utječući i na površinske i na podzemne vode.

- Potresi: Seizmička aktivnost može uzrokovati kvarove na infrastrukturi, uključujući puknuća cjevovoda i rezervoara, što dovodi do značajnog ispuštanja BTEX spojeva. (21)

### **1.6.3. Kontaminirana mjesta**

Kontaminirana tla iz prethodne industrijske uporabe mogu ispuštati aromatske ugljikovodike u podzemnu vodu. Rafinerije nafte i petrokemijska postrojenja su objekti koji su glavni izvori kontaminacije BTEX-ima zbog rukovanja i obrade sirove nafte i petrokemijskih proizvoda. Curenja, izlivanje i nepravilno odlaganje otpada mogu dovesti do onečišćenja tla i podzemnih voda. Podzemni skladišni spremnici na benzinskim postajama često propuštaju tijekom vremena, ispuštajući BTEX spojeve u okolno tlo i podzemne vode. Ovaj problem je jako raširen, osobito na starijim benzinskim postajama. Proizvodni pogoni koji proizvode ili koriste otapala, boje ili druge kemijske proizvode koji sadrže BTEX skloni su kontaminaciji. Nepravilno odlaganje ili slučajno izlivanje može dovesti do značajnog onečišćenja okoliša. Odlagališta koja sadrže industrijski otpad, uključujući otapala i druge kemikalije, mogu isprati BTEX spojeve u tlo i podzemne vode. To je posebno problematično kod starijih, neobloženih odlagališta. Napuštena ili nedovoljno iskorištena industrijska i komercijalna svojstva, poznata kao brownfields, često imaju nasljeđe kontaminacije, uključujući BTEX spojeve, zbog prošlih industrijskih aktivnosti. Mjesta uključena u transport i skladištenje goriva i kemikalija također su u opasnosti. Nesreće, izlivanje i curenja iz cisterni i skladišnih spremnika mogu kontaminirati razna područja. Isparavanje BTEX spojeva iz kontaminiranog tla ili vode također može dovesti do onečišćenja zraka, pridonoseći stvaranju smoga i predstavljajući rizik od udisanja. Korištenje mikroorganizama koji mogu metabolizirati BTEX spojeve za čišćenje kontaminiranih mjesta. Ova metoda se često koristi za sanaciju tla i podzemnih voda. (22)

## **1.7 Zakonska regulativa za lakohlapive aromatske ugljikovodike**

Regulativa za lakohlapive aromatske ugljikovodike u vodi u Republici Hrvatskoj temelji se na kombinaciji nacionalnog zakonodavstva i implementacije direktiva Europske unije. Cilj



ovih regulativa je zaštita zdravlja ljudi i okoliša od štetnih učinaka LAU-a, osiguranje kvalitete vode te usklađivanje s međunarodnim standardima.

Hrvatska je članica Europske unije i stoga je obavezna implementirati EU zakonodavstvo vezano za vodu, uključujući:

1. Direktiva Vijeća 98/83/EZ o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju: Ova direktiva propisuje standarde za kvalitetu vode za piće unutar EU-a, uključujući maksimalno dopuštene koncentracije za BTEX-e poput benzena (0,001 mg/L), toluena, etilbenzena i ksilena.

2. Direktiva 2000/60/EZ (Okvirna direktiva o vodama): Ova direktiva postavlja okvir za zaštitu i upravljanje vodnim resursima unutar EU-a, s ciljem postizanja "dobrog stanja" svih vodnih tijela. Okvirna direktiva zahtijeva monitoring i smanjenje onečišćenja, uključujući onečišćenje BTEX-ima.

3. Direktiva 2008/105/EZ o standardima kakvoće okoliša u području vodne politike: Ova direktiva postavlja standarde za kemijski status voda i uključuje popis prioritarnih tvari za kontrolu, među kojima su i neki BTEX-i.

4. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/23).

5. Ispravak Pravilnika o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 88/23). (9)

## **1.8 Metode uklanjanja lakohlapivih aromatskih ugljikovodika iz vode**

Neke od metoda za uklanjanje lakohlapivih aromatskih ugljikovodika iz vode su:

### 1. Uklanjanje zraka

Air Stripping (AS) uključuje prijenos hlapljivih kontaminanata iz vode u zrak. To se postiže propuštanjem zraka kroz kontaminiranu vodu u nabijenom tornju, što poboljšava kontakt između zraka i vode, dopuštajući hlapljivim spojevima da prijeđu u zračnu fazu. AS metoda učinkovita je za uklanjanje BTEX-eva s visokom hlapljivošću, a manje učinkovita za one s niskom hlapljivošću. Zahtijeva obradu struje zraka kako bi se spriječilo onečišćenje zraka. (10)

### 2. Adsorpcija granuliranog aktivnog ugljena

Granular Activated Carbon (GAC) metoda je koja koristi granulirani aktivni ugljen za adsorpciju BTEX-eva iz vode zbog svoje velike površine i porozne strukture. Voda prolazi kroz sloj GAC-a, koji adsorbira onečišćenja. GAC metoda zahtijeva povremenu regeneraciju ili zamjenu. Učinkovitost može biti smanjena prisutnošću drugih organskih spojeva. (11)

### 3. Napredni oksidacijski procesi

Advanced Oxidation Processes (AOP) uključuju stvaranje visoko reaktivnih radikala (kao što su hidroksilni radikali) koji mogu oksidirati i razgraditi BTEX-e u manje štetne spojeve. Uobičajeni AOP-ovi uključuju ozonizaciju i Fentonovu reakciju. Ova metoda sposobna je razgraditi širok raspon organskih zagađivača. Može se koristiti za obradu vode prema visokim standardima. Negativne strane ove metode su visoki troškovi rada i održavanja te moguće stvaranje nusproizvoda. (12)

### 4. Bioremedijacija

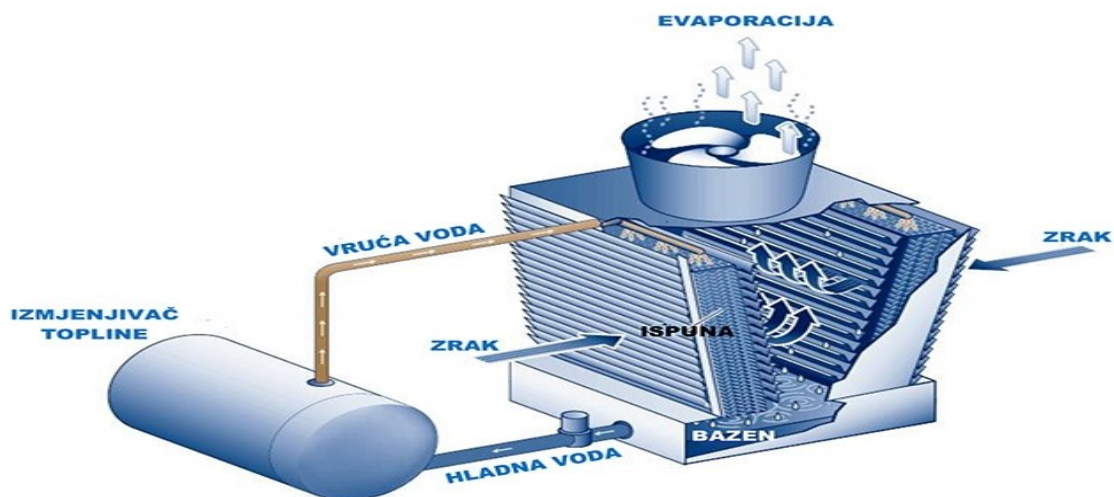
Bioremedijacija koristi mikroorganizme za razgradnju BTEX-ova u vodi. To se može učiniti in situ (izravno na kontaminiranom mjestu) ili ex situ (u kontroliranom okruženju). Ova metoda je ekološki prihvatljiva i održiva i može potpuno mineralizirati organske kontaminante. Nedostaci su u tome što je sporiji proces u usporedbi s fizikalno/kemijskim metodama te na učinkovitost mogu utjecati uvjeti okoline. (13)

### 5. Membranska filtracija

Membranska filtracija, kao što je reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF), može ukloniti BTEX-e iz vode korištenjem polupropusnih membrana za odvajanje kontaminanata iz vode. Ova metoda je ima visoku učinkovitost uklanjanja. Proizvodi visokokvalitetnu pročišćenu vodu. Nedostatci su velika potrošnja energije i to što može doći do onečišćenja membrane. (14)

### 1.8.1. Kemijska obrada vode

Kemijska obrada je učinkovita metoda za uklanjanje hlapivih aromatskih ugljikovodika iz vode. Ove se metode oslanjaju na kemijske reakcije za transformaciju ili uklanjanje kontaminanata, često ih čineći manje štetnima ili lakšim za odvajanje od vode. Neke od njih su: napredni oksidacijski procesi (AOP), kemijska oksidacija, kemijska redukcija. (15)



Slika 3. Aparat za kemijsku obradu vode za uklanjanje BTEX spojeva

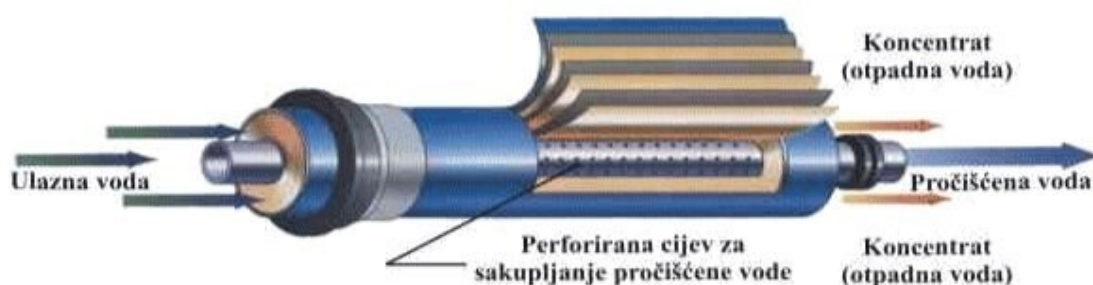
### 1.8.2. Biološka obrada vode

Postupci biološke obrade nude održiv i učinkovit pristup uklanjanju hlapljivih aromatskih ugljikovodika iz vode. Najučinkovitija biološka obrada vode je obrada bioreaktorima. Bioreaktori osiguravaju kontrolirano okruženje za mikroorganizme da napreduju i razgrađuju

BTEX-e. Ovi sustavi mogu biti aerobni ili anaerobni, ovisno o specifičnim mikroorganizmima i uvjetima potrebnim za razgradnju. Neke druge metode koje se mogu koristiti su biofiltracija i prirodno prigušenje. (16)

### 1.8.3. Fizikalna obrada vode

Fizikalna obrada vode radi uklanjanja hlapljivih aromatskih ugljikovodika uključuje procese koji ih odvajaju ili transformiraju bez upotrebe bioloških organizama. Ove su metode posebno korisne za brzo smanjenje razine onečišćenja i često se koriste u kombinaciji s biološkim ili kemijskim tretmanima za sveobuhvatno pročišćavanje vode. Neke od fizikalnih metoda su: skidanje zraka, adsorpcija granuliranog aktivnog ugljena (GAC), membranska filtracija. (17)



Slika 4. Aparat za fizikalnu obradu vode za uklanjanje BTEX spojeva

### 1.9. Određivanje tragova lakohlapivih aromatskih ugljikovodika u vodama

Detekcija i kvantifikacija BTEX spojeva u vodi određuje se plinskom kromatografijom i kombinacijom masene spektrometrije s plinskom kromatografijom (GC-MS) i plinskom kromatografijom s FID detektorom (GC-FID).

GC-MS ili GC-FID nema pripremu u uzorku. Može se raditi ekstrakcija tekuće-tekuće sa otapalom i određivanje pare nad kapljevnom bez ekstrakcije.

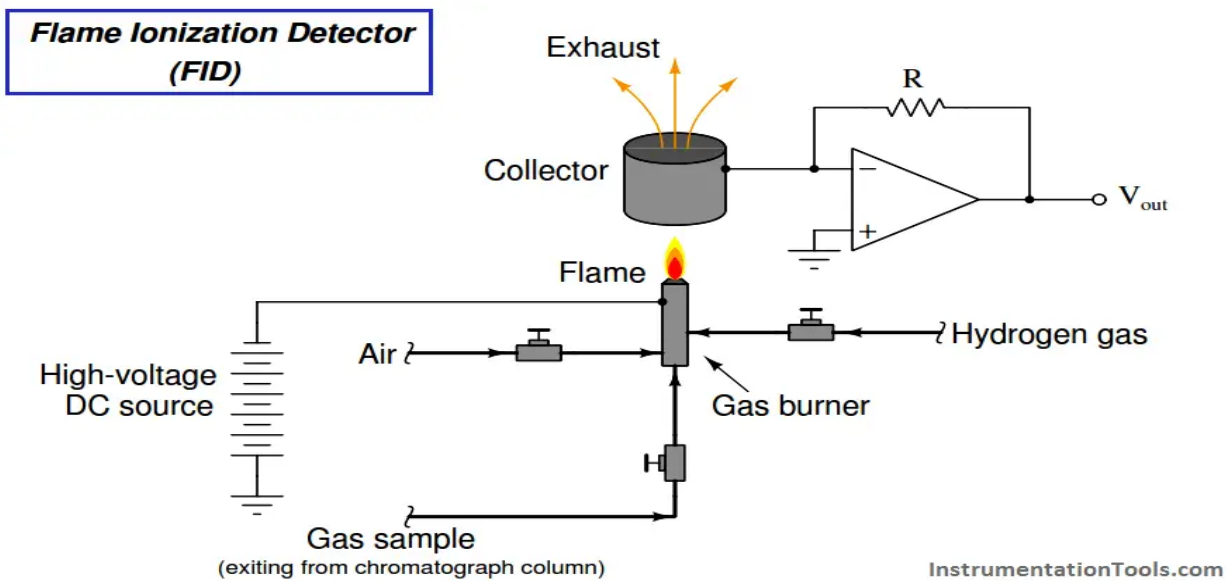
Ekstrakcija tekuće-tekuće je metoda separacije gdje se smjesa spojeva podvrgava ekstrakciji pomoću dviju nemiješajućih tekućina. Spojevi se razdvajaju na temelju različite topljivosti u svakoj tekućini.

Metoda određivanja para nad kapljevinom bez ekstrakcije se temelji na isparavanju komponenata iz tekuće faze u plinsku fazu. U određenom trenutku se uspostavlja ravnoteža između koncentracije para i koncentracije u tekućini.

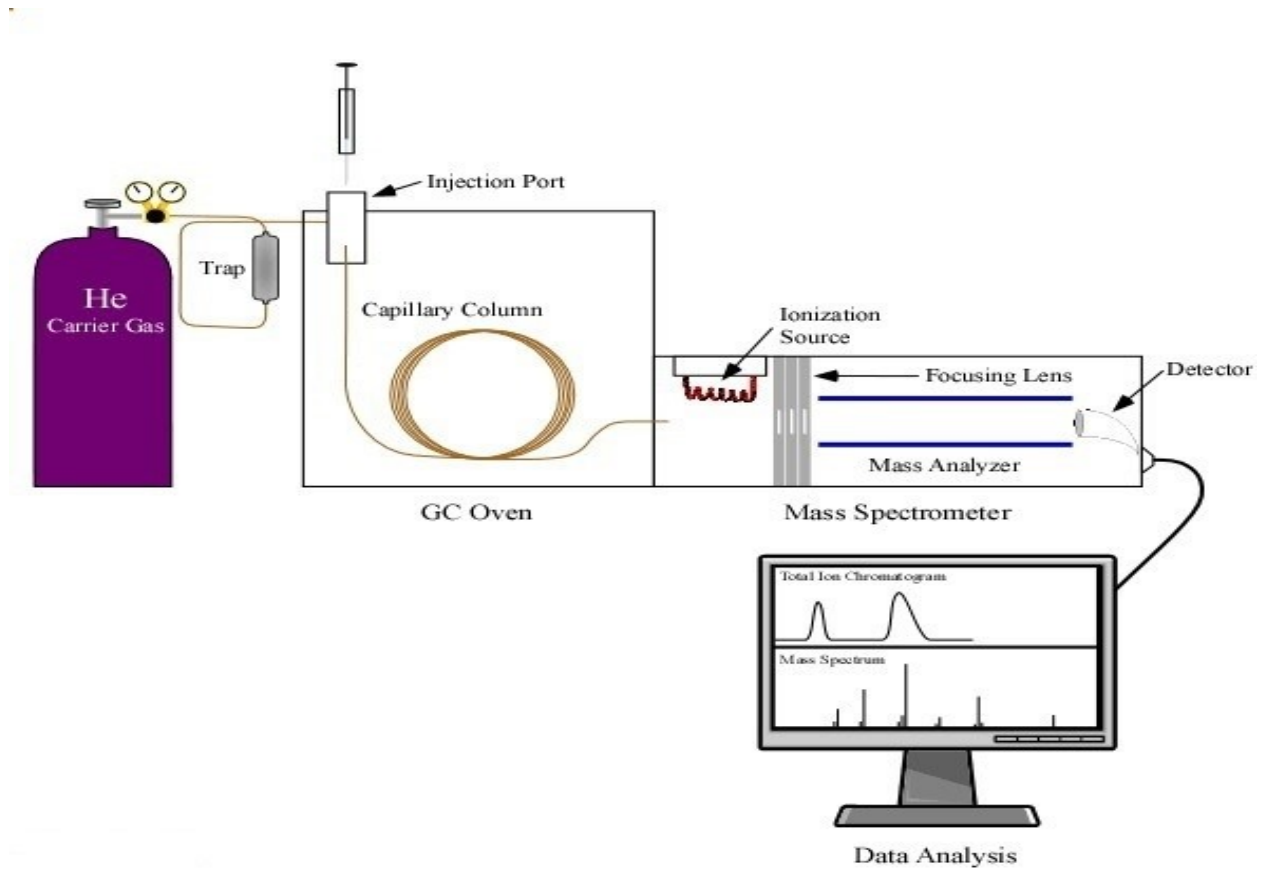
Plinska kromatografija je ključna tehnika za analizu lakohlapivih aromatskih ugljikovodika u vodi zbog svoje osjetljivosti, specifičnosti i brzine, što je čini idealnom za praćenje i kontrolu kvalitete vode. Mi je koristimo s FID detektorom. Plinska kromatografija može detektirati BTEX spojeve u vrlo niskim koncentracijama, često u dijelovima po milijardi (ppb). □ Razdvajanje na kapilarnim kolonama omogućava specifičnu detekciju BTEX spojeva, smanjujući interferencije od drugih organskih spojeva. Analize se mogu provoditi relativno brzo, omogućavajući brzu obradu velikog broja uzoraka. GC metode su poznate po visokoj reproducibilnosti, što je ključno za točne kvantitativne analize. Plinska kromatografija je ključna tehnika za analizu lakohlapivih aromatskih ugljikovodika u vodi zbog svoje osjetljivosti, specifičnosti i brzine, što je čini idealnom za praćenje i kontrolu kvalitete vode. (18)

Masena spektrometrija (MS) u kombinaciji s plinskom kromatografijom (GC) predstavlja moćnu analitičku tehniku za identifikaciju i kvantifikaciju lakohlapivih aromatskih ugljikovodika (BTEX) u vodi. GC-MS omogućava visok stupanj osjetljivosti i specifičnosti, što je ključno za precizno određivanje BTEX spojeva čak i u vrlo niskim koncentracijama. (19)

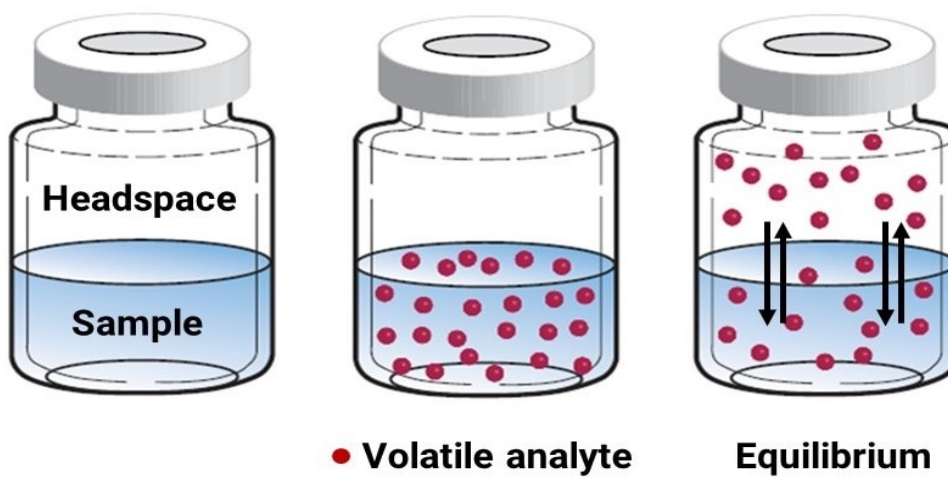
Nakon razdvajanja u GC, spojevi ulaze u maseni spektrometar, gdje se ioniziraju pomoću elektronske ionizacije (EI) i fragmentiraju u karakteristične ionske fragmente (odnosno molekulske ione karakterističnog odnosa mase i naboja  $m/z$ ). MS analizira mase i intenzitete tih iona, stvarajući maseni spektar za svaki spoj. Maseni spektar djeluje kao jedinstveni "otisak prsta" za identifikaciju spojeva. Dobiveni maseni spektri uspoređuju se s poznatim spektrima ili koriste specifične ionske fragmente za kvantifikaciju BTEX spojeva. Kromatogrami dobiveni iz GC-MS analize prikazuju vrhove za svaki spoj, koji se koriste za kvantitativnu analizu. Kombinacija GC razdvajanja i MS detekcije omogućava visoku specifičnost u identifikaciji BTEX spojeva, smanjujući interferencije od drugih spojeva. GC-MS omogućava brzu analizu uzoraka, što je ključno za aplikacije koje zahtijevaju brzo donošenje odluka. Visoka reproducibilnost rezultata osigurava točnost kvantitativnih analiza. (20)



**Slika 5.** Flame ionization detector (FID)



Slika 6. Shema GC-MS kromatografije



Slika 7. Headspace bočica

## **2. CILJ ISTRAŽIVANJA**

Cilj rada bio je određenim metodama odrediti koncentraciju benzena u uzorcima vode za piće. Nakon uzorkovanja uzorci su dostavljeni na Zdravstveno-ekološki odjel Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije (NZZJZ PGŽ) te radi usporedbe uzeta su analitička izvješća određivanja koncentracije BTEX spojeva iz uzoraka vode za piće.



### **3. MATERIJALI I METODE**

Metode kojima određujemo benzen su GC-FID i GC-MS headspace metodom.

#### **3.1 Materijali**

##### **3.1.1. Kemikalije**

- Metanol, LiChrosolv
- Destilirana voda trećeg stupnja
- Referentni materijal: standardna otopina lakohlapivih aromatskih ugljikovodika: benzen, toluen, etilbenzen, p-ksilen, m-ksilen, o-ksilen, koncentracije 200 µg/mL svaki

##### **3.1.2. Pribor i oprema**

- Staklene bočice s nepropusnim metalnim čepom i PTFE septumom od 20 mL (vialke)
- Kliješta za nepropusno (hermetičko) zatvaranje vialki
- Kliješta za otvaranje vialki
- Odmjerne tikvice, 10 mL
- Injekcijske igle: 10µL, 100µL i 500µL
- Pipete od 10 mL
- Vezani sustav: plinski kromatograf Thermo Trace 1300 GC – spektrometar masa ISQ LT Thermo, TriPlus RSH
- Plinski kromatograf Thermo Trace 1300 GC s FID detektorom Thermo, TriPlus RSH

**Tablica 1.** Opis i vrijednosti u procesu GC-MS i GC-FID kromatografije

|                                       | <b>GC-MS</b>   |              |             | <b>GC-FID</b>  |             |             |
|---------------------------------------|--|--------------|-------------|--|-------------|-------------|
| <b>Kolona</b>                         | <b>Thermo scietntific TG-624 30x0,25 df=1,40</b>   |              |             | <b>Thermo scietntific TG-624 30x0,25 df=1,40</b>       |             |             |
| <b>Injektor</b>                       |  |              |             |  |             |             |
| <b>Temperatura</b>                    | <b>220</b>   |              |             | <b>220</b>   |             |             |
| <b>Način ubacivanja u injektor</b>    | <b>Splitless, Splittles time 1,0 min, Split flow 10,0 ml/min</b>   |              |             | <b>Split, Split flow 5,0 ml/min</b>                    |             |             |
| <b>Protok kroz kolonu</b>             | <b>1,5 ml/min</b>  |              |             | <b>1,0 ml/min</b>                                      |             |             |
| <b>Temperaturni program kolone</b>    | <b>C/min</b>   | <b>C</b>     | <b>min</b>  | <b>C/min</b>   | <b>C</b>    | <b>min</b>  |
|                                       |  | <b>40,0</b>  | <b>1,00</b> |  | <b>60,0</b> | <b>1,00</b> |
|                                       | <b>3,0</b>   | <b>120</b>   | <b>0,00</b> | <b>3,0</b>   | <b>150</b>  | <b>0,00</b> |
|                                       | <b>30,0</b>  | <b>190,0</b> | <b>1,0</b>  | <b>30,0</b>  | <b>190</b>  | <b>1,00</b> |
| <b>Trajanje</b>                       | <b>32</b>  |              |             | <b>33</b>  |             |             |
| <b>Detektor</b>                       |  |              |             |  |             |             |
| <b>Temp</b>                           | <b>Ion source 300<br/>Transfer line 240</b>  |              |             | <b>300</b>   |             |             |
| <b>Protoci plinova</b>                |  |              |             | <b>N2 30,0 ml/min<br/>Sintetski zrak 350<br/>H2 35</b> |             |             |
| <b>Ioni (m/z)</b>                     | <b>Benzen = 51, 71, 78<br/>Toluen = 65, 91, 92<br/>Etilbenzen = 65, 91, 106<br/>p,m- ksilen = 91, 105,<br/>106<br/>o-ksilen = 91, 105, 106</b> |              |             |  |             |             |
| <b>Autosampler</b>                    |  |              |             |  |             |             |
| <b>Volumen ubacivanja uzorka</b>      | <b>500 uL</b>  |              |             | <b>2000 uL</b>   |             |             |
| <b>Vrijeme inkubacije (miješanja)</b> | <b>15 min</b>  |              |             | <b>15 min</b>  |             |             |
| <b>Temp igle</b>                      | <b>70</b>  |              |             | <b>65</b>  |             |             |
| <b>Temp agitatora</b>                 | <b>65</b>  |              |             | <b>60</b>  |             |             |
|                                       |  |              |             |  |             |             |



**Slika 8.** Plinski kromatograf Thermo Trace 1300 GC

Izvor: osobna arhiva



**Slika 9.** Plinski kromatograf Thermo Trace 1300 GC s FID detektorom, Izvor: osobna arhiva

## 3.2. Metode

### 3.2.1. Priprema radnih standarda

Iz referentnog materijala koncentracije 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  radni standardi se pripremaju na sljedeći način:

Stock standard benzena i njegovih derivata koncentracije 10  $\text{ng}/\mu\text{L}$  svaki: Odmjerna tikvica od 10 mL napuni se do 2/3 metanolom te se doda 500  $\mu\text{L}$  standardne otopine injekcijskom iglom od 500  $\mu\text{L}$  i nadopuni do oznake metanolom.

Standard benzena i njegovih derivata koncentracije 1  $\text{ng}/\mu\text{L}$  svaki: Odmjerna tikvica od 10 mL napuni se do 2/3 metanolom te se doda 1 mL stock standardne otopine koncentracije 10  $\text{ng}/\mu\text{L}$  odmjernom pipetom od 1 mL i nadopuni do oznake metanolom.

Na tikvice se stavi naljepnica s nazivom standarda, koncentracijom, datumom pripreme i potpisom analitičara. Tako pripremljena otopina čuva se u odjeljku za zamrzavanje hladnjaka nekoliko tjedana ili mjeseci.

Radne standardne otopine benzena i njegovih derivata (0,1-100  $\mu\text{g}/\text{L}$ ):

U vialke se pipetira 10 mL destilirane vode volumetrijskom pipetom od 10 mL te se redom dodaje: 1  $\mu\text{L}$ , 3  $\mu\text{L}$ , 5  $\mu\text{L}$ , 8  $\mu\text{L}$ , 10  $\mu\text{L}$  standarda koncentracije 1  $\text{ng}/\text{L}$ , odnosno 1  $\mu\text{L}$ , 3  $\mu\text{L}$ , 5  $\mu\text{L}$ , 8  $\mu\text{L}$ , 10  $\mu\text{L}$ , 30  $\mu\text{L}$ , 50  $\mu\text{L}$ , 80  $\mu\text{L}$  i 100  $\mu\text{L}$  stock standarda koncentracije 10  $\text{ng}/\mu\text{L}$ . Dobivena razrjeđenja su radni standardi od 0,1  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 0,3  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 0,5  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 0,8  $\mu\text{g}/\text{L}$  i 1  $\mu\text{g}/\text{L}$ , odnosno 1  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 3  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 5  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 8  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 30  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 50  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 80  $\mu\text{g}/\text{L}$  i 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  iz kojih se određuju baždarne krivulje nižeg (0,1 - 1  $\mu\text{g}/\text{L}$ ), srednjeg (1 - 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) i višeg (10 - 100  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) kalibracijskog područja neposredno nakon pripreme.

### **3.2.2. Provedba**

Određivanje BTEX-a provodi se pomoću GC-FID i GC-MS headspace tehnikom prema normi HRN ISO 11423-1:2002 en Kakvoća vode-Određivanje benzena i njegovih derivata – 1. dio: Metoda analize para iznad otopine plinskom kromatografijom (ISO 11423-1:1997).

### **3.2.3. Izrada baždarne krivulje**

Baždarna krivulja radi se prema normi HRN EN ISO 11423-1:2002 en; Izrađuje se prilikom validacije metode, instrumenta, nakon promjene nekih dijelova kromatografskog sustava (kromatografska kolona, detektor) i kada unutarnja kontrola pokaže veća odstupanja od propisanih u postupku.

Za provjeru mjesta pripreve baždarnih smjesa po potrebi se provodi analiza iz vialke u kojoj se nalazi zrak, a za slijepu probu iz vialke napunjene s 10 mL vode.

Omjer volumena baždarne otopine i zraka u vialkama je konstantan i isti kao u vialkama s uzorcima.

Volumen injektirane plinovite faze je isti prilikom analize baždarnih otopina, uzoraka i slijepe probe.

Budući da se radi o lakohlapivim spojevima, stock standardi se čuvaju u odjeljku za zamrzavanje hladnjaka i prije pripreme radnih standarda temperiraju se 15 min na sobnoj temperaturi.

### **3.2.4. Izračunavanje rezultata**

U software-u instrumenta Thermo GC 1300 + ISQ LT MS i Thermo GC 1300 – FID (TraceFinder i Cromeleon) nalaze se batch-evi koji sadrže instrumentalnu i procesnu metodu. Instrumentalna metoda sadrži GC,

MS i parametre autosamplera za snimanje BTEX-a, a procesna metoda parametre za detekciju i kvantifikaciju koncentracije prisutnih analita.

Koncentracija pojedine komponente izračunava se iz jednadžbe kalibracijskog pravca za tu komponentu:

$$A_{\text{komponente}} = a \times C_{\text{komponente}}$$

Rezultati se prikazuju u  $\mu\text{g/L}$ , na dvije značajne znamenke kako slijedi:

- masena koncentracija 1,0  $\mu\text{g/L}$ , na 0,10  $\mu\text{g/L}$
- masena koncentracija 10  $\mu\text{g/L}$ , na 0,1  $\mu\text{g/L}$
- masena koncentracija  $\geq 10 \mu\text{g/L}$ , na 1  $\mu\text{g/L}$

Korisniku (odsjek) se predaju rezultati mjerenja upisivanjem u kompjuterski program za generiranje Ispitnog izvještaja. Unos podataka zaštićen je osobnom lozinkom svakog analitičara. Ispitni izvještaj pregledava i potpisuje voditelj odsjeka. Na zahtjev korisnika, korisniku se može predati tablični prikaz rezultata potpisan od analitičara.

## 4. REZULTATI

U svrhu revizijskog monitoringa, u razdoblju od 2019. do 2023. godine na Odsjeku za kontrolu voda, voda u prirodi, otpadnih voda, otpada, ekotoksikologiju i mikrobiologiju Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije ukupno je analizirano 457 uzoraka (N=457) voda na područjima: Rijeke, Opatije, Crikvenice, otoka i Gorskog kotara u Primorsko-goranskoj županiji na prisutnost benzena u njima. Tijekom 2023. godine uzorkovan je najveći broj uzoraka (N=95), dok je najmanji broj uzoraka uzorkovan tijekom 2022. godine (N=88).

**Tablica 2.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području Primorsko-goranske županije kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

| <b>PRIMORSKO-GORANSKA ŽUPANIJA</b> |              |              |              |              |              |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Godina analize</b>              | <b>2019.</b> | <b>2020.</b> | <b>2021.</b> | <b>2022.</b> | <b>2023.</b> |
| <b>Broj uzoraka</b>                | <b>90</b>    | <b>92</b>    | <b>92</b>    | <b>88</b>    | <b>95</b>    |

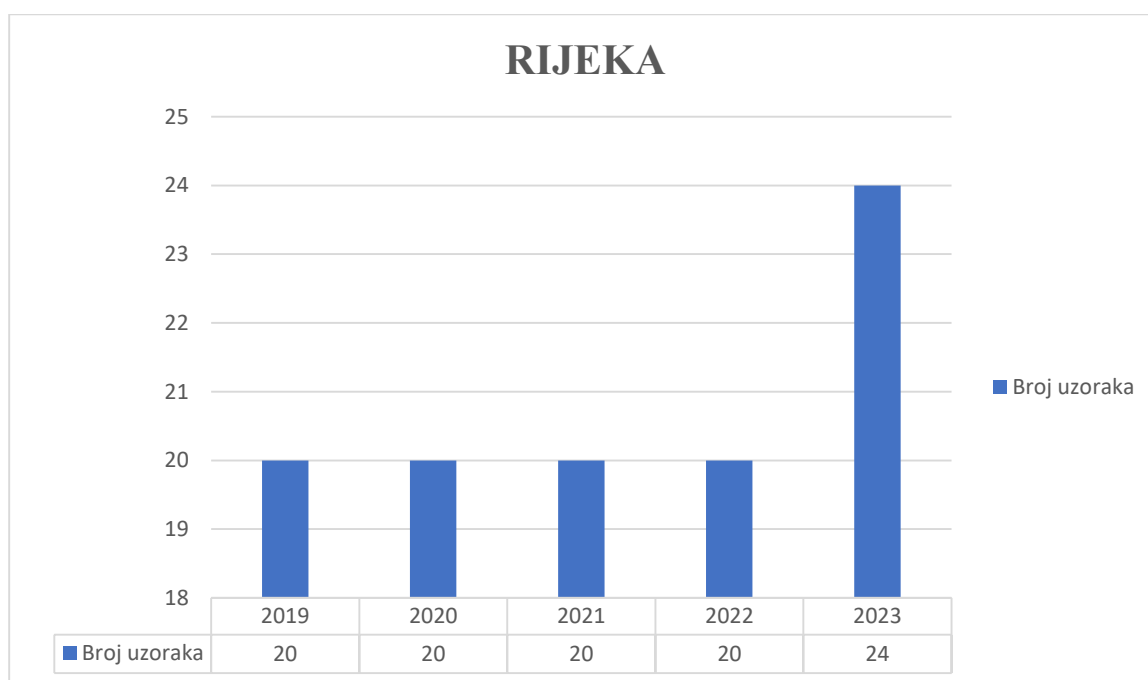


**Slika 10.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području Primorsko-goranske županije kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

Na području grada Rijeke kroz petogodišnje razdoblje analizirano je ukupno 104 uzorka (**Tablica 2**). Najveći broj uzoraka bio je u 2023. godini (N=24), dok je u ostale 4 godine bio jednak broj uzoraka (N=80).

**Tablica 3.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području grada Rijeke kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

| <b>RIJEKA</b>         |              |              |              |              |              |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Godina analize</b> | <b>2019.</b> | <b>2020.</b> | <b>2021.</b> | <b>2022.</b> | <b>2023.</b> |
| <b>Broj uzoraka</b>   | <b>20</b>    | <b>20</b>    | <b>20</b>    | <b>20</b>    | <b>24</b>    |



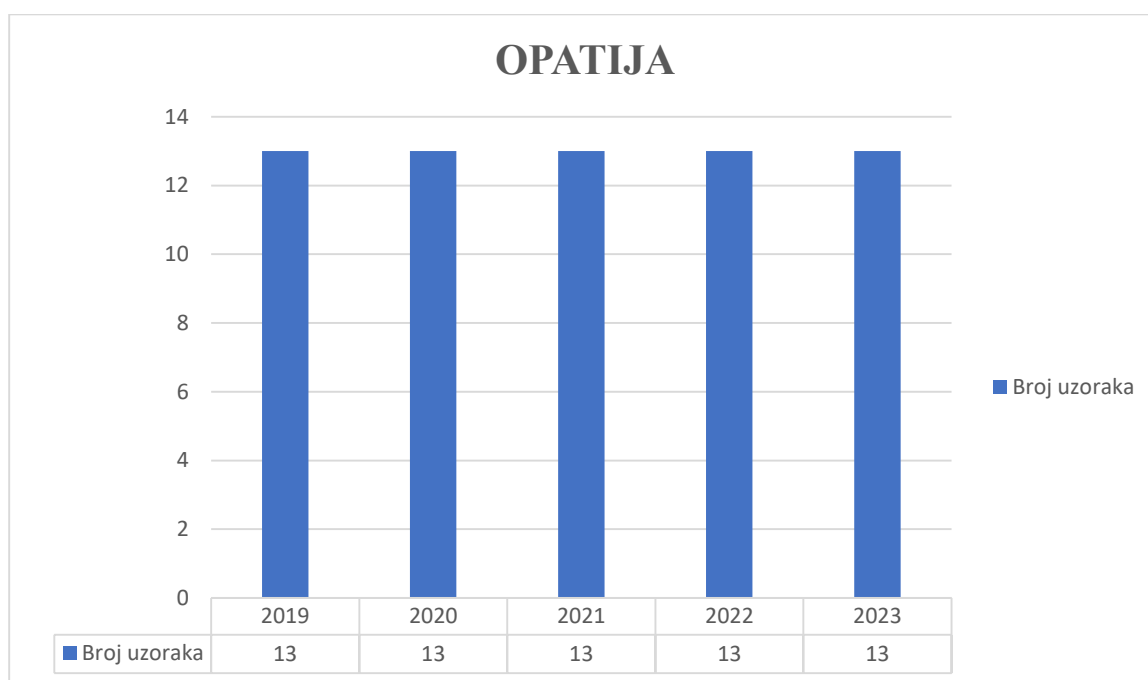
**Slika 11.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području grada Rijeke kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)



Na području grada Opatije analizirano je ukupno 65 uzoraka kroz petogodišnje razdoblje (**Tablica 3**). U svakoj godini analiziran je jednak broj uzoraka (N=13).

**Tablica 4.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području grada Opatije kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

| <b>OPATIJA</b>        |              |              |              |              |              |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Godina analize</b> | <b>2019.</b> | <b>2020.</b> | <b>2021.</b> | <b>2022.</b> | <b>2023.</b> |
| <b>Broj uzoraka</b>   | <b>13</b>    | <b>13</b>    | <b>13</b>    | <b>13</b>    | <b>13</b>    |

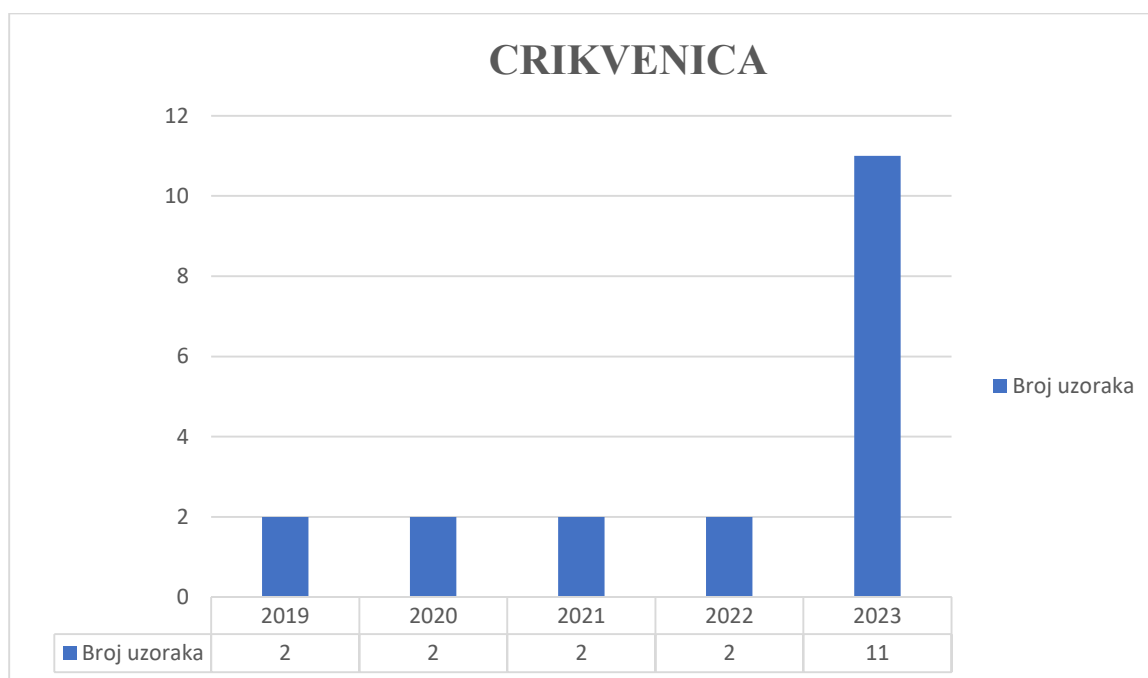


**Slika 12.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području grada Opatije kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

Na području grada Crikvenice analizirano je ukupno 19 uzoraka kroz petogodišnje razdoblje (**Tablica 4**). Najviše je uzoraka analizirano u 2023. godini (N=11), dok je u prethodne 4 godine (2019.-2022.) analiziran jednak broj uzoraka (N=2).

**Tablica 5.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području grada Crikvenice kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

| <b>CRIKVENICA</b>     |              |              |              |              |              |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Godina analize</b> | <b>2019.</b> | <b>2020.</b> | <b>2021.</b> | <b>2022.</b> | <b>2023.</b> |
| <b>Broj uzoraka</b>   | <b>2</b>     | <b>2</b>     | <b>2</b>     | <b>2</b>     | <b>11</b>    |

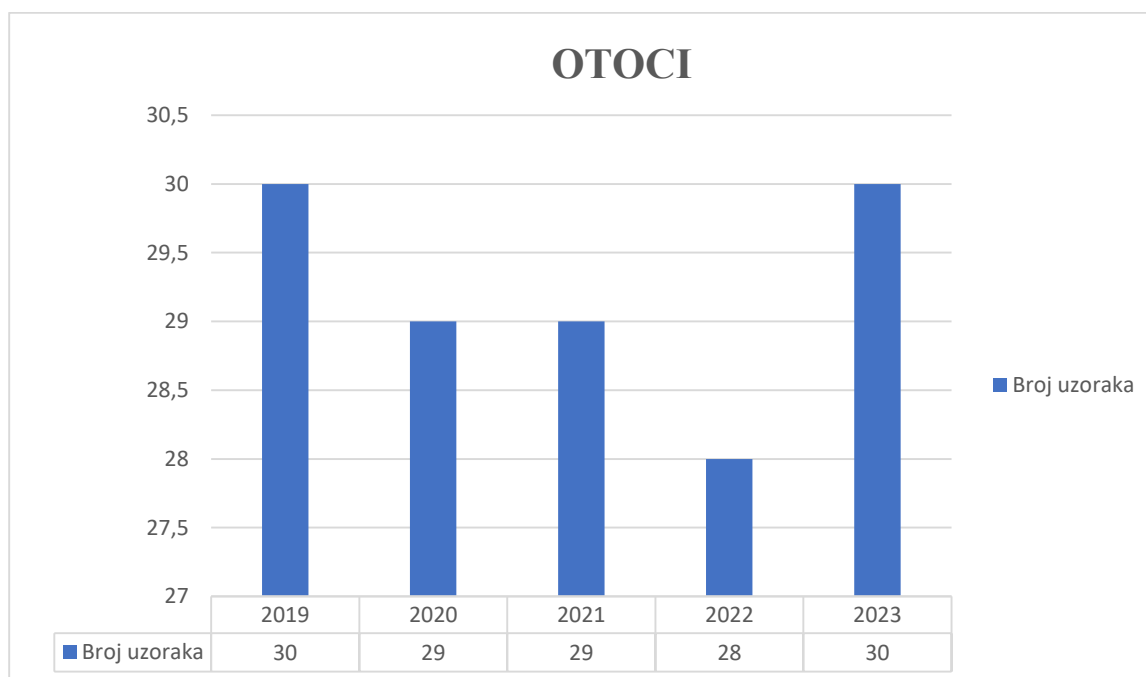


**Slika 13.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području grada Crikvenice kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

Na području otoka u Primorsko-goranskoj županiji koje su činili otoci: Krk, Cres, Mali Lošinj, Veli Lošinj i Rab ukupno je uzorkovano 146 uzoraka (**Tablica 5**). Najviše uzoraka bilo je u godinama 2019. i 2023. (N=30), dok je u godinama 2020. i 2021. bio jednak broj uzoraka (N=29) te u godini 2022. najmanji broj uzoraka (N=28).

**Tablica 6.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području otoka kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

| <b>OTOCI</b>          |              |              |              |              |              |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Godina analize</b> | <b>2019.</b> | <b>2020.</b> | <b>2021.</b> | <b>2022.</b> | <b>2023.</b> |
| <b>Broj uzoraka</b>   | <b>30</b>    | <b>29</b>    | <b>29</b>    | <b>28</b>    | <b>30</b>    |

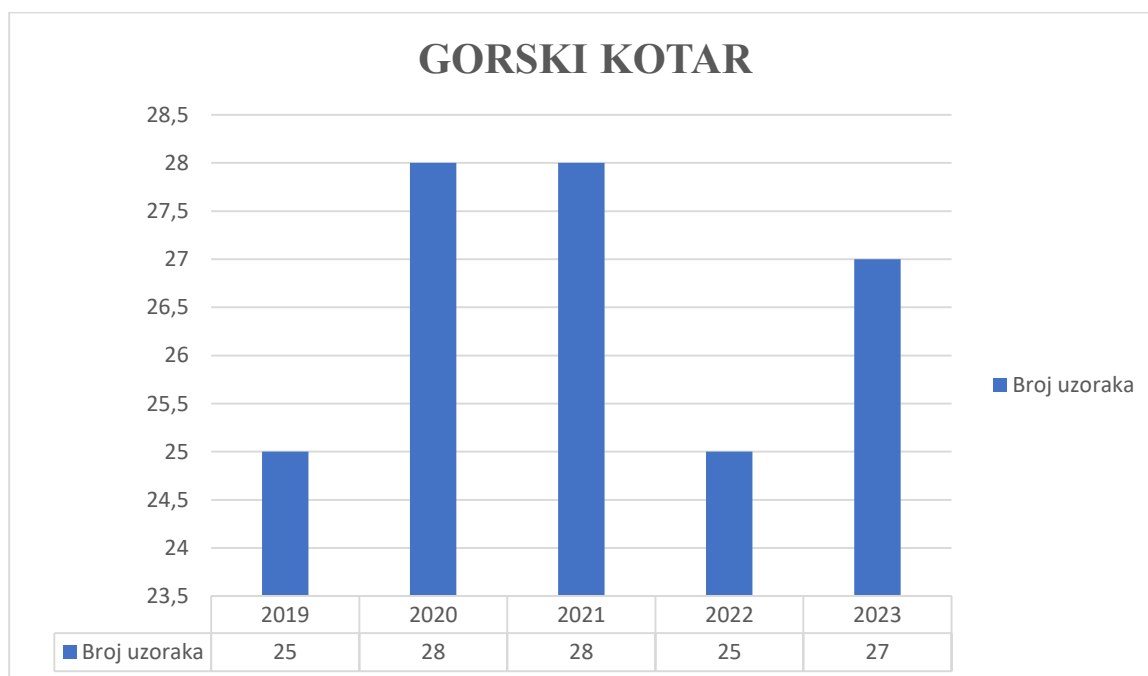


**Slika 14.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području otoka kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

Na području Gorskog kotara analizirano je ukupno 133 uzorka kroz petogodišnje razdoblje (**Tablica 6**). Najviše je uzoraka analizirano u 2020. i 2021. godini (N=28), dok je najmanje uzoraka bilo u 2019. i 2022. godini (N=25) te u 2023. godini 27 uzoraka.

**Tablica 7.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području Gorskog kotara kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

| <b>GORSKI KOTAR</b>   |              |              |              |              |              |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Godina analize</b> | <b>2019.</b> | <b>2020.</b> | <b>2021.</b> | <b>2022.</b> | <b>2023.</b> |
| <b>Broj uzoraka</b>   | <b>25</b>    | <b>28</b>    | <b>28</b>    | <b>25</b>    | <b>27</b>    |



**Slika 15.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području otoka kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

#### 4.1. Validacija mjernog postupka

Validacija mjernog postupka je proces kojim se provjerava i potvrđuje da određeni postupak mjerenja ispunjava zahtjeve za svoju planiranu svrhu. Svrha validacije je osigurati da su podaci dobiveni ovim postupkom relevantni i primjenjivi u specifičnom kontekstu te da se na temelju njih mogu donositi odluke. To uključuje ispitivanje preciznosti, točnosti, ponovljivosti, linearnosti, specifičnosti i drugih ključnih karakteristika koje osiguravaju da mjerni postupak daje pouzdane i ispravne rezultate.

**Tablica 8.** Odabrani parametri validacije i kriteriji prihvatljivosti za benzen (GC-MS) -Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

| Parametar   | Kriterij prihvatljivosti  |
|---|---|
| Selektivnost  | Retencijsko vrijeme (RT)<br>Karakteristični m/z   |
| Točnost (iskorištenje)<br>-L kalibracija<br>-M kalibracija<br>-H kalibracija  | 75-125% <sup>(2)</sup>  |
| Preciznost<br>Ponovljivost mjerenja standarda<br>-L kalibracija<br>-M kalibracija<br>-H kalibracija<br>Ponovljivost mjerenja realnog uzorka | RSD ≤ 15 % <sup>(1)</sup><br>RSD ≤ 10 % <sup>(1)</sup><br>RSD ≤ 10 % <sup>(1)</sup><br>RSD ≤ 25 % <sup>(1)</sup> i <sup>(2)</sup> |
| Intermedijarna preciznost   | RSD ≤ 10 % <sup>(1)</sup>   |
| Linearnost  | $k \geq 0,95$   |
| Granica detekcije, µg/L   | 25% od MDK-a za benzen <sup>(2)</sup><br>Za ostale BTEX-e MDK-a vrijednosti nisu propisane <sup>(2)</sup> i <sup>(4)</sup>        |
| Granica kvantifikacije, µg/L  | 30% od MDK <sup>(2)</sup> i <sup>(3)</sup>  |

<sup>(1)</sup> Kriteriji prihvatljivosti za točnost i preciznost preuzeti iz norme HRN ISO 11423-1:2002

- (<sup>2</sup>) Važeći Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju  
(<sup>3</sup>) Važeći Pravilnik o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda  
(<sup>4</sup>) Uredba o standardu kakvoće voda

Linearnost mjerenja ispituje se za benzen u području koncentracija od 0,1 µg/L do 1,0 µg/L (niže koncentracijsko područje); za benzen i ostale analite u području od 1,0 µg/L do 10 µg/L (srednje koncentracijsko područje); te od 10 µg/L do 100 µg/L (više koncentracijsko područje). Pripraviti 39 otopina standarda (po tri otopine koncentracije 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1; 3; 5; 8; 10; 30; 50; 80 i 100 µg/L). Faktor korelacije za benzen u nižem koncentracijskom području iznosi 0,9993, a u višem koncentracijskom području 0,9994 što je unutar kriterija prihvatljivosti koji iznosi za  $k \geq 0,95$ .

Preciznost (ponovljivost) mjerenja instrumenta izračunava se na temelju podataka dobivenih ponovljenim mjerenjem (po tri puta) pet različitih koncentracija radnih standardnih otopina u nižem, srednjem i višem koncentracijskom području. Točnost (iskorištenje) i preciznost (ponovljivost) mjerenja realnog uzorka izračunava se na temelju podataka dobivenih ponovljenim mjerenjem (četiri puta) uzoraka za interkalibraciju: BIPEA 25-0237, surface water i 47-0637, feed water.

Rezultat ispitivanja točnosti kod benzena za više i niže koncentracijsko područje u skladu je sa kriterijima prihvatljivosti (75-125%). Rezultati ispitivanja ponovljivosti kod benzena za više i niže koncentracijsko područje u skladu su sa kriterijima prihvatljivosti na uređaju Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS ( $RSD \leq 10\%$ ).

Intermedijarna preciznost izračunava se iz podataka dobivenih u tri eksperimenta (tri različita analitičara) u kojima su po tri, odnosno šest puta ponovljena mjerenja koncentracije radnog standarda od 1 µg/L.

Selektivnost se izražava preko retencijskih vremena i karakterističnih iona (m/z) pojedinih sastojaka u smjesi. Redoslijed izlaženja pojedinih sastojaka prikazan je u certifikatu referentne standardne smjese, a karakteristični ioni za pojedine analite preuzeti su iz literature.

Granica detekcije i kvantifikacije za svaki pojedini sastojak se računa preko jednadžbe:

$$LD = \frac{3.3 \cdot \sigma}{S}$$

Granica kvantifikacije za svaki pojedini sastojak izračunavaju se prema jednadžbi:

$$QL = \frac{10\sigma}{S}$$

gdje je  $\sigma$  standardna devijacija odsječaka na y osi, a S srednja vrijednost nagiba kalibracijskih pravaca nacrtanih tako da sadrže samo po jednu točku za svaku koncentracijsku razinu i da ne prolaze kroz ishodište. To vrijedi i za plinsku kromatografiju sa MS i FID detektorom.

**Tablica 9.** Rezultati validacija metoda za benzen na instrumentu Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

| Parametar  | Rezultat   |               | Kriterij prihvatljivosti         |
|--|--|---------------|----------------------------------|
| Selektivnost                                       | 9,04 min.  |               | RT                               |
|  | Q1 (target ion) = 78,0<br>Q2 (confirming ion) = 77,0<br>Q3 (confirming ion) = 51,0 |               | karakteristični m/z (literatura) |
| Točnost (iskorištenje)                             | 99,2 % za L kalib.   |               | 75 -125 %                        |
|  | 106,5 % za M kalib.  |               |                                  |
|  | 100 % za H kalib.  |               |                                  |
| Preciznost (ponovljivost) mjerjenja instrumenta    | MAX RSD = 7,1 % za L kalib.  |               | RSD ≤ 15 %                       |
|  | MAX RSD = 3,1 % za M kalib.  |               | RSD ≤ 10 %                       |
|  | MAX RSD = 6,6 % za H kalib.  |               | RSD ≤ 10 %                       |
| Preciznost (ponovljivost) mjerjenja realnog uzorka | RSD = 5,0 %  | BIPEA 25-0237 | RSD ≤ 25 %                       |
|  | RSD = 7,4 %  | BIPEA 47-0637 |                                  |
|  | RSD = 2,7 %  | BIPEA 55-0453 |                                  |
|  | RSD = 10,2 %   | 22-0675       |                                  |
| Intermedijarna preciznost                          | RSD = 2,2 %  |               | RSD ≤ 10 %                       |
| Linearnost   | k = 0,9993 za L kalib.   |               | k ≥ 0,95                         |
|  | k = 0,9995 za M kalib.   |               |                                  |
|  | k = 0,9994 za H kalib.   |               |                                  |
| Granica detekcije                                  | 0,02 µg/L  |               | ≤ 0,25 µg/L                      |
| Granica kvantifikacije                             | 0,07 µg/L 0,30 µg/L  |               | ≤ 0,30 µg/L                      |

**Napomena:** crvenim su označene prihvaćene granice kvantifikacije na kojima je ponovljivost i točnost mjerenja prihvatljiva prema navedenim kriterijima.

**Tablica 10.** Rezultati ispitivanja linearnosti za benzen - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – niže koncentracijsko područje (0,1-1,0 µg/L)

|                      | 0,1 µg/L   | 0,3 µg/L | 0,5 µg/L | 0,8 µg/L | 1,0 µg/L |
|----------------------|------------|----------|----------|----------|----------|
| Benzen               | 0,098      | 0,289    | 0,513    | 0,791    | 1,007    |
|                      | 0,105      | 0,295    | 0,510    | 0,799    | 0,994    |
|                      | 0,091      | 0,284    | 0,506    | 0,808    | 0,995    |
| Faktor korelacije, k | 0,9993     |          |          |          |          |
| Jednadžba pravca     | $A=37440c$ |          |          |          |          |

**Tablica 11.** Rezultati ispitivanja linearnosti - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – više koncentracijsko područje (10-100 µg/L)

|                      | 10 µg/L    | 30 µg/L | 50 µg/L | 80 µg/L | 100 µg/L |
|----------------------|------------|---------|---------|---------|----------|
| Benzen               | 10,115     | 30,410  | 49,938  | 78,467  | 98,872   |
|                      | 10,231     | 30,480  | 50,840  | 80,635  | 100,015  |
|                      | 9,057      | 30,831  | 50,925  | 79,516  | 99,667   |
| Faktor korelacije, k | 0,9994     |         |         |         |          |
| Jednadžba pravca     | $A=36904c$ |         |         |         |          |

Grafički prikaz linearnosti: Kalibracijski pravci za svaki pojedini sastojak izrađeni prilikom validacije metode. Iz ovih podataka i priloženog grafičkog prikaza može se zaključiti da je mjerenje linearno u mjernom području.



**Tablica 12.** Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode dobiveni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda pet različitih koncentracija - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – niže koncentracijsko područje (0,1-1,0 µg/L)

|                | <b>0,1 µg/L</b> | <b>0,3 µg/L</b> | <b>0,5 µg/L</b> | <b>0,8 µg/L</b> | <b>1,0 µg/L</b> |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Benzen         | 0,098           | 0,289           | 0,513           | 0,791           | 1,007           |
|                | 0,105           | 0,295           | 0,510           | 0,799           | 0,994           |
|                | 0,091           | 0,284           | 0,506           | 0,808           | 0,995           |
| Sr.vrij.       | 0,098           | 0,289           | 0,510           | 0,799           | 0,999           |
| Točnost, %     | <b>98,0</b>     | <b>96,4</b>     | <b>101,9</b>    | <b>99,9</b>     | <b>99,9</b>     |
| SD             | 0,007           | 0,006           | 0,004           | 0,009           | 0,007           |
| RSD, %         | <b>7,1</b>      | <b>1,9</b>      | <b>0,7</b>      | <b>1,1</b>      | <b>0,7</b>      |
| Sr. RSD, %     | <b>2,3</b>      |                 |                 |                 |                 |
| Sr. točnost, % | <b>99,2</b>     |                 |                 |                 |                 |

**Tablica 13.** Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode dobiveni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda pet različitih koncentracija - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – više koncentracijsko područje (10-100 µg/L)

|                | <b>10 µg/L</b> | <b>30 µg/L</b> | <b>50 µg/L</b> | <b>80 µg/L</b> | <b>100 µg/L</b> |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| Benzen         | 10,115         | 30,410         | 49,938         | 78,467         | 98,872          |
|                | 10,231         | 30,480         | 50,840         | 80,635         | 100,015         |
|                | 9,057          | 30,831         | 50,925         | 79,516         | 99,667          |
| Sr.vrij.       | 9,801          | 30,574         | 50,568         | 79,539         | 99,518          |
| Točnost, %     | <b>98,0</b>    | <b>101,9</b>   | <b>101,1</b>   | <b>99,4</b>    | <b>99,5</b>     |
| SD             | 0,647          | 0,226          | 0,547          | 1,084          | 0,586           |
| RSD, %         | <b>6,6</b>     | <b>0,7</b>     | <b>1,1</b>     | <b>1,4</b>     | <b>0,6</b>      |
| Sr. RSD, %     | <b>2,1</b>     |                |                |                |                 |
| Sr. točnost, % | <b>100,0</b>   |                |                |                |                 |

**Tablica 14.** Rezultati ispitivanja intermedijarne preciznosti mjerenja dobiveni ponovljenim mjerenjem (analitičar 1 - tri puta; analitičar 2 – šest puta i analitičar 3 – šest puta) radnog standarda koncentracije 1 µg/L - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

|             |                    | Benzen                |                          |                |                |        |      |
|-------------|--------------------|-----------------------|--------------------------|----------------|----------------|--------|------|
| Eksperiment | Dodana konc., µg/L | Izmjerena konc., µg/L | Srednja vrijednost, µg/L | S <sub>k</sub> | S <sub>p</sub> | RSD, % |      |
| 1           | 1                  | 1,007                 | 0,999                    | 0,007          | 0,022          | 2,19   |      |
|             | 1                  | 0,994                 |                          |                |                |        |      |
|             | 1                  | 0,995                 |                          |                |                |        |      |
| 2           | 1                  | 0,942                 | 0,957                    | 0,034          |                | 0,022  | 2,29 |
|             | 1                  | 0,904                 |                          |                |                |        |      |
|             | 1                  | 0,980                 |                          |                |                |        |      |
|             | 1                  | 0,999                 |                          |                |                |        |      |
|             | 1                  | 0,974                 |                          |                |                |        |      |
|             | 1                  | 0,942                 |                          |                |                |        |      |
| 3           | 1                  | 1,022                 | 1,023                    | 0,015          | 0,022          |        | 2,14 |
|             | 1                  | 1,032                 |                          |                |                |        |      |
|             | 1                  | 1,011                 |                          |                |                |        |      |
|             | 1                  | 1,001                 |                          |                |                |        |      |
|             | 1                  | 1,038                 |                          |                |                |        |      |
|             | 1                  | 1,036                 |                          |                |                |        |      |

Sr. RSD,% 2,2

sk – standardno odstupanje

sp – skupno (pooled) standardno odstupanje

**Tablica 15.** Retencijska vremena kloroforma i karakteristični m/z - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

| <b>Analit</b> | <b>RT (min)</b> | <b>Q1 (target ion)</b> | <b>Q2 (confirming ion)</b> | <b>Q2 (confirming ion)</b> |
|---------------|-----------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Benzen        | 9,04            | 78,0                   | 77,0                       | 51,0                       |

**Tablica 16.** Rezultati određivanja granica detekcije i kvantifikacije za benzen - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

| <b>Komponenta</b> | <b>Granica detekcije, µg/L</b> | <b>Granica kvantifikacije, µg/L</b> |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Benzen            | 0,02                           | 0,07    0,30                        |

**Tablica 17.** Potvrda granice kvantifikacije za benzen

|                       | <b>benzen</b> |
|-----------------------|---------------|
| Očekivana konc., µg/L | <b>0,30</b>   |
| 1.                    | 0,289         |
| 2.                    | 0,295         |
| 3.                    | 0,284         |
| 4.                    | 0,333         |
| 5.                    | 0,309         |
| 6.                    | 0,311         |
| Sr. vrijed, µg/L      | 0,304         |
| St.dev.               | 0,018         |
| <b>RSD, %</b>         | <b>5,9</b>    |
| <b>Točnost, %</b>     | <b>101,2</b>  |

**Tablica 18.** Granice kvantifikacije i MDK za benzen

| Komponenta | Granica kvantifikacije, µg/L | MDK, µg/L           | %    | MDK, µg/L         | % | MDK, µg/L                      | %  |
|------------|------------------------------|---------------------|------|-------------------|---|--------------------------------|----|
|            |                              | površinske vode (*) |      | podzemne vode (*) |   | vode za ljudsku potrošnju (**) |    |
| Benzen     | 0,30                         | 8                   | 3,75 | -                 |   | 1,0                            | 30 |

(\*) Važeća Uredba o standardu kakvoće voda

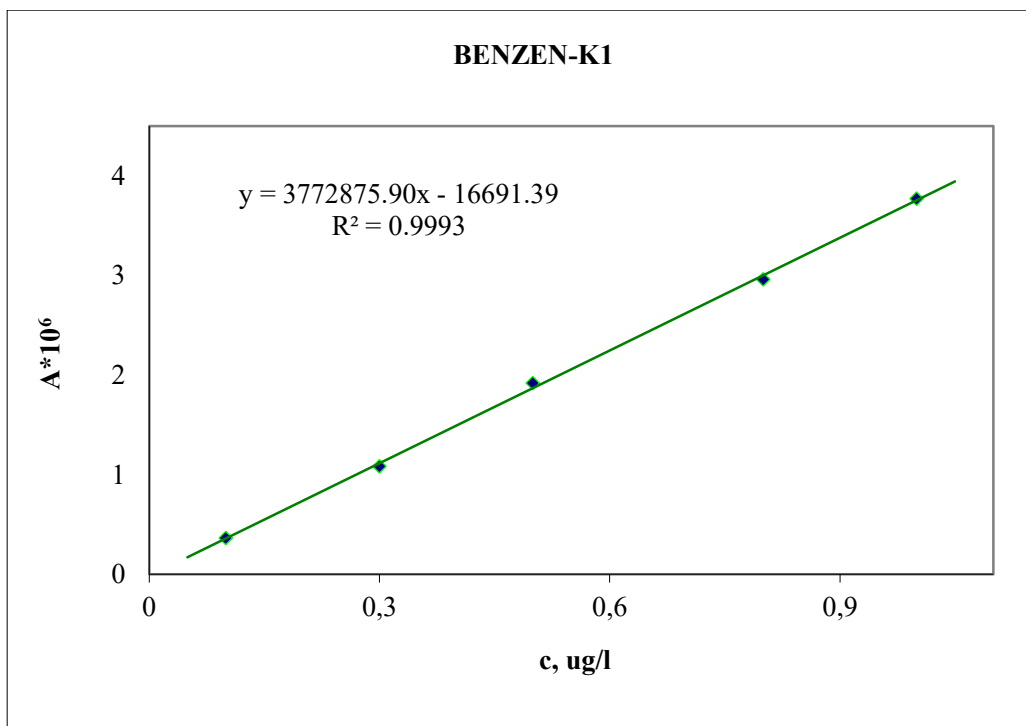
(\*\*) Važeći Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju

**Tablica 19.** Nagib pravca i odsječak na x osi za računanje teorijske Gd i Gk na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

|           | <b>a</b>  | <b>b</b> |
|-----------|-----------|----------|
| <b>K1</b> | 3772875,9 | -16691,4 |
| <b>K2</b> | 3712952,2 | 19394,4  |
| <b>K3</b> | 3798149,4 | -41900,5 |
| <b>K4</b> | 3722493,4 | -626,2   |
| <b>K5</b> | 3734417,3 | 2234,7   |
| <b>K6</b> | 3827066,8 | -40805,9 |
|           | 3761325,8 | 24724,9  |
|           | sr.vrij.  | st.dev.  |
| <b>LD</b> |           | 0.02     |
| <b>QL</b> |           | 0.07     |

**Tablica 20.** Prva točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

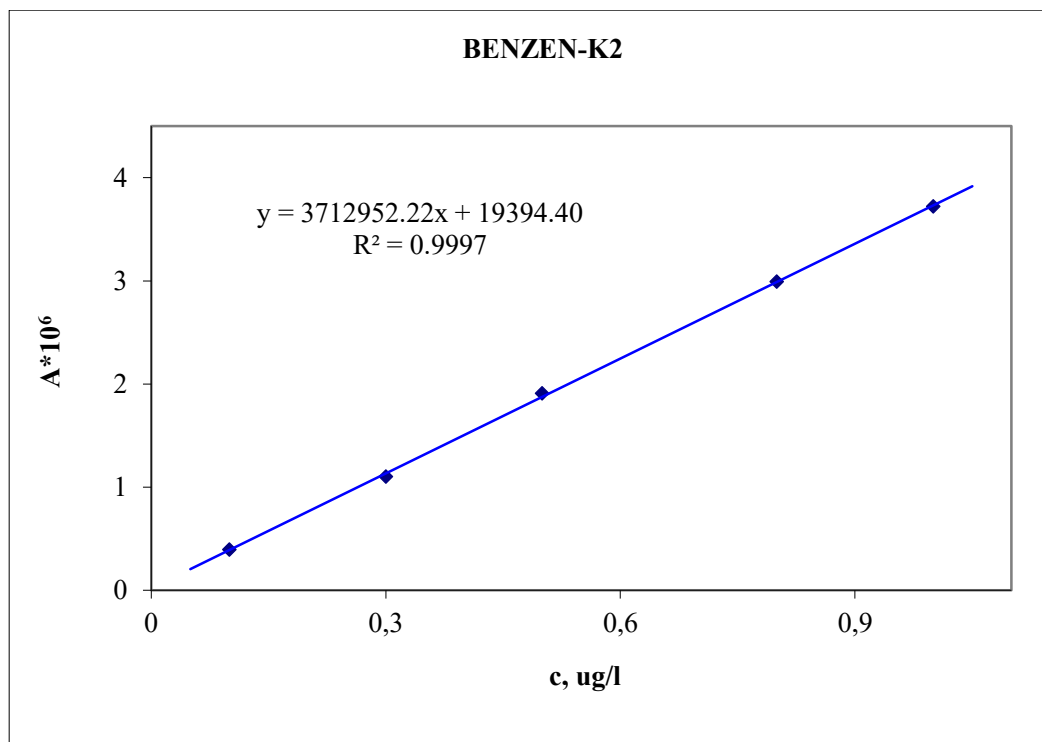
| <b>K1</b> | c, ug/l | A       |
|-----------|---------|---------|
|           | 0,1     | 365875  |
|           | 0,3     | 1082971 |
|           | 0,5     | 1921397 |
|           | 0,8     | 2961430 |
|           | 1,0     | 3771635 |



**Slika 16.** Kalibracijski pravac za prvu točku koncentracije

**Tablica 21.** Druga točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

| K2 | c, ug/l | A       |
|----|---------|---------|
|    | 0,1     | 393638  |
|    | 0,3     | 1104215 |
|    | 0,5     | 1910581 |
|    | 0,8     | 2991440 |
|    | 1,0     | 3722069 |

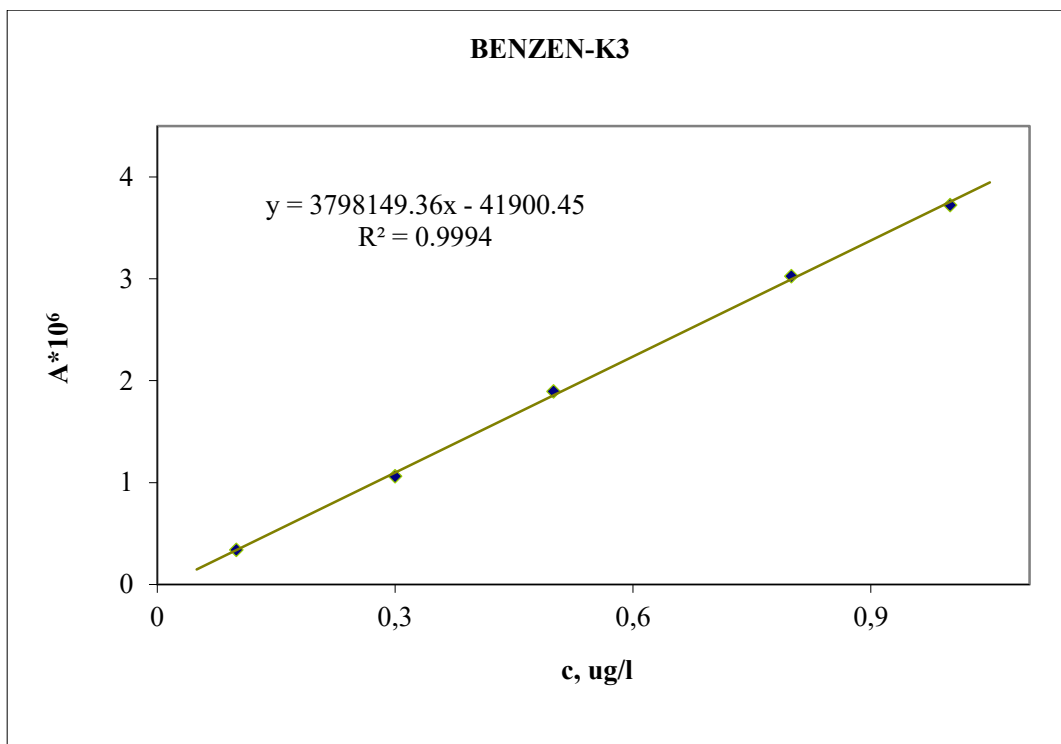


**Slika 17.** Kalibracijski pravac za drugu točku koncentracije

**Tablica 22.** Treća točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

| <b>K3</b> | c, ug/l | A       |
|-----------|---------|---------|
|           | 0,1     | 338887  |
|           | 0,3     | 1061879 |
|           | 0,5     | 1894012 |
|           | 0,8     | 3024977 |
|           | 1,0     | 3725746 |

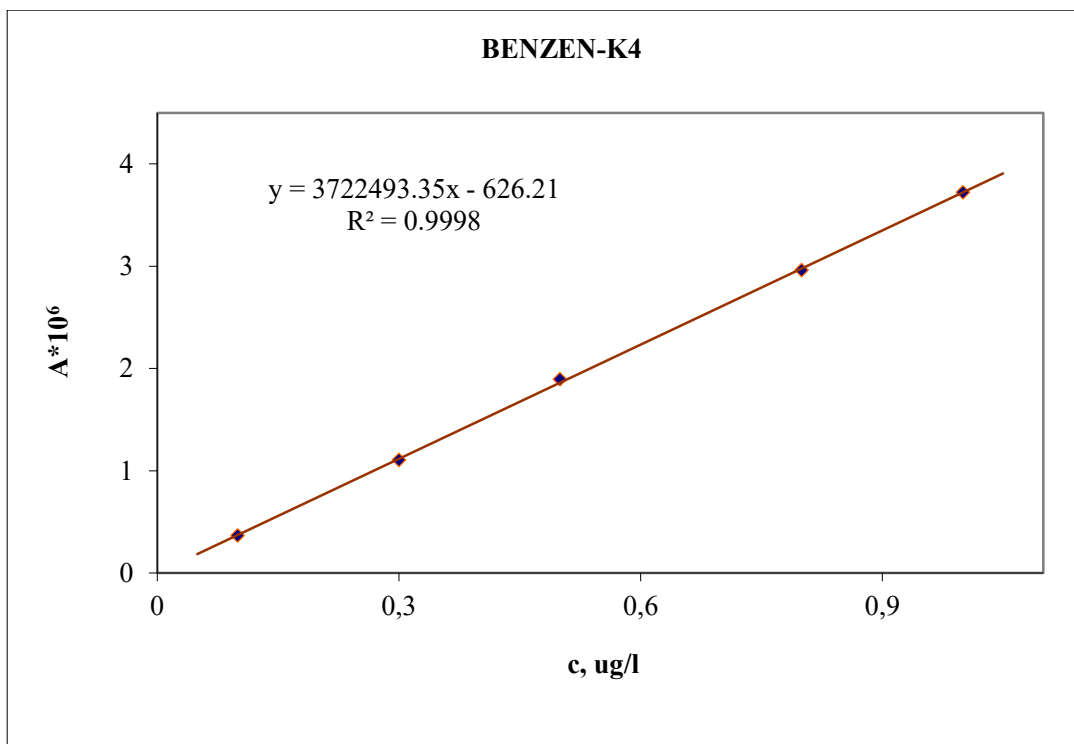




**Slika 18.** Kalibracijski pravac za treću točku koncentracije

**Tablica 23.** Četvrta točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

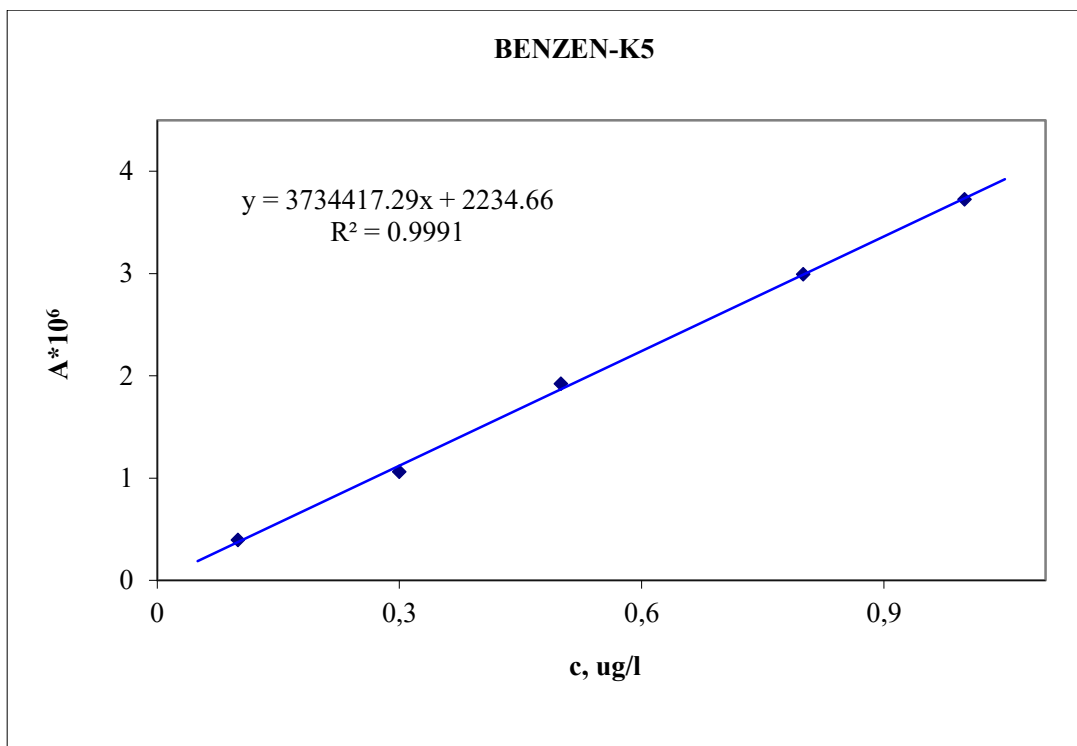
| <b>K4</b> | c, ug/l | A       |
|-----------|---------|---------|
|           | 0,1     | 365875  |
|           | 0,3     | 1104215 |
|           | 0,5     | 1894012 |
|           | 0,8     | 2961430 |
|           | 1,0     | 3722069 |



**Slika 19.** Kalibracijski pravac za četvrtu točku koncentracije

**Tablica 24.** Peta točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

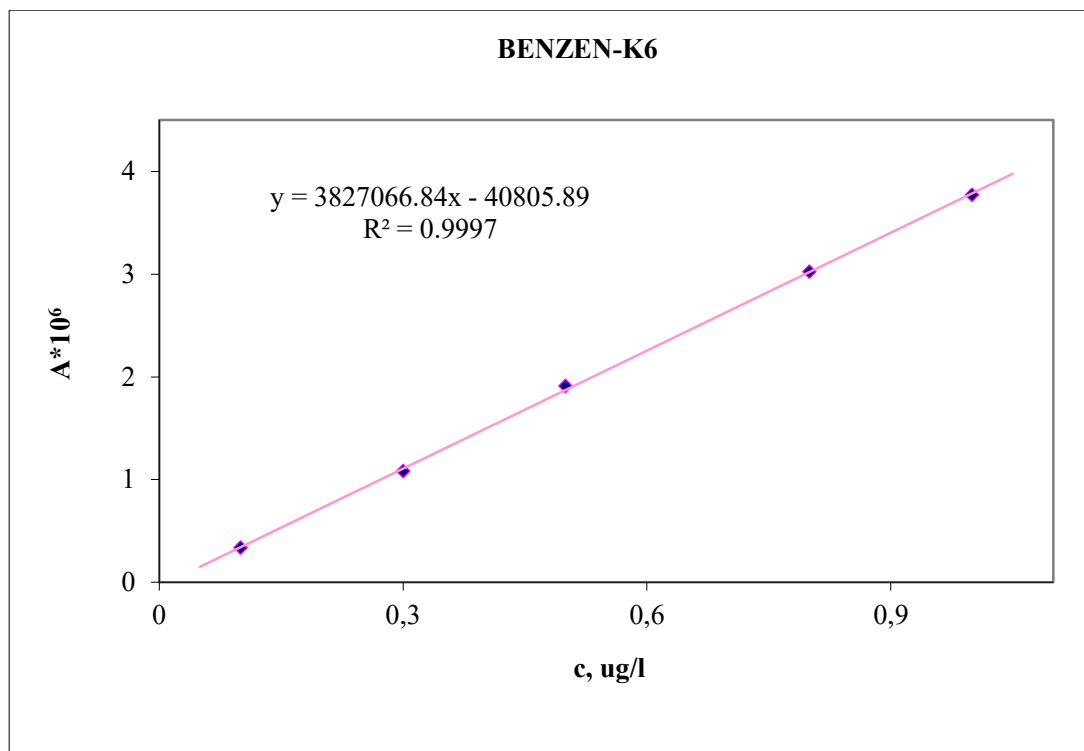
| <b>K5</b> | c, ug/l | A       |
|-----------|---------|---------|
|           | 0,1     | 393638  |
|           | 0,3     | 1061879 |
|           | 0,5     | 1921397 |
|           | 0,8     | 2991440 |
|           | 1,0     | 3725746 |



**Slika 20.** Kalibracijski pravac za petu točku koncentracije

**Tablica 25.** Šesta točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

| <b>K6</b> | <b>c, ug/l</b> | <b>A</b> |
|-----------|----------------|----------|
|           | 0,1            | 338887   |
|           | 0,3            | 1082971  |
|           | 0,5            | 1910581  |
|           | 0,8            | 3024977  |
|           | 1,0            | 3771635  |



**Slika 21.** Kalibracijski pravac za šestu točku koncentracije

**Tablica 26.** Nagib pravca i odsječak na x osi za računanje teorijske  $G_d$  i  $G_k$  na Thermo Trace 1300 GC-FID-u

|           | <b>a</b> | <b>b</b> |
|-----------|----------|----------|
| <b>K1</b> | 0,01477  | 0,00765  |
| <b>K2</b> | 0,01452  | 0,00792  |
| <b>K3</b> | 0,01488  | 0,00594  |
| <b>K4</b> | 0,01481  | 0,00746  |
| <b>K5</b> | 0,01474  | 0,00675  |
| <b>K6</b> | 0,01462  | 0,00730  |
|           | 0,01472  | 0,00072  |
|           | sr.vrij. | st.dev.  |
| <b>LD</b> | 0.16     |          |
| <b>QL</b> | 0.49     |          |

Kod GC-MS metode granica kvantifikacije za benzen iznosi 0.30, a granica detekcije 0.02, dok je kod GC-FID metode granica detekcije niža, iznosi 0,16, a granica kvantifikacije je ista i iznosi 0,30.

## **4.2. Mjerna nesigurnost rezultata ispitivanja**

Mjerna nesigurnost je pojam koji se odnosi na varijaciju u rezultatima mjerenja i odražava nivo točnosti i pouzdanosti tih rezultata. Ova nesigurnost proizlazi iz različitih izvora grešaka, uključujući tehničke karakteristike mjernih uređaja, vanjske uvjete, metodu koja se koristi za mjerenje te potencijalne ljudske greške. Smanjenje mjerne nesigurnosti je ključno za osiguranje da mjerenje bude što preciznije. Iz certifikata i umjernica uzeti su podaci te se kao izvor nesigurnosti smatra čistoća standarda i odmjerne tikvice i pipete. Podaci dobiveni metodom validacije smatraju se također izvorom nesigurnosti, kao i dugoročno praćenje rezultata ispitivanja i rezultati uzorkovanja. Ponovljivost mjerenja instrumenta na instrumentu Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS za više kalibracijsko područje (10 – 100 µg/L) ponovljeno je tri puta za radne standarde benzena koncentracija 10, 30, 50, 80 i 100 µg/L. Doprinosi mjernoj nesigurnosti uslijed ponovljivosti mjerenja instrumenta je izražen za koncentraciju benzena u uzorku za interkalibraciju. Za niže kalibracijsko područje je po tri puta ponovljeno mjerenje radnih standardnih otopina benzena koncentracija 0,75;1;3;5;8 i 10 µg/L. Na grafičkom prikazu izvora mjerne nesigurnosti za benzen uviđamo da uzorkovanje, iskorištenje i čistoća standarda najviše utječu na mjernu nesigurnost.

**Tablica 27.** Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za više kalibracijsko područje benzena na instrumentu Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS

| Dodana koncentracija, $\mu\text{g/L}$                     | <b>0,1</b> | <b>0,3</b> | <b>0,5</b> | <b>0,8</b> | <b>1,0</b> |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| Izmjerena koncentracija, $\mu\text{g/L}$                  | 0,098      | 0,289      | 0,513      | 0,791      | 1,007      |
|   | 0,105      | 0,295      | 0,510      | 0,799      | 0,994      |
|   | 0,091      | 0,284      | 0,506      | 0,808      | 0,995      |
| Sr. vrijednost  | 0,098      | 0,289      | 0,510      | 0,799      | 0,999      |
| St. odstupanje  | 0,007      | 0,006      | 0,004      | 0,009      | 0,007      |
| RSD, %  | <b>7,1</b> | <b>1,9</b> | <b>0,7</b> | <b>1,1</b> | <b>0,7</b> |
| <b>Pooled st. odstupanje, <math>u_{\text{pmi}}</math></b> | 0,007      |            |            |            |            |
| <b><math>C_u</math></b>                                   | 0,30       |            |            |            |            |
| <b><math>U_{\text{pmi,r}}</math></b>                      | 0,0219     |            |            |            |            |

**Tablica 28.** Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za niže kalibracijsko područje benzena na instrumentu Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS

| Dodana koncentracija, $\mu\text{g/L}$    | <b>10</b> | <b>30</b> | <b>50</b> | <b>80</b> | <b>100</b> |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Izmjerena koncentracija, $\mu\text{g/L}$ | 10,115    | 30,410    | 49,938    | 78,467    | 98,872     |
|  | 10,231    | 30,480    | 50,840    | 80,635    | 100,015    |
|  | 9,057     | 30,831    | 50,925    | 79,516    | 99,667     |
| Sr. vrijednost                           | 9,801     | 30,574    | 50,568    | 79,539    | 99,518     |
| St. odstupanje                           | 0,647     | 0,226     | 0,547     | 1,084     | 0,586      |

|  |            |            |            |            |            |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|
| RSD, %   | <b>6,6</b> | <b>0,7</b> | <b>1,1</b> | <b>1,4</b> | <b>0,6</b> |
| <b>Pooled st. odstupanje, <math>u_{pmi}</math></b> | 0,676      |            |            |            |            |
| <b><math>c_u</math></b>                            | 50         |            |            |            |            |
| <b><math>u_{pmi,r}</math></b>                      | 0,0135     |            |            |            |            |

Mjerna nesigurnost uslijed ponovljivosti za benzen je:

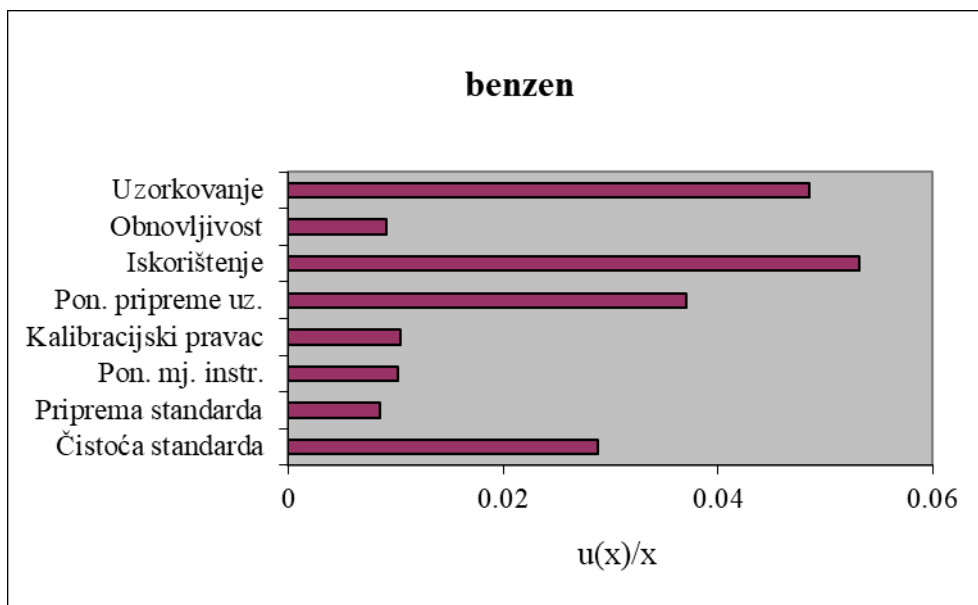
$$u_{i,r} = I \cdot \sqrt{\frac{s_{izmj}^2}{n \cdot \bar{c}_{u,izmj}} + \left(\frac{u(c_{ref})}{c_{ref}}\right)^2} = 1,190 \cdot \sqrt{\frac{0,352^2}{4 \cdot 4,8^2} + \left(\frac{0,1}{4,0}\right)^2} = 0,0531$$

$$I = \frac{\bar{c}_{izmjereno}}{c_{prava\_vrij}} = \frac{4,8 \mu g / L}{4,0 \mu g / L} = 1,190$$

**Tablica 29.** Tablični prikaz izvora mjera nesigurnosti kod kloroforma za instrument Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS

| Izvor mjerne nesigurnosti         | Vrijednost, x | Standardna nesigurnost, u(x) | Relativna standardna nesigurnost, u(x)/x | Kvadrirana relativna standardna nesigurnost (u(x)/x) <sup>2</sup> |
|-----------------------------------|---------------|------------------------------|--|---|
| Čistoća standarda                 | 200,0 µg/mL   | 5,75 µg/mL                   | 2,9*10 <sup>-2</sup>                     | 8,3*10 <sup>-4</sup>  |
| Volumen standarda                 | 10 mL         | 8,6*10 <sup>-2</sup>         | 8,6*10 <sup>-3</sup>                     | 7,4*10 <sup>-5</sup>  |
| Ponovljivost mjerenja instrumenta | 4,8 µg/L      | 0,049                        | 0,0102                                   | 1,0*10 <sup>-4</sup>  |
| Kalibracijski pravac              | 4,8 µg/L      | 0,050                        | 0,0105                                   | 1,1*10 <sup>-4</sup>  |
| Ponovljivost pripreme uzorka      | 4,8 µg/L      | 0,176                        | 0,0370                                   | 1,4*10 <sup>-3</sup>  |
| Iskorištenje                      | 4,8 µg/L      | 0,255                        | 0,0531                                   | 2,8*10 <sup>-3</sup>  |
| Dugoročna ponovljivost            | 10 µg/L       | 0,092                        | 9,2*10 <sup>-3</sup>                     | 8,5*10 <sup>-5</sup>  |
| Uzorkovanje                       |               |                              | 0,0485                                   | 2,4*10 <sup>-3</sup>  |





**Slika 22.** Grafički prikaz izvora mjera nesigurnosti kod benzena za instrument Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS

Računanje sastavljene i proširene mjerne nesigurnosti za benzen:

$$u = \sqrt{\sum_i \left[ \frac{u(x_i)}{x_i} \right]^2}$$

$$u = \sqrt{u_{\check{c},r}^2 + u_{prs,r}^2 + u_{pmi.,r}^2 + u_{c_0}^2 + u_{ppu,r}^2 + u_{i,r}^2 + u_{ob}^2 + u_{uz.,r}^2}$$

$$u = \sqrt{(2,9 \cdot 10^{-2})^2 + (8,6 \cdot 10^{-3})^2 + 0,0102^2 + 0,0105^2 + 0,0370^2 + 0,0531^2 + (9,2 \cdot 10^{-2})^2 + 0,0485^2} = 0,088$$

PROŠIRENA MJERNA NESIGURNOST:

$$U = k \cdot u$$

$$U = 2 \cdot 0,088 = 0,176$$

Za prevođenje proširene mjerne nesigurnosti u mjerne jedinice, množi se proširena mjerna nesigurnost s rezultatom mjerenja.

$$4,8 \mu\text{g/L} * 0,176 = 0,84 \mu\text{g/L}$$

Rezultat se iskazuje: (4,8 +/- 0,84)  $\mu\text{g C}_6\text{H}_6/\text{L}$  uz obuhvatni faktor  $k = 2$  uzevši u obzir i mjernu nesigurnost uzorkovanja.

Rezultat se iskazuje: (4,8 +/- 0,70)  $\mu\text{g C}_6\text{H}_6/\text{L}$  uz obuhvatni faktor  $k = 2$  bez mjerne nesigurnost uzorkovanja.

### **4.3. Međulaboratorijsko usporedno ispitivanje (interkalibracija)**

Međulaboratorijska usporedna ispitivanja provode se u svrhu interne provjere kvalitete rada laboratorija. Ovim ispitivanjima procjenjuje se razina sposobnosti različitih laboratorija i utvrđuje se najbolja vrijednost za određeno mjerenje. Laboratoriji akreditirani prema normama EN ISO/IEC 17025:2000 i EN ISO/IEC 9001:2000 obavezni su sudjelovati u međulaboratorijskim usporedbama kako bi osigurali sljedivost svojih rezultata mjerenja.

Interkalibracija, uz validaciju metoda, predstavlja ključni uvjet za akreditaciju laboratorija ili dobivanje ovlaštenja od Ministarstva zdravstva za provođenje analiza u svrhu revizijskog monitoringa, kao i od Ministarstva zaštite okoliša i energetike za Hrvatske vode. Ako laboratorij postigne z-score koji je u skladu s unaprijed prihvaćenim kriterijima prihvatljivosti, stječe akreditaciju za analizu određenih BTEX spojeva u vodi.

Ovaj postupak osigurava da laboratoriji održavaju visoke standarde preciznosti i pouzdanosti svojih mjerenja, što je od iznimne važnosti za zaštitu ljudskog zdravlja i okoliša.

Z-score se izračunava prema formuli:

$$z = \frac{(x - x_a)}{\sigma}$$

x – rezultat pojedinog laboratorija

$x_a$  – poznata, referencijska vrijednost analita

$\sigma$  – standardno odstupanje rezultata testa

Kriteriji prihvatljivosti se određuje s obzirom na dobiveni rezultat z-score-a:

$\leq |2|$  – osposobljenost laboratorija je zadovoljavajuća

$< |2-3|$  – osposobljenost laboratorija je upitna

$\geq |3|$  – osposobljenost laboratorija je neprihvatljiva

**Tablica 30.** Prikaz prave i predane vrijednosti, te z – score u svrhu interkalibracije

| BIPEA interkalibracije | Godina interkalibracije | Instrument    | Matriks    | BTEX       | Predana vrijednost | Prava vrijednost | z-score | Isk. /% |
|------------------------|-------------------------|---------------|------------|------------|--------------------|------------------|---------|---------|
| 12-865                 | 2022.                   | Thermo GC-MS  | Pitka voda | Benzen     | 5,0                | 4,0              | 1,00    | 125,0   |
| 12-865                 | 2023.                   | Thermo GC-FID | Pitka voda | Benzen     | 2,9                | 2,3              | 1,00    | 125,1   |
| 12-865                 | 2022.                   | Thermo GC-MS  | Pitka voda | Toluen     | 5,5                | 4,7              | 0,67    |         |
| 12-865                 | 2023.                   | Thermo GC-FID | Pitka voda | Toluen     | 2,8                | 2,7              | 0,14    | 105,1   |
| 12-865                 | 2022.                   | Thermo GC-MS  | Pitka voda | Etilbenzen | 4,9                | 4,8              | 0,08    |         |
| 12-865                 | 2023.                   | Thermo GC-FID | Pitka voda | Etilbenzen | 2,7                | 2,6              | 0,15    | 104,9   |
| 12-865                 | 2022.                   | Thermo GC-MS  | Pitka voda | p,m-ksilen | 5,4                | 5,4              | 0,00    |         |
| 12-865                 | 2023.                   | Thermo GC-FID | Pitka voda | p,m-ksilen | 2,4                | 2,9              | 0,67    | 82,4    |
| 12-865                 | 2022.                   | Thermo GC-MS  | Pitka voda | o-ksilen   | 4,7                | 4,7              | 0,00    |         |
| 12-865                 | 2023.                   | Thermo GC-FID | Pitka voda | o-ksilen   | 2,5                | 2,5              | 0,00    | 100,02  |

## 5. RASPRAVA

BTEX spojevi su aromatski ugljikovodici koji najčešće dospijevaju u vodu kao rezultat ljudskih aktivnosti. Najčešće u vodu dospijevaju ispuštanjem iz industrijskih pogona, curenjem goriva i raznih kemikalija koje ih sadrže te iz kiselih kiša. BTEX spojevi imaju toksične učinke na ljudsko zdravlje, a izloženost može biti putem udisanja, kontakta sa kožom ili konzumacije kontaminirane vode i hrane. U ovom radu istraženi su nivoi benzena u uzorcima voda za piće koristeći dvije analitičke tehnike: plinsku kromatografiju spregnutu sa masenom spektrometrijom (GC-MS) i plinsku kromatografiju s FID detektorom (GC-FID). Obje metode pokazale su se vrlo učinkovitim za detekciju i kvantifikaciju benzena u pitkim vodama. GC-MS metoda pruža visoku osjetljivost i selektivnost, kao i sposobnost identifikacije nepoznatih spojeva putem masenih spektara. U validaciji obje metode, GC-MS i GC-ECD, provedeni su eksperimenti koji obuhvaćaju ispitivanje linearnosti, preciznosti, točnosti, granice detekcije, granice kvantifikacije, te robusnosti i ponovljivosti. Kod GC-MS metode granica kvantifikacije za benzen iznosi 0,30, a granica detekcije 0,02, dok je kod GC-FID metode granica detekcije niža, iznosi 0,16, a granica kvantifikacije je ista i iznosi 0,30 iz čega možemo zaključiti da je GC-MS osjetljiviji na benzen. Mjerenje nesigurnosti pokazalo je da obje metode imaju prihvatljive razine nesigurnosti za rutinsku analizu benzena u vodi. a. Oba instrumenta su se pokazala ispravnima za upotrebu u svrhu monitoringa kvalitete vode, uzimajući u obzir propise i smjernice za maksimalne dopuštene koncentracije benzena u vodi. Rezultati ovog istraživanja imaju važne implikacije za javno zdravlje i sigurnost vode za piće. Primjena GC-MS i GC-FID metoda omogućava učinkovito praćenje razina benzena i ostalih BTEX spojeva, te pruža potrebne informacije za donošenje odluka o upravljanju kontrolom vode za piće. Osiguravanje kvalitete vode kroz redovan monitoring BTEX spojeva može značajno smanjiti potencijalne rizike za zdravlje.

## 6. ZAKLJUČAK

Uzorkovanjem vode za piće u razdoblju od 5 godina (2019.,2020.,2021.,2022.,2023.) na području Primorsko-goranske županije ukupno je dobiveno 457 uzoraka (N=457) voda na područjima: Rijeke, Opatije, Crikvenice, otoka i Gorskog kotara na prisutnost benzena u njima.

Možemo zaključiti sljedeće:

-Tijekom 2023. godine uzorkovan je najveći broj uzoraka (N=95), dok je najmanji broj uzoraka uzorkovan tijekom 2022. godine (N=88).

- Na području grada Rijeke kroz petogodišnje razdoblje analizirano je ukupno 104 uzorka . Najveći broj uzoraka bio je u 2023. godini (N=24), dok je u ostale 4 godine bio jednak broj uzoraka (N=80).

-Na području grada Opatije analizirano je ukupno 65 uzoraka kroz petogodišnje razdoblje. U svakoj godini analiziran je jednak broj uzoraka (N=13).

- Na području grada Crikvenice analizirano je ukupno 19 uzoraka kroz petogodišnje razdoblje. Najviše je uzoraka analizirano u 2023. godini (N=11), dok je u prethodne 4 godine (2019.-2022.) analiziran jednak broj uzoraka (N=2).

-Na području otoka u Primorsko-goranskoj županiji koje su činili otoci: Krk, Cres, Mali Lošinj, Veli Lošinj i Rab ukupno je uzorkovano 146 uzoraka. Najviše uzoraka bilo je u godinama 2019. i 2023. (N=30), dok je u godinama 2020. i 2021. bio jednak broj uzoraka (N=29) te u godini 2022. najmanji broj uzoraka (N=28).

-Na području Gorskog kotara analizirano je ukupno 133 uzorka kroz petogodišnje razdoblje. Najviše je uzoraka analizirano u 2020. i 2021. godini (N=28), dok je najmanje uzoraka bilo u 2019. i 2022. godini (N=25) te u 2023. godini 27 uzoraka.

Provjerom validacije, mjerne nesigurnosti i interkalibracije na uređajima Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS i Thermo Trace 1300 GC – ECD možemo zaključiti sljedeće:

-Rezultati validacije pokazali su da je GC-MS detektor osjetljiviji na benzen u odnosu na GC-FID detektor

-Svi analizirani uzorci bili su unutar dozvoljene granice

-Mjerenje nesigurnosti pokazalo je da obje metode imaju prihvatljive razine nesigurnosti za analizu benzena u vodi za piće

- Interkalibracijom se potvrdilo da su oba instrumenta usporediva u svojim analizama benzena, što potvrđuje njihovu pouzdanost i dosljednost

## 7. LITERATURA

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2007). "Toxicological Profile for Benzene." Available at: [ATSDR](https://www.atSDR.gov).
2. United States Environmental Protection Agency (EPA). (2000). "Toxicological Review of Toluene." 3.
3. Open Oregon, Aromatic Hydrocarbons, Dostupno na: <https://openoregon.pressbooks.pub/introductoryorganic/chapter/unsaturated-and-aromatic-hydrocarbons/>
4. Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil, Dostupno na: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/gcbb.12363>
5. Balasubramanian, A., & Pallavi, H. R. (2018). "Volatile Organic Compounds in Soil and Groundwater: A Case Study." *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(10), 1-15
6. Hsieh, L. T., & Tsai, J. H. (2003). "Volatile Organic Compounds Emissions from Semiconductor Manufacturing and Photochemical Reactivity of Selected Hydrocarbons." *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53(1), 130-140
7. Exclusive detection of volatile aromatic hydrocarbons using bilayer oxide chemiresistors with catalytic overlayers, Dostupno na: <https://www.nature.com/articles/s41467-023-35916-3>
8. **National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)**. (2018). *Oil Spills in the Ocean*.
9. **Zakon o vodama** (NN 66/19)
10. Mackay, D. M., & Cherry, J. A. (1989). Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. *Environmental Science & Technology*, 23(6), 630-636
11. Activated carbon for water and wastewater treatment : integration of adsorption and biological treatment, by Cecen, Ferhan, Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/book/9780080406120/activated-carbon-for-water-treatment>
12. Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335-352.
13. Alexander, M. (1999). *Biodegradation and Bioremediation* (2nd ed.). Academic Press.
14. Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology and Applications* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
15. Heck, R. M., Farrauto, R. J., & Gulati, S. T. (2002). *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*. John Wiley & Sons.
16. Lu, M., Zhang, Z., & Qiao, W. (2012). Degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) contaminants in wastewater by combined upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and biological aerated filter (BAF). *Bioresource Technology*, 119, 51-57.
17. Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. John Wiley & Sons.
18. Zdražil, L., Skálová, L., & Chaloupková, K. (2016). Determination of BTEX in Water Using Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1468, 209-217.

19. Sparkman, O. D., Penton, Z., & Kitson, F. G. (2011). *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide*. Elsevier.
20. McMaster, M. C., & McMaster, C. R. (1998). *GC/MS: A Practical User's Guide*. John Wiley & Sons.
21. **Love Canal, New York: Known for its extensive pollution with multiple toxic chemicals, including BTEX compounds.**
22. **Hinkley, California: This site, famous from the "Erin Brockovich" case, was contaminated with various chemicals, including BTEX.**



## 8. POPIS SLIKA

**Slika 1.** Struktura Btex spojeva, izvor: [https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-BTEX-compounds\\_fig1\\_320987302](https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-BTEX-compounds_fig1_320987302)

**Slika 2.** Kruženje BTEX spojeva u prirodi, izvor: <https://www.mdpi.com/2073-4441/15/13/2477>

**Slika 3.** Aparat za kemijsku obradu vode za uklanjanje BTEX spojeva, izvor: [https://www.globalspec.com/learnmore/manufacturing\\_process\\_equipment/environmental\\_equipment/chemical\\_water\\_treatment\\_equipment](https://www.globalspec.com/learnmore/manufacturing_process_equipment/environmental_equipment/chemical_water_treatment_equipment)

**Slika 4.** Aparat za fizikalnu obradu vode za uklanjanje BTEX spojeva, izvor: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186423002055>

**Slika 5.** Flame ionization detector (FID), izvor: <https://instrumentationtools.com/flame-ionization-detector-fid-principle/>

**Slika 6.** Shema GC-MS kromatografije, izvor: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-GC-MS-system\\_fig1\\_221927526](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-GC-MS-system_fig1_221927526)

**Slika 7.** Headspace bočica, izvor: <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/gc-sample-preparation-introduction/what-is-headspace>

**Slika 8.** Plinski kromatograf Thermo Trace 1300 GC, izvor: osobna arhiva

**Slika 9.** Plinski kromatograf Thermo Trace 1300 GC s FID detektorom, izvor: osobna arhiva

**Slika 10.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području Primorsko-goranske županije kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Slika 11.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području grada Rijeke kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Slika 12.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području grada Opatije kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Slika 13.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području grada Crikvenice kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Slika 14.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području otoka kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Slika 15.** Grafički prikaz ukupnog broja uzoraka po godinama na području otoka kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Slika 16.** Kalibracijski pravac za prvu točku koncentracije, izvor: osobna arhiva

**Slika 17.** Kalibracijski pravac za drugu točku koncentracije, izvor: osobna arhiva

**Slika 18.** Kalibracijski pravac za treću točku koncentracije, izvor: osobna arhiva

**Slika 19.** Kalibracijski pravac za četvrtu točku koncentracije, izvor: osobna arhiva

**Slika 20.** Kalibracijski pravac za petu točku koncentracije, izvor: osobna arhiva

**Slika 21.** Kalibracijski pravac za šestu točku koncentracije, izvor: osobna arhiva

**Slika 22.** Grafički prikaz izvora mjera nesigurnosti kod benzena za instrument Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS, izvor: osobna arhiva

## 9. POPIS TABLICA

**Tablica 1.** Opis i vrijednosti u procesu GC-MS i GC-FID kromatografije

**Tablica 2.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području Primorsko-goranske županije kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Tablica 3.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području grada Rijeke kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Tablica 4.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području grada Opatije kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Tablica 5.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području grada Crikvenice kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Tablica 6.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području otoka kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Tablica 7.** Broj ukupnih uzoraka po godinama na području Gorskog kotara kroz petogodišnje razdoblje (2019.-2023.)

**Tablica 8.** Odabrani parametri validacije i kriteriji prihvatljivosti za benzen (GC-MS) - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

**Tablica 9.** Rezultati validacija metoda za benzen na instrumentu Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

**Tablica 10.** Rezultati ispitivanja linearnosti za benzen - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – niže koncentracijsko područje (0,1-1,0 µg/L)

**Tablica 11.** Rezultati ispitivanja linearnosti - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – više koncentracijsko područje (10-100 µg/L)

**Tablica 12.** Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode dobiveni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda pet različitih koncentracija - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – niže koncentracijsko područje (0,1-1,0 µg/L)

**Tablica 13.** Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode dobiveni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda pet različitih koncentracija - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – više koncentracijsko područje(10-100 µg/L)

**Tablica 14.** Rezultati ispitivanja intermedijarne preciznosti mjerenja dobiveni ponovljenim mjerenjem (analitičar 1 - tri puta; analitičar 2 – šest puta i analitičar 3 – šest puta) radnog standarda koncentracije 1 µg/L - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

**Tablica 15.** Retencijska vremena kloroforma i karakteristični m/z - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

**Tablica 16.** Rezultati određivanja granica detekcije i kvantifikacije za benzen - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

**Tablica 17.** Potvrda granice kvantifikacije za benzen

**Tablica 18.** Granice kvantifikacije i MDK za benzen

**Tablica 19.** Nagib pravca i odsječak na x osi za računanje teorijske Gd i Gk na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

**Tablica 20.** Prva točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

**Tablica 21.** Druga točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

**Tablica 22.** Treća točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

**Tablica 23.** Četvrta točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

**Tablica 24.** Peta točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

**Tablica 25.** Šesta točka koncentracije za ovisnost apsorbancije o koncentraciji

**Tablica 26.** Nagib pravca i odsječak na x osi za računanje teorijske Gd i Gk na Thermo Trace 1300 GC-FID-u

**Tablica 27.** Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za više kalibracijsko područje benzena na instrumentu Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS

**Tablica 28.** Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za niže kalibracijsko područje benzena na instrumentu Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS

**Tablica 29.** Tablični prikaz izvora mjera nesigurnosti kod kloroforma za instrument Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS

**Tablica 30.** Prikaz prave i predane vrijednosti, te z – skor u svrhu interkalibracije

## 10. ŽIVOTOPIS

Ivan Žic rođen je 24.04.1998. godine u Rijeci. Osnovnoškolsko obrazovanje završava 2013. godine u Rijeci. Srednjoškolsko obrazovanje je završio 2017. godine u Medicinskoj školi u Rijeci, smjer Zdravstven-laboratorijski tehničar. Iste godine upisuje Medicinski fakultet u Rijeci, te 2021. godine stječe naziv stručni prvostupnik sanitarnog inženjerstva (bacc. sanit. ing.). Iste godine upisuje se na Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci na Diplomski sveučilišni studij Sanitarnog inženjerstva.