

ODREĐIVANJE LAKOHLAPLJIVIH HALOGENIRANIH UGLJIKOVODIKA U VODAMA

Bura, Nikolina

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:184:761570>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Nikolina Bura

ODREĐIVANJE LAKOHLAPLJIVIH HALOGENIRANIH UGLJIKOVODIKA U VODAMA

Diplomski rad

Rijeka, 2024.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Nikolina Bura

ODREĐIVANJE LAKOHLAPLJIVIH HALOGENIRANIH UGLJIKOVODIKA U VODAMA

Diplomski rad

Rijeka, 2024.

Mentor rada: Doc.dr.sc. Igor Dubrović, dipl.sanit.ing.

Diplomski rad ocjenjen je dana _____. na Medicinskom fakultetu

Sveučilišta u Rijeci pred povjerenstvom u sastavu:

1. _____

2. _____

3. _____

Rad sadrži ____ stranicu, ____ slike, ____ tablica, ____ literaturna navoda.

ZAHVALE

Zahvaljujem se puno mentoru Doc.dr.sc. Igoru Dubroviću na svim stručnim savjetima, idejama , ljubaznosti i velikoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Također, zahvaljujem se osoblju Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije na pomoći prilikom prikupljanja podataka.

Najveće hvala mojoj obitelji, koja mi je pružila istinsku podršku i omogućila pohađanje ovog fakulteta.

Ovaj rad posvećujem djedu Ivanu.

SAŽETAK

Voda namijenjena za ljudsku potrošnju mora zadovoljiti propisane, biološke, fizičke i kemijske standarde kvalitete. Zdravstveno ispravna voda se smatra voda koja ne sadrži tvari koje imaju negativan utjecaj na ljudsko zdravlje. Voda je jedan od najvažnijih resursa koji uvelike utječu na cjelokupni svijet. Kvaliteta vode je osnovni čimbenik za zdravlje ljudi. Potrebno je pravilno provoditi dezinfekciju vode kako bi se izbjegla opasnost od štetnih tvari. Jedna od štetnih tvari su i lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici. Pod pojmom lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici podrazumijeva se organski spoj koji lako hlapi i sadrži neki od halogenih elemenata. Predstavljaju opasnost za čovjekovo zdravlje ako prelaze dopuštene zakonske vrijednosti te tada mogu djelovati kancerogeno. Veliki značaj kod sprječavanja kontaminacije vode za ljudsku potrošnju lakohlapljivim halogeniranim ugljikovodicima ima revizijski monitoring koji se redovito provodi. Da bi se odredila prisutnost lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodi koristi se tehnika kromatografije. Sa njom se odjeljuje, identificira te kvantitativno određuje kemijske sastojke. Metoda kojom se određuju lakohlapljivi spojevi je plinska kromatografija. U ovom radu određivali su se lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici u vodama, uzorci vode za ljudsku potrošnju (N=332) tijekom trogodišnjeg razdoblja (2020.-2022.) na području Primorsko-goranske županije. Svi uzorci koji su analizirani sadržavali su nisku koncentraciju lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika koja je manja od granica kvantifikacije te nijedan uzorak nije prelazio maksimalno dopuštene vrijednosti. Određuju se plinskom kromatografijom sa spektrometrom masa (GC – MS) i plinskom kromatografijom s detektorom na bazi zahvata elektrona (GC – ECD).

Ključne riječi: voda za ljudsku potrošnju, dezinfekcija vode, lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici, kromatografija

SUMMARY

Water intended for human consumption must meet prescribed biological, physical and chemical quality standards. Healthy water means water that does not contain substances that have a negative impact on human health. Water is one of the most important resources affecting the entire world. Quality water is a basic factor for human health. It is necessary to carry out water disinfection properly in order to avoid the danger of harmful substances. One of the harmful substances are volatile halogenated hydrocarbons. The term volatile halogenated hydrocarbons mean an organic compound that evaporates easily and contains some of the halogen elements. They represent a danger to human health if they exceed the permitted legal values, and then they can have a carcinogenic effect. Audit monitoring, which is carried out regularly, is of great importance in identifying contamination of water for human consumption with volatile halogenated hydrocarbons. Chromatography technique is used to determine the presence of volatile halogenated hydrocarbons in water. It is used to separate, identify and quantitatively determine chemical ingredients. The method used to determine volatile compounds is gas chromatography. In this work, volatile halogenated hydrocarbons were determined in water, water samples for human consumption (N=332) during a three-year period (2020-2022) in the Primorje-Gorski Kotar County. All samples that were analysed contained a low concentration of volatile halogenated hydrocarbons, which is lower than the limits of quantification, and no sample exceeded the maximum allowed values. They are determined by gas chromatography with a mass spectrometer (GC-MS) and gas chromatography with an electron capture detector (GC-ECD).

Keywords: water for human consumption, water disinfection, volatile halogenated hydrocarbons, chromatography

SADRŽAJ

1.UVOD	1
1.1. Vrste vode u prirodi	1
1.1.1. Atmosferska voda	1
1.1.2. Površinska voda	2
1.1.3.Podzemna voda.....	2
1.2.Voda za ljudsku potrošnju.....	3
1.2.1 Program monitoringa.....	4
1.3.Metode obrade vode	4
1.3.1 Dezinfekcija vode	4
1.3.2. Natrijev hipoklorit	6
1.4. Lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici	6
1.4.1. 1,1,1 Trikloreten	6
1.4.2 Tetraklorugljik	7
1.4.3. Trikloreten.....	8
1.4.4. Tetrakloreten	9
1.5. Lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici u svijetu	10
1.6. Trihalometani.....	10
1.6.1 Nastajanje trihalometana	12
1.6.2. Kloroform	13
1.6.3 Bromdiklormetan.....	14
1.6.4. Dibromklormetan.....	14
1.6.5. Bromoform.....	15
1.7. Zakonska regulativa lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodama	15
1.8. Određivanje lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodi	16
1.8.1 GC-ECD	19
2. CILJ RADA	21
3.MATERIJALI I METODE	22
3.1 Materijali.....	22
3.1.1 Kemikalije.....	22
3.1.2 Pribor i oprema	22
3.2 Metode.....	24

3.2.1 Analiza uzorka	24
3.2.2 Izrada kalibracijskog pravca	26
3.2.3 Izračunavanje rezultata	28
4. REZULTATI	29
4.1. Validacija mjernog postupka	33
4.2. Mjerna nesigurnost rezultata ispitivanja	49
4.3. Međulaboratorijsko ispitivanje (interkalibracija)	55
5. RASPRAVA	57
6. ZAKLJUČAK	59
7. LITERATURA	60
8. ŽIVOTOPIS	63

1.UVOD

Voda je među najvažnijim resursima koji uvelike utječu na cjelokupni život. Kvaliteta vode je osnovni čimbenik za zdravlje ali i neke bolesti ljudi. Svjetska zdravstvena organizacija izvjestila je da oko 1,1 milijarda populacije diljem svijeta konzumira zdravstveno neispravnu vodu a upotrebom zdravstveno neispravne vode u svijetu umre oko 3,1% ljudi zbog nedostatka osnovnih uvjeta za higijenu i sanitaciju.

Voda je nezamjenjiv prirodni resurs, neravnomjerno raspoređen i ograničenih količina. Sve ljudske aktivnosti i oblici života vezuju se za vodu u većoj ili manjoj mjeri te iz toga proizlazi važnost čovjekova odnosa prema vodi.

Voda koja je namijenjena za ljudsku upotrebu mora zadovoljavati propisane, biološke, fizičke i kemijske standarde vezane za kvalitetu na opskrbnome mjestu. Ispravna pitka voda ima različite standarde u svakoj zemlji. Kao opći kriterij za sigurnu pitku vodu je taj da voda neće uzrokovat opasnost za zdravlje dugoročnim konzumiranjem.

Zdravstveno ispravna voda podrazumijeva vodu dobrih senzorskih svojstava (nema mirisa, mutnoće i boje), da nema prisustva kemijskih tvari u koncentraciji koja bi mogla dovesti do štetnog djelovanja na zdravlje te mikrobiološki ispravna voda (nema prisustva uzročnika koji uzrokuju bolesti koje se prenose vodom). (1).

1.1. Vrste vode u prirodi

1.1.1. Atmosferska voda

Atmosferska voda sudjeluje u kruženju vode u prirodi, prelazi iz jednog agregatnog stanja u drugo. U atmosferu najčešće dođe isparavanjem s površina oceana. Proces isparavanja se događa i sa površine rijeka, jezera, tla ali znatno manje nego sa površine oceana.

Vodena para ima utjecaj na podjelu temperature na Zemlji. Glavni je izvor dopunjavanja vodnih resursa pomoću oborina.

Glavni procesi prijenosa vode su kondenzacija i isparavanje praćene apsorpcijom te relaksacijom značajne količine topline. Kada tlak pare dostigne zasićenje, para će kondenzirati, te se formiraju kapljice na kondenzacijskim jezgrama. Kondenzirane kapljice zbog porasta mase spuštaju se na zemlju, a u kojem agregatnom stanju će pasti ovisi o

temperaturi. (1). Tlo više primi vode oborinama nego što izgubi isparavanjem a oceani gube više vode nego što prime oborinama, ali njihov sadržaj vode je uravnotežen zbog toga što voda putem podzemnih i površinskih voda opet otječe u oceane. Takvoj vodi narušena su senzorska svojstva jer ne sadrži otopljene minerale i stoga je bez okusa.

1.1.2. Površinska voda

Površinska voda se povremeno ili stalno pojavljuje na površini kopna kao npr. rijeke, potoci i povremeni vodotoci, močvare, jezera, glečeri i snježni pokrivači (2). Površinsko otjecanje je proces prijenosa vode pod utjecajem gravitacije iz atmosfere u površinsku a mjeri se u definiranom vremenskom razdoblju kao ispuštanje vode te kao sloj otjecajne vode (mm). Ovisno o vrsti tla i stijenama po kojima voda teče ovisit će kakav će biti kemijski sastav površinskih voda. Kemijski, fizikalni i biološki parametri ovih voda pod utjecajem su temperature, oksidacijsko-redukcijskog potencijala, pH vrijednosti te desorpcije ili adsorpcije iz anorganskih ili organskih suspendiranih tvari. Primjerice voda koja teče po vapnenačkim stijenama, koje sadržavaju najmanje 50% kalcijevog karbonata, imati će pH oko 8, a voda koja protječe po granitu koji je pretežno od kvarca, pH će imati oko 6 (1).

1.1.3. Podzemna voda

Sve vode koje su u Zemljinoj kori sadržane u svim stanjima u sedimentu masivno-kristaliziranih stijena i sedimentu slojeva stijena nazivaju se podzemne vode. Klasificirane su u više kategorija koje ovise o vrsti distribucije i infiltracije, geološkoj starosti, litološkom sastavu, te razlikama u kemijskom sastavu i temperaturi te hidrodinamici, Podzemna voda ovisno o pojavnosti u stijenama može biti fizički vezana, slobodna gravitacijska, u čvrstom stanju, kemijski vezana te voda u superkričnom stanju. Slobodna gravitacijska je najzastupljenija od svih navedenih. Ona ispunjava pukotine i pore u stijenama, a teče zavisno o padu tlaka. Nastaje zbog padalina koje su infiltrirane, riječnim protjecanjem te kondenzacijom vodene pare.

Podjela stijena prema propuštanju vode je na vodopropusne(vodonosne) ili vodonepropusne. Vodopropusne su od pjeskovite gline ili ilovače, a vodonepropusne su nepukotinske. Vodonosne stijene dijele se na pukotinske, krške, porozne, porozno-pukotinske (1). Pukotinsku vodu i vodu temeljnicu razlikujemo na temelju načina kojim protječe kroz stijene. Po vodonepropusnim slojevima ide voda temeljnica i giba se malom brzinom od nekoliko metara na dan. Vodonosni sloj od vode temeljnice treba biti na jednom kraju u dodiru sa zemljom te pod određenim kutom nagiba.

Prema kemijskim značajkama ta voda sadrži veliku količinu magnezijevih i kalcijevih soli koje su otopljene, Obično je zbog dugotrajnog doticaja sa tlom zasićena i manganom, željezom, huminskom kiselinom sumporovodikom i amonijakom, zbog toga je obavezno u vodoopskrbi kondicioniranje prije upotrebe.

Za krški tip vodonosnika karakteristična je pukotinska voda, koja po kemijskom sastavu slična površinsku vodu. Ima smanjenu mogućnost pročišćavanja jer ima velika brzina kretanja od nekoliko stotina metara na dan. Nakon obilnijih kiša dolazi do povećanih suspendiranih tvari i sastav pukotinske vode se mijenja (3).

1.2.Voda za ljudsku potrošnju

Voda za ljudsku potrošnju mora zadovoljavati uvjete koji su propisani Pravilnikom o parametrima sukladnosti, monitoringu ,metodama analize te planovima sigurnosti(NN64/23). Kontrolu zdravstvene ispravnosti vode koja je namijenjena za ljudsku potrošnju obavlja Odsjek za vode i otpad Nastavnog zavoda za javno zdravstvo. Redoviti monitoring zdravstvene ispravnosti vode važan je jer je to preventivna mjera zaštite zdravlja. O zdravstvenoj ispravnosti vode ovisi zdravlje ljudi neizravno ili izravno.

U Primorsko-Goranskoj županiji glavni vodni resursi su podzemne vode (oko 91%), vrlo su promjenjive izdašnosti. Površinske vode za vodoopskrbu se koriste svega oko 4%. Javna vodoopskrba održava se preko 9 vodoopskrbnih sustava i sa njima upravljaju komunalna društva. Sirove vode izvorišta za vodoopskrbu ispituju se prema programu nacionalnog monitoring površinskih i podzemnih voda ili po programu Pravilnika, koji propisuje Zakon o vodi za ljudsku potrošnju. Analize se rade na kemijske ,mikrobiološke i indikatorske parametre. Tijekom hidrološke godine provodi se jednom ispitivanje.

1.2.1 Program monitoringa

Plan praćenja (monitoring) zdravstvene ispravnosti vode koja je namijenjena za ljudsku upotrebu obuhvaća parametre skupine A i B. Parametri skupine A su :miris, boja, mutnoća,pH,kloridi,nitrati,elektrovodljivost,oksidativnost,rezidualni klor, ukupni koliformi, Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, enterokoki, Clostridium perfringens, željezo, aluminij, mangan, amonij, arsen, nitriti. Kemijski parametri skupine B su: antimon, akrilamid, benzo a piren, benzen, bor, bromati, krom, kadmij, bakar, cijanidi, olovo, živa, fluoridi, epiklorhidrin, 1,2 dikloreten, nikal, nitriti, nitrati, policiklički aromatski ugljikovodici, pesticidi, tetrakloreten i trikloreten, trihalometani ukupni, selen, klorat, klorit. Ovaj program monitoring vode za ljudsku potrošnju obuhvaća samo prerađenu vodu na mjestu potrošnje.

1.3. Metode obrade vode

Voda za ljudsku potrošnju ako nije mikrobiološki ispravna, može izazvati različite infektivne bolesti. Moguće su epidemije uzrokovane vodom u kojoj je izostala obrada ili je nepravilno provedena obrada sirove vode. Obradom vode uklanjaju se uzročnici zaraznih bolesti. Proces pročišćavanja bira se ovisno o kemijsko-fizikalnom sastavu vode. Najčešće obrada vode uključuje: flokulaciju i koagulaciju, filtriranje, uklanjanje mangana i željeza, dezinfekciju, uklanjanje organskih tvari.

1.3.1 Dezinfekcija vode

1900. godine započela je široka primjena dezinfekcije vode za piće radi sprječavanja širenja bolesti i povećanja kvalitete vode. Dezinfekcijom vode se uklanjanja mikroorganizme iz vode i to spada u zadnji dio kod provođenja kondicioniranja vode, te je najučinkovitiji postupak kod sprečavanja hidričnih infekcija. Ona se uvijek provodi u obradi pitke vode. Izuzetno je važna kod uklanjanja te u reduciranju broja mikroorganizama (virusa, bakterija, parazita i praživotinja) u podzemnoj i površinskoj vodi. U svrhu reduciranja populacije mikroorganizama u vodi, provodi se niz odgovarajućih mjere na izvorištu vode, u

spremnici u kojima je voda te u trenutku transporta do potrošača. Voda namijenjena za piće, u slučaju da nije ispravna (mikrobiološki), može izazivati različite infektivne bolesti. Katkada su moguće i epidemije koje su nastale vodom zbog neprovedene obrade ili nepravilno provedene obrade sirove vode. Razne bolesti mogu se prenositi vodom: kolera, paratifus, trbušni tifus, dizenterija, infektivni hepatitis i sl. Obradom vode se postiže željeno uklanjanje uzročnika.

Voda treba određeni proces pripreme (pročišćavanja) ovisno o kemijsko fizikalnom sastavu. Procesi koji su najčešće uključeni u obradu vode za ljudsku potrošnju su: koagulacija i flokulacija, uklanjanje željeza i mangana, filtracija, uklanjanje organskih tvari te dezinfekcija. Jedan od neizostavnih procesa je dezinfekcija vode. Koja može biti kombinirana sa ostalim procesima.

Dezinfekcija vode obavlja se kao opća mjera radi sprečavanja širenja bolesti koje se šire putem vode. To je zadnja faza pripreme vode kojoj je svrha eliminacija tj. smanjivanja broja mikroorganizama. Većinom se koriste klorini preparati npr. klor dioksid, natrijev hipoklorit, može se koristiti i ozon.

Klor i njegovi derivati su najčešća sredstva koja se koriste kod dezinfekcije vode, kad je dezinfekcija malih količina vode kao za domaćinstva ili dezinfekcija velikih količina vode kao primjerice u vodovodnom sustavu. Kada se klor doda u vodu dio klora će se potrošiti na oksidaciju organskih tvari, obuhvaćajući i mikroorganizme, a ostatak na oksidaciju anorganskih tvari npr. mangana i željeza u vodi. Količina klora iskazana u miligramima po litri (mg/L) definira se kao potreba za klorom. Tu količinu klora je potrebno dodati u vodu da dođe do pojave rezidualnog klora. Rezidualni klor također se izražava u miligramima po litri, to je ona količina klora koja ostaje u vodi kao višak poslije provedene dezinfekcije. Rezidualni klor štiti od naknadne kontaminacije, i dokaz je uspješno obavljene dezinfekcije vode. Zakonom je propisana dozvoljena koncentracija rezidualnog klora u vodi te iznosi najviše 0,5 mg/L.

1.3.2. Natrijev hipoklorit

Natrijev hipoklorit (NaOCl) je spoj koji se koristi kao dezinficijens sastoji od natrijevih soli hipoklorne kiseline te sadrži klor. Biste svijetložute boje je u tekućem stanju i ima intenzivan miris klora. Čuva se na tamnom, suhom, hladom mjestu i izuzetno je korozivan. Potrebna količina natrijevog hipoklorita za pročišćavanje vode je mala, negdje od 0,2 - 2 mg NaOCl/L vode. Stvoriti će hipokloritni ion, te natrijevi ioni. NaOCl će povećati pH vode zbog stvaranja hipokloritnih iona. Potrebno je pH vode smanjiti da se dobije hipoklorna kiselina, koja je učinkovita za dezinfekciju(4).

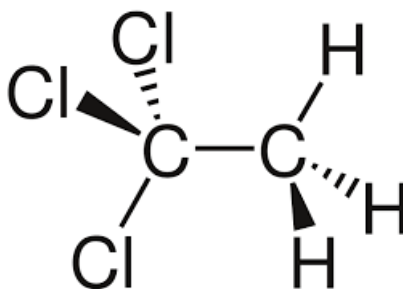
1.4. Lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici

Hlapljivi organski spojevi (LHHU) smjesa su ugljikovodika. To su spojevi koji kod standardnih uvjeta imaju visoki tlak para što je rezultat niske točke vrelišta, radi toga vrlo su podložni isparavanju ili sublimaciji. Pod hlapljivim organskim spojevima podrazumijeva se svaki organski spoj čija temperatura vrelišta se nalazi u intervalu od 50°C – 80°C do 240°C – 260°C sa zasićenim tlakom para većim od 100 kPa već pri temperaturi od 25°C. Karakteristični primjeri VOC-a s kojima se susrećemo u praksi su halogenirani ugljikovodici koji sadrže neki od halogenih elemenata. U tu skupinu spadaju : 1,1,1 trikloreten, tetraklorugljik, trikloreten, tetrakloreten. Emisija hlapljivih spojeva može biti iz otpadnih materijala podrijetlom iz pročišćavanja voda i sustava isparavanja, ljepila i boje, sredstva za čišćenje, otapala, proizvodnja lijekova. (9).

1.4.1. 1,1,1 Trikloreten

Organski je spoj kemijske formule CH_2Cl_2 . Bezbojna je tekućina slatkastog mirisa, nekada se industrijski proizvodio u većim količinama jer se koristio kao otapalo. Industrijski se najčešće proizvodi iz vinil klorida u dva koraka. Vinil klorid u prvom koraku reagira s klorovodikom pri 20-50 °C i nastane 1,1-dikloroetan, zatim se pretvara u 1,1,1-trikloroetan u reakciji s klorom pod ultraljubičastim zračenjem. Izvrsno je otapalo za razne organske spojeve te jedan od manje toksičnih kloriranih ugljikovodika. Smatra se nepolarnim, ali zbog dobre polarizabilnosti atoma klora, superiorno otapalo je za organske spojeve koji nisu dobro topivi u ugljikovodicima. U prošlosti se koristio za čišćenje metalnih dijelova kože, te

otapalo za boje, ljepila. Jedan je od hlapljivih organoklorida koji je bio isproban kao zamjena kloroformu u anesteziji. U osamdesetim godinama je ustanovljeno da je siguran i dobar da zamjeni kloroform, ali je proizvodnja bila teška i skupa. U prošlosti je predložen kao anestetik ali su drugi izomeri pokazali jače djelovanje. Premda nije jako toksičan kao brojni slični spojevi. Kada se proguta ili udiše djeluje kao depresor središnjeg živčanog sustava te može izazvati učinke slične kao kod trovanja etanolom, uključujući zbuñenost, vrtoglavicu i u dovoljno visokim koncentracijama čak nesvijest i smrt (10).

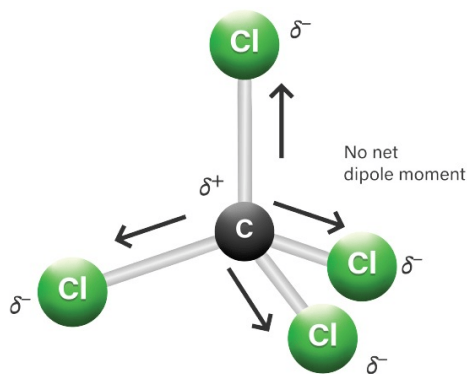


Slika 1. Struktura 1,1,1-trikloretana

Izvor: <https://en.org/wiki/File:1,1,1-Trichlorethan.svg>

1.4.2 Tetraklorugljik

Kemijska formula tetraklorugljika je CCl_4 . Bistra i nezapaljiva tekućina kojoj je talište pri -23°C , a vrelište pri $76,5^\circ\text{C}$. Bezbojna i hlapljiva tekućina ima miris po kloroformu. Izaziva osjećaj pečenja na jeziku. Upotrebljavao se u medicini kao antihelmintik, inače upotreba mu je u industriji (sredstvo za odmašćivanje, otapalo) te kao sredstvo za čišćenje. Izuzetno je toksičan. Oštećuje parenhimne organe (bubreg, jetra), uzrokuje nesvjesticu, pospanost glavobolju, mučninu, konfuzije, povraćanje, bol u trbuhu. Otrovanoj osobi potreban je svjež zrak po potrebi i kisik te umjetno disanje, pranje kože. Potrebno ispiranje želuca i primjena laksativa (npr. natrijev sulfat). Intravenski se dobiva tekućina, a po potrebi i hemodijaliza.(12).

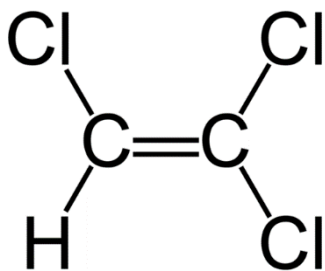


Slika 2. Struktura tetraklorugljika

Izvor: <https://roboguru.ruangguru.com/forum/mengapa-moment-dipol-ccl4>

1.4.3. Trikloreten

Trikloreten (C_2HCl_3) je bezbojna, nezapaljiva tekućina (kapljevina) intenzivnog mirisa i slatkastog okusa po kloroformu. Gustoću ima 1.46 g/cm^3 i ne topiv je u vodi. Otapa se alkoholu, benzinu, dietil-eteru, benzenu. Veoma je stabilan i nekoroziivan te dosta toksičan. Vrelište ima na $87.2 \text{ }^\circ\text{C}$, a talište je na $-73.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Može se naći u podzemnim izvorima vode i u mnogim površinskim vodama radi odlaganja kemikalija. Jedan od najviše upotrebljavanih spojeva kao sredstvo za kemijsko čišćenje, ekstrakciju i odmaščivanje. Najveća primjena je bila u metalnoj (obrada metala) te tekstilnoj industriji (kod kemijskog čišćenje tkanina). Udisanje manje količine trikloretena može izazivati glavobolju, vrtoglavicu, iritaciju pluća, oslabljenu koordinaciju. Dugoročno udisanje oštećuje živčani sustava, bubrege i jetru. Ako se udiše veće količine dovede do nesvjestice, onemogućí rad srca te uzrokuje smrt. Ako se unese u organizam kao tekućina u velikim količinama, dolazi do oštećenja jetre, mučnine, nesvjestice, poremećaja rada srca ili smrti. Unošenje malih količina kroz duži period ima negativno djelovanje na bubrege, jetru te imunološki sustav, te može biti poguban kod trudnica za razvijanje djeteta(12).



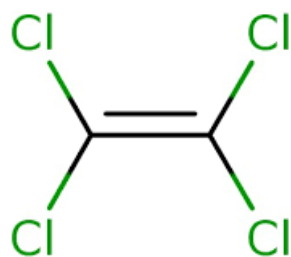
Slika 3. Struktura trikloretena

Izvor: <https://www.fororenadeomraden.se.php/aemnen/klorerade-alifater>

1.4.4. Tetrakloreten

Kemijska formula je C_2Cl_4 , bezbojna nezapaljiva tekućina gustoće $1,62 \text{ g/cm}^3$ te vrelišta $120,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Veoma djelotvorno otapalo za masnoće, ima i moć omekšivanja te otapanja poliolefinske plastike. Može služiti kao otapalo za kemijsko čišćenje, otapalo za ulja, masti, i voskove, za odmašćivanje djelova od metal i kao sredstvo za ekstrakciju. Tetrakloreten je kancerogen, a radi velike upotrebe spada u jedan od glavnih zagađivača voda, zbog toga rad s njim te zbrinjavanje otpadnih količina provodi se posebnim mjerama zaštite i opreza.

U prirodu mogu dospjeti na više načina. U atmosferu dopijaju isparavanjem, dok u vodu mogu doći iz atmosfere putem padanja kiše a najčešće pomoću industrijske otpadne vode putem propusne kanalizacijske mreže ili direktnim istjecanjem otpadne vode u vodotoke. Uslijed svojih svojstava dugačke pokretljivosti i stabilnosti kroz tlo mogu doprijeti u duboke dijelove podzemne vode, koje služe i kao izvor vode za ljudsku potrošnju i piće. Ako klorirana otapala dođu u prirodu, postaju opasna prijetnja za zdravlje ljudi radi kemijske stabilnosti i svoje toksičnosti. Bolesti jetre i urinarnog trakta koje mogu nastati uslijed korištenja vode onečišćene lakohlapljivim halogeniranim ugljikovodicima. Međunarodna agencija koja se bavi istraživanjem raka (IARC) kategorizira nabrojene spojeve u skupinu 2B što označava da su mogući karcinogeni i skupinu 3, što podrazumijeva da zasad ima premalo potvrda o karcinogenosti(12).



Slika 4. Struktura tetrakloretena

Izvor: <https://echa.europa.eu/hr/brief-profile/-/briefprofile/100.004.388>

1.5. Lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici u svijetu

U zemljama koje su industrijski razvijene vrlo je česta onečišćenost rijeka, podzemnih voda, zdenaca i izvora lakohlapljivim halogeniranim ugljikovodicima, a zbog toga što ih sadrže vode u prirodi, dosta često se pojavljuju i u vodi za piće. Neke od europskih zemalja u kojima je to slučaj su : Velika Britanija, Italija, Mađarska, Slovačka, a izrazita onečišćenja su evidentirana u Americi i Švicarskoj. Zbog toga se u industrijski razvijenijim državama lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici kontroliraju i u vodama javnog vodoopskrbnog sustava, podzemnim, površinskim i otpadnim vodama iz industrije (13).

1.6. Trihalometani

(THM) trihalometani su halogenirani ugljikovodici i spadaju u skupinu lako hlapljivih organskih spojeva. Imaju visok tlak para pri sobnoj temperaturi zbog niske točke vrelišta, pri čemu vrlo lako dolazi do njihove sublimacije ili isparavanja. Hlapljivi halogenirani ugljikovodici pronađeni su u otpadnoj vodi, prirodnoj vodi i u vodi za piće te kao onečišćivači iz drugih tvari koje se upotrebljavaju u proizvodnim procesima ili kao slučajni rezultat procesa dezinfekcije. U sirovoj vodi se prisutnost trihalometana ne očekuje, jedino u

blizini izvora onečišćenja. Očekuju se u vodi koja je klorirana. Nastaju kao nusprodukti dezinfekcije te se formiraju tijekom procesa kloriranja vode, kad klor reagira s organskim tvarima koje se pojavljuju u vodi. Te organske tvari su prekursori trihalometana iz kojih nastaju trihalometani. Prekursori dolaze u sirovu vodu iz više izvora: kao neka prirodna onečišćenja obično u obliku huminskih tvari, mogu doći iz industrijskih otpadnih voda. Huminske tvari su makromolekule koje su negativno nabijene a u sastavu sadrže huminske kiseline, fulvinske i himetomelanske kiseline. Huminska kiselina potječe od organskih materijala koji su prirodno u tlu, a karakteristika je topljivost u lužinama te netopljivost u kiselinama. Ako je u vodi prisutna glavna huminska tvar, posjeduje cikličku strukturu i sklona je prirodnoj kiselosti. Struktura i formiranje ovise o puno biosintetskih, enzimskih i biodegradacijskih reakcija (4). Koliko će nastati trihalometana ovisno je o količini samog prekursora, upotrijebljenoj količini klora kod dezinfekcije te trajanju kontakta klora i vode. Reakcija teče kontinuirano dok god se klor ili prekursor ne potroši a količina trihalometana se povećava. Prekursori trihalometana s klorom reagiraju u trenutku dodavanja klora u procesu dezinfekcije, ali i obostrano reagiraju s rezidualnim klorom te je zbog toga rezidualnog klora količina trihalometana viša na mjestu gdje se voda troši nego na samom mjestu gdje se priprema. Tijekom nastajanja trihalometana halogeni atomi zamjenjuju 3 atoma vodika molekule metana (CH₄). Opća formula trihalometana je CHX₃, gdje je X neki od halogenih elemenata. Halogeni elementi pripadaju 17. skupini periodnog sustava, tu spadaju jod (I), brom(Br),klor(Cl),fluor(F). Reaktivni su jako te imaju izražena oksidacijska svojstva. Kada se govori o pojmu trihalometani koristi se za spojeve koji imaju klor ili brom, zbog toga što su oni najčešće detektirani u vodi koja je klorirana (5).

Tablica 1. Spojevi koji spadaju u trihalometane

Kemijska formula	IUPAC naziv	Drugi naziv
CHBrCl ₂	Bromdiklormetan	BDCM
CHCl ₃	Triklormetan	Kloroform
CHCClBr ₂	Dibromklormetan	DBCM
CHBr ₃	Tribrommetan	Bromoform

Najčešći spoj je kloroform zato što se ostala 3 navedena spoja s bromom formiraju jedino uz povećanu količinu bromida, koje generalno u slatkovodnim prirodnim vodama nema u velikoj mjeri. Bromirani THM nastaju uz prisustvo bromida, a koncentracija kloroforma se proporcionalno smanjuje. Bromirani trihalometani nastaju kad hipokloritna kiselina (HOCl) oksidira bromidni ion koji se nalazi u vodi, te tako nastaje hipobromna kiselina (HOBr) i ona nakon toga reagira s organskim tvarima i tako formira bromirane THM (6).

1.6.1 Nastajanje trihalometana

Tijekom kloriranja vode klor može s organskim tvarima reagirati tvoreći niz nusprodukata dezinfekcije među kojima i trihalometane. Trihalometani su ugljikovodici koji su lakohlapljivi, negativno djeluju na centralni živčani sustav, bubrege i jetru.

Tijekom provedbe kloriranja vode klor može s organskim tvarima reagirati s nazočnim organskim tvarima u vodi, pritom se stvara niz nusprodukata dezinfekcije kao što su trihalometani, klorirani fenoli, haloctena kiselina, haloketoni i haloacetonitrili. Prirodne organske tvari složena su smjesa organskih spojeva sa različitim molekulskim sastavom i veličinom, a pojavljuju se u podzemnim i površinskim vodama uslijed prirodnih procesa u okolišu. Koncentracija same organske tvari u vodi razlikuje se prostorno, ovisi o geofizičkim svojstvima sliva, te o klimatskim uvjetima npr. oborinama i temperaturi.

Tip nusprodukata i koncentracija dezinfekcije ovisi o više faktora, kao što su: koncentracija prirodne organske tvari i vrsta, koncentracija bromidnih iona, koncentracija klora, kemijski oblik, pH i temperatura vode.

Četiri trihalometana koji čine 14 % od ukupnih organskih halogena u vodama za piće su triklormetan (kloroform) CHCl_3 , dibromklormetan CHBr_2Cl , bromdiklormetan CHBrCl_2 i bromoform CHBr_3 .

Provedena su brojna istraživanja učinaka trihalometana na zdravlje ljudi te su svrstani u skupinu mutagenih i kancerogenih spojeva, a unos putem hrane i pića, udisajem ili transdermalno može dovesti do brojnih problema sa zdravljem.

S obzirom da bromirani i klorirani trihalometani imaju toksična i potencijalno kancerogena djelovanja, zakonski su propisane maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) u vodi za ljudsku potrošnju i nužnost određivanja uslijed ocjene zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju. MDK je propisan u pravilniku o parametrima sukladnosti metodama, analizama i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/23). U Republici Hrvatskoj i u pojedinim drugim državama članicama EU-a, propisana maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za ukupne trihalometane je 100 µg/L, u skladu sa odrednicama Svjetske zdravstvene organizacije (SZO).

Naziv trihalometani upotrebljava se za spojeve koji sadrže klor ili brom, te su oni u kloriranoj vodi najčešće detektirani. Najčešći spojevi koji spadaju u ovu grupu su: kloroform, bromoform, bromdiklormetan te dibromklormetan.

1.6.2. Kloroform

Kloroform još se naziva triklormetan, formule je CHCl_3 , bezbojna je i hlapljiva negoriva tekućina koja ima karakterističan miris te slatkast okus. Vrelište mu je pri 61,2 °C te ima gustoću 1,49 g/cm³. Pod utjecajem zraka i svjetlosti raspada se stvarajući fozgen. Kloroform se koristi kao otapalo za organske tvari, a u prošlosti se koristio i u proizvodnji freona. U medicini je korišten kao anestetik, no kako se utvrdilo njegovo štetno djelovanje na jetru i srce prestala je njegova upotreba. Populacija je izložena kloroformu jednako iz 3 izvora, vode, hrane i zraka u zatvorenom prostoru. U tijelu, kloroform se može distribuirati po cijelom organizmu, a najviše se koncentracije nađe u masnom tkivu, jetri, bubrezima, plućima krvi i živčanom sustavu. Oralno unesen kloroform se većinski metabolizira u jetri. Biotransformaciju vrši enzim citokrom P-450 te nastane spoj triklormetanol. Fozgen nastaje gubitkom kloridne kiseline iz triklormetanola, to je reaktivni intermedijer koji ima sklonost vezivanja na proteine u tkivu a to je povezano s oštećenjem stanica i smrti.

Sljedeći produkt koji je štetan je diklormetilni radikal a nastaje razgradnjom kloroforma. On ima tendenciju vezanja na lipide u tkivu. Kloroform uzrokuje slične simptome štetnosti i kod ljudi i životinja. Bubrezi i jetra su ciljni organi toksičnog djelovanja kloroforma. Kod

oštećenja organa glavni je reaktivni intermedijer fosgen. Najveći toksični učinak kloroforma je hepatotoksični, pogotovo na centrolobularni dio jetre. Kloroform je povezan sa nastankom renalne tubularne nekroze i zatajenjem bubrega kod ljudi(5).

1.6.3 Bromdiklormetan

Bromdiklormetan spada u trihalometane, formula spoja je CHBrCl_2 . Bromdiklormetan ranije se koristio kao otapalo za masti i voskove a radi svoje velike gustoće za odvajanje minerala. Danas se koristi kao reagens i u sintezi organskih kemikalija. Korišten je kao sastojak u aparatima koji se koriste pri gašenju požara. Većina bromdiklormetana koji su prisutni u prirodi su nusprodukt kloriranja vode za piće. Kao i kloroform prođe kroz reduktivni i oksidativni metabolizam posredovan sa P450 i proizvodi diklorometil radikal i fosgen. U laboratorijskim studijama koje su rađene na životinjama pokazao je da ima dobru apsorpciju oralnim putem. Nakon kraće izloženosti ustanovljene su patološke izmjene u bubrezima, jetri, nadbubrežnim žlijezdama, mozgu i plućima. Veća pojava sternebralnih anomalija kod fetusa štakora primijećena je u dozi koja djeluje otrovno na majku ,to se može pripisivati fetalnoj toksičnosti. Epidemiološke studije koje su rađene pokazuju međusobnu povezanost između korištenja klorirane vode za ljudsku potrošnju i većeg rizika od raka; no nije moguće pripisati povećan rizik nekom od spojeva jer su u dezinficiranoj vodi prisutni različiti trihalometani. Postoji puno dokaza o njegovoj karcinogenosti na pokusnim životinjama te malo dokaza o kancerogenosti kod ljudi. In vitro genotoksični testovi koji su rađeni pomoću stanica miša, štakora i čovjeka također utvrđuju da može iskazati genotoksične učinke(5,7).

1.6.4. Dibromklormetan

Dibromklormetan je bezbojan do žut i nezapaljiv spoj formule CHBr_2Cl . Ima slatki miris. male količine dibromklormetana proizvode oceanske alge. Dibromklormetan je u prošlosti korišten pri izradi drugih kemikalija poput tekućine za gašenje vatre, tekućine u hladnjaku, potisne tvari za raspršivače te pesticide. Danas se proizvede u malim količinama a koristi se kao laboratorijski reagens. Apsorbira se kroz gastrointestinalni trakt može i kroz kožu te respiratorni trakt. Poslije apsorpcije raspodjeljuje se po čitavom tijelu. Ciljni organ

toksičnosti je jetra gdje dolazi do masne promjene a može i do nekroze. Uzrokuje oštećenje bubrega kod miševa. Neke studije koje su rađene sugeriraju povezanost između potrošnje klorirane vode za piće koja sadrži nusprodukte dezinfekcije i učestalost raka rektuma, mjehura i debelog crijeva(5,7).

1.6.5. Bromoform

Organski je spoj kemijske formule CHBr_3 . Na sobnoj temperaturi je bezbojna tekućina, s visokim indeksom loma, te vrlo velike gustoće. Ima slatki miris koji je sličan mirisu kloroforma. To je bromirano organsko otapalo. Služi kao otapalo mastima, voskovima i uljima. Apsorpcija u tijelo odigrava se kroz: udisanje, gutanje, apsorpciju putem kože, kontakt s očima. Nakuplja se u tkivima i krvi s visokim udjelom lipida. Djelovanje mu je nadražujuće na koži, očima, sluznici nosa te dišnih putova. Također ciljni organ je jetra. Na središnjem živčanom sustavu uzrokuje depresiju. Dolazi do pospanosti i narkoze. Kod ljudi se smatra uzročnikom karcinoma, a na životinjama to djelovanje je potvrđeno i dokazano (8).

1.7. Zakonska regulativa lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodama

Voda za ljudsku potrošnju osim što ne smije sadržavati miris, okus i boju, mora odgovarati zahtjevima za zdravstvenu ispravnost, tj. ne smije sadržavati parazite, mikroorganizme, i njihove razvojne oblike u količini koja predstavlja opasnost ljudskom zdravlju. Također ne smije sadržavati tvari koje u koncentraciji skupa sa drugim tvarima čine opasnost za ljudsko zdravlje. Određeni pokazatelji ne smiju preći maksimalne vrijednosti, tzv. maksimalno dopuštene koncentracije (MDK).

Voda za ljudsku potrošnju je regulirana Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju(NN 30/23), Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 64/23) i Pravilnikom o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama(NN 52/22).

Praćenje kakvoće podzemnih, površinskih i priobalnih voda prema zakonu o vodama u nadležnosti je Hrvatskih voda. Kemijski i ekološki pokazatelji obuhvaćeni su kod praćenja površinskih voda a kod podzemnih vode prate se količinski i kemijski pokazatelji. Kod

nas se lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici analiziraju u dezinficiranoj vodi a ne u sirovoj. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitoring voda namijenjenih za ljudsku potrošnju (NN 64/23) propisuje parametre zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju (kemijske i mikrobiološke),indikatorske parametre, parametre operativnog praćenja. Također vrijednosti pojedinih parametra sukladnosti tj. MDK maksimalno dopuštene koncentracije, vrste analize uzoraka, metode uzorkovanja, metode laboratorijskih ispitivanja. Tim Pravilnikom u hrvatsko zakonodavstvo preuzeti su akti Europske unije : Direktiva (EU) 2020/2184 o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju. MDK vrijednost koja je propisana zakonom (NN 64/23) za trikloreten i tetrakloreten iznosi 10 µg/L tj. Zbroj koncentracija ovih dviju parametara. Za ukupne trihalometane MDK iznosi 100 µg/L. Kada je moguće treba ostvariti nižu vrijednost parametra tako da se ne narušava dezinfekcija.

Za trihalometane to je zbroj koncentracija sljedećih spojeva: bromoforma, kloroforma, bromdiklormetana i dibromklormetana. Ne određuju se kod vode s vodocrpilišta.

Metode analize za lakohlapljive halogenirane ugljikovodike provode se prema normi HRN EN ISO 10301:2002 koja ima dva dijela : prvi dio liquid –liquid ekstrakcija te drugi headspace- tlak para nad kapljevnom (15).

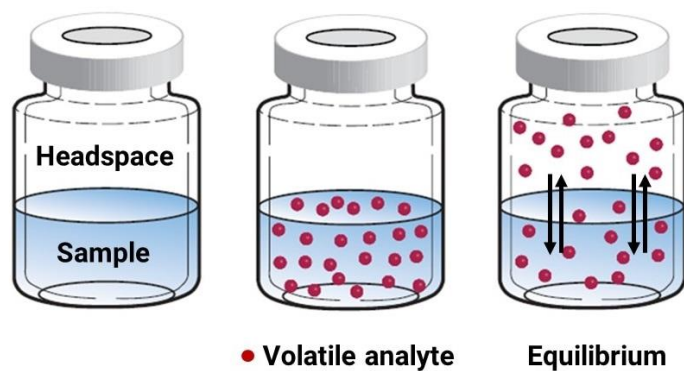
1.8. Određivanje lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodi

Lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici određuju se plinskom kromatografijom sa detektorima ECD ili MS. Mogu se odrediti ekstrakcijom tekuće-tekuće sa otapalom te određivanjem tlaka pare nad kapljevnom („head space“ tehnikom) bez primjene ekstrakcije na GC-ECD ili GC-MS. Ekstrakcija tekuće-tekuće zahtijeva dodavanje organskih otapala u uzorak vode kako bi se lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici izdvojili iz vode. Uzorak se potom miješa, a spojevi se odvoje na temelju njihove različite topljivosti u tekućini.

Metoda određivanja tlaka para nad kapljevnom bez primjene ekstrakcije temelji se na isparavanju komponenata koje su hlapljive iz tekuće u plinsku fazu. U određenom momentu uspostavlja se ravnoteža između koncentracije tekućine i koncentracije para.

Za „head space“ tehniku karakteristično je da se uzorak uzima iz začepljenih vialki iz plinovite faze nakon što je uspostavljena ravnoteža tekućina – plin na povišenoj temperaturi. Analiza tehnikom „head space“ zahtijeva da spojevi koji se analiziraju imaju visoku hlapljivost kao lakohlapljivi halogenirani spojevi (28). Regulirano N.N. 64/23 Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju; Pravilnik o

parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju (NN 88/23).



Slika 5. Ravnoteža tekućina-plin u vialki
Izvor: Agilent- Headspace samplin fundamentals

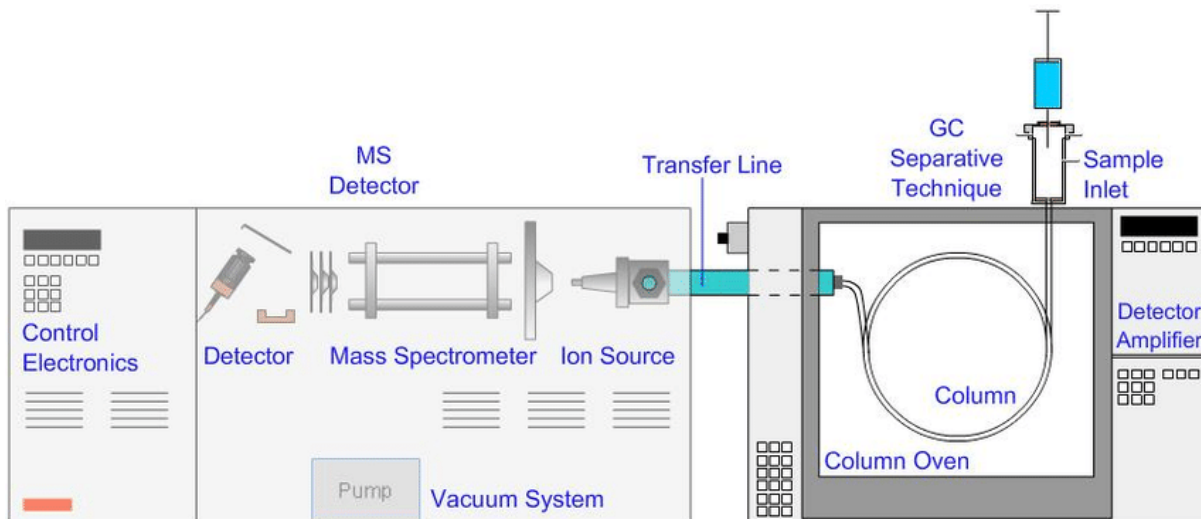


Slika 6. Headspace vialka 10 ml

Izvor: precisionlabware-autosampler-vials

Detekcija i kvantifikacija lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodi određuje se analitičkim metodama plinske kromatografije sa spektrometrom masa(GS/MS) i), plinskom

kromatografija koja koristi detektor zahvata elektrona (GC – ECD). Plinska kromatografija sa masenom spektrometrijom (GC-MS) je analitička metoda za provođenje analize lakohlapljivih spojeva. Analiti se razdvajaju plinskom kromatografijom i dolaze do masenog spektrometar gdje dolazi do ionizacija i nastanka molekulskih iona, a u analizatoru se razdvajaju na temelju odnosa mase i naboja. Ionizaciju u GC-MS sustavu se postiže udarom elektrona (EI) te pozitivnom kemijskom ionizacijom (PCI) ili negativnom (NCI). Koriste se različiti analizatori mase poput magnetskih sektora, ionske zamke (IT) kvadropola (Q) i analizatori na bazi vremena leta(TOF)(16,17). Plinska kromatografija sa masenom spektrometrijom (GC – MS) je metoda za kvantitativnu i kvalitativnu analizu. Plinskom kromatografijom se sastojci kvantificiraju i odjeljuju, a spektrometrijom masa omogućuje se analiza pojedinih sastojaka za kvalitativnu analizu (18). Komponente iz smjese odjeljuje plinski kromatograf. Sadrži injektor, kromatografsku kolonu i detektor. Plinska kromatografija sadrži dvije faze. Mobilnu fazu čini plin (helij najčešće, a može i vodik, dušik), a druga faza je stacionarna faza koja može biti čvrsta faza (silika gel ili polidimetilsiloksan) ili tekuća (esteri, tekući ugljikovodici, viši alkoholi) (19). Plinska kromatografija koristi se za analizu tvari koje su lako hlapljive ili plinovite tvari, a isparavaju na koloni temperature do 400 °C, ali ne dođe do razgradnje. Odijeljene komponente stižu do detektora u različitim vremenima koje se naziva retencijsko vrijeme. Tvari se razdvoje na osnovu gibanja različitom brzinom nošenih mobilnom fazom te imaju različiti afinitet prema stacionarnoj fazi (20). Odvojene komponente dolaze do masenog spektrometra i tu se tvar ionizira, zatim nastanu nabijeni fragmenti, tj. molekulski ioni koji ulaze u prostor magnetskog analizatora i tu se komponente razdvoje na osnovu mase i naboja (21). Detektiraju se pojedine komponente te se analiziraju ioni. Kromatogram se sastoji od apscise na kojoj je retencijsko vrijeme, (vrijeme prolaska analita kroz kolonu) i ordinatne na kojoj je vršak signala (pik). Pikovi komponenata se iskazuju omjerom mase i naboja. Količina određenog spoja proporcionalna je visini pika. Prednosti GC-MS tehnike su: selektivnost, pouzdanost, visoka osjetljivost, mala količina i preciznost a nedostaci su skup te dugotrajan postupak pripreme uzoraka(22).

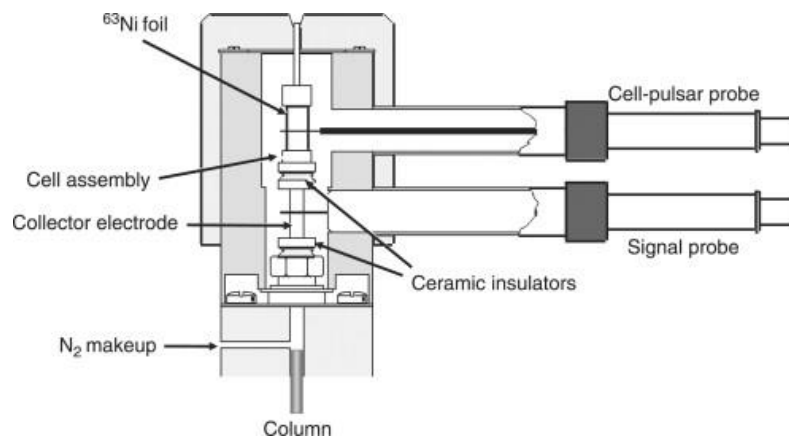


Slika 7. Prikaz sheme GC-MS

Izvor: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-typical-bench-top-GC-MS-system-Chromacademy-2016_fig2_309392632

1.8.1 GC-ECD

Uz tehniku plinske kromatografije sa spektrometrijom masa, koristi se i analitička metoda plinske kromatografije (GC) sa dužim kapilarnim kolonama sa osjetljivim i selektivnim detektorom, kao što je (ECD) elektronički detektor na bazi hvatanja. ECD detektor je selektivni detektor koji se koristi za spojeve koji su elektronegativni, naročito halogene. Relativna vremena retencije se koriste za identifikaciju kromatografskih pikova (23,24). GC – ECD sadrži plinski kromatograf i detektora na bazi zahvata elektrona. Kroz ECD detektor protječe plin nosač. Najčešći plin nosač je dušik, a rjeđe se koristi argon. Plin se podvrgava ionizaciji. Radioizotop nikel (Ni^{63}) najčešće se koristi za ionizaciju. Kako bi se uspostavio standardni protok struje kroz detektor mora proći plin nosioc. Plin nosioc nosi uzorak i tako se smanjuje strujni protok i to smanjenje protoka se bilježi kao signal(25).



Slika 8. ECD detektor

Izvor: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/electron-capture>

2. CILJ RADA

Cilj ovog rada je bio odrediti koncentracije određenih lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u uzorcima vode koja se primjenjuje za ljudsku potrošnju. Uzorci su analizirani na Zdravstveno-ekološkom odjelu koji se nalazi na Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije (NZZJZ PGŽ). U radu su obrađeni podaci od određivanja lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u uzorcima vode u razdoblju od 2020. – 2022.

3.MATERIJALI I METODE

3.1 Materijali

3.1.1 Kemikalije

- -Metanol, LiChrosolv
 - Potvrđeni referentni materijal: standardna otopina LHHU-a, koncentracije 100 µg/mL svaki u metanolu
 - Destilirana voda trećeg stupnja

3.1.2 Pribor i oprema

- -Staklene bočice s nepropusnim metalnim čepom i PTFE septumom od 20 mL (vialke)
 - Kliješta za otvaranje vialki Kliješta za nepropusno (hermetičko) zatvaranje vialki
 - -Kliješta za nepropusno (hermetičko) zatvaranje vialki
- Pipete, 10 mL, 1mL
- Odmjerne tikvice, 10 mL
- Injekcijske igle: 10µL
- GC-MS Thermo Trace 1300 GC – MS spektrometar masa ISQ LT
- GC-ECD Thermo Trace 1300 GC s ECD detektorom



Slika 9. GC-ECD Thermo Trace 1300 GC s ECD detektorom

Izvor: osobna arhiva



Slika 10. GC-MS Thermo Trace 1300 GC – MS spektrometar masa ISQ LT

Izvor: osobna arhiva

3.2 Metode

Svi uzorci vode analizirani su u Nastavnog Zavoda za javno zdravstvo Primorsko goranske županije u Rijeci u akreditiranom laboratoriju. Metoda se bazira na "head-space" tehnici koja omogućava unošenje plinovitog uzorka u plinski kromatograf koji ima ECD ili MS detektor. Uzorak se uzme iz plinovite faze začepljenih vialki poslije uspostavljene ravnoteže plin-tekućina na povišenoj temperaturi. Prethodno pripremanje uzorka nije potrebno.

3.2.1 Analiza uzorka

Priprema otopina

U pripremi otopina prvi korak je da se standard LHHU-a razrjeđuje na 10 µg/mL: odmjernu tikvicu od 10 mL napuni se do 2/3 metanolom potom se pipetom veličine 1 ml doda 1 mL standarda konc. 100 µg/mL te nadopuni do oznake metanolom.

Drugi korak je da se standard LHHU-a koncentracije 10 µg/mL razrjeđuje na 1 µg/mL: odmjernu tikvicu od 10 mL napuni se 2/3 metanolom zatim se pipetom od jedan ml doda također 1 mL standarda LHHU-a koji ima konc. 10 µg/mL te nadopuni do oznake metanolom.

Razrjeđenja koja su dobivena su stock standardi. Na tikvice se stavlja naljepnica s nazivom standarda, datumom pripreme, koncentracijom i potpisom analitičara. Tako napravljene otopine moraju se čuvati u hladnjaku sa zamrzivačem.

Radne standardne otopine pripremaju se tako da se u vialke pipetom od 10 ml pipetira 10 mL destilirane vode zatim se dodaje: 1 µL, 3 µL, 5 µL, 8 µL, 10 µL, stock standardne otopine LHHU-a koja ima konc. 1 µg/mL. Dobivena razrjeđenja su redom radni standardi od 0,1 µg/L, 0,3 µg/L, 0,5 µg/L, 0,8 µg/L i 1,0 µg/L iz kojih se zatim određuje baždarna krivulja netom nakon pripreme.

Određivanje LHHU-a radi se prema normi HRN EN ISO 10301:2002 en; Odjeljak 3. Određivanje se provodi statičkom metodom "Head-space" te analiza na plinskom kromatografu.

Određivanje LHHU-a provodi se na plinskim kromatografima s MS I ECD detektorima. Određuju se lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici: 1,1,1-trikloretan, trikloretan, tetraklorugljik i tetrakloretan u vodi za ljudsku potrošnju, morskoj vodi, vodama u prirodi i otpadnim vodama tehnikom "head-space" plinske kromatografije i ECD / MS detekcijom.

Namjena metode je kvantitativno određivanje ovih lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika, kao parametara za procjenjivanje zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju, kao elementa indikatorskog parametra kakvoće vode iz prirode, te radi kontinuiranog praćenja koncentracije u otpadnim vodam.

	GC-MS	GC-ECD
Kolona	Thermo scientific TG-624 30x0,25 df=1,40	Thermo scientific TG-624 30X0,25 df=1,40 μm
Injektor		
Temperatura	220 stupnjeva C	280 stupnjeva C
Način ubacivanja u injektor	Splitless, Splittles Time 1,0min, Split flow 10,0 ml/min	Splitless, Splittles Time 1,0 min Split flow 100 ml/min
Protok kroz kolonu	1,5 ml/min	1,0 ml/min
Temperaturni program kolone	C/min C min 0,0 40 1,00 3,0 120 0,00 30,0 190 1,0	C/min C min 0,0 40 1,00 2,0 75 0,00 3,0 120 0,0 30,0 180,0 1,00
Trajanje	32 min	36,5 min
Temp	Ion source 300 Transfer line 240	
Protoci plinova		N ₂ = 30,00 ml/min
Ioni (m/z)	1,1,1-Trikloreten = 61,97,99 Tetraklorugljik =117,119,121 Trikloreten =95,130,132 Tetrakloreten = 129,164,166	
Volum ubacivanja uzorka	500 μL	500 μL

Tablica 2. Uvjeti metode na GC-MS i GC-ECD za lakohlapljive halogenirane ugljikovodike

3.2.2 Izrada kalibracijskog pravca

Baždarni pravac radi se sukladno normi HRN EN ISO 10301:2002 en statička Head-space metoda te analiza na plinskom kromatografu. Baždarni pravac se izrađuje prilikom validacije metode, instrumenta, poslije promjena dijelova kromatografskog sustava (detektor, kromatografska kolona) i kada unutarnja kontrola ima veća odstupanja od propisanih u postupku Osiguranje valjanosti rezultata.

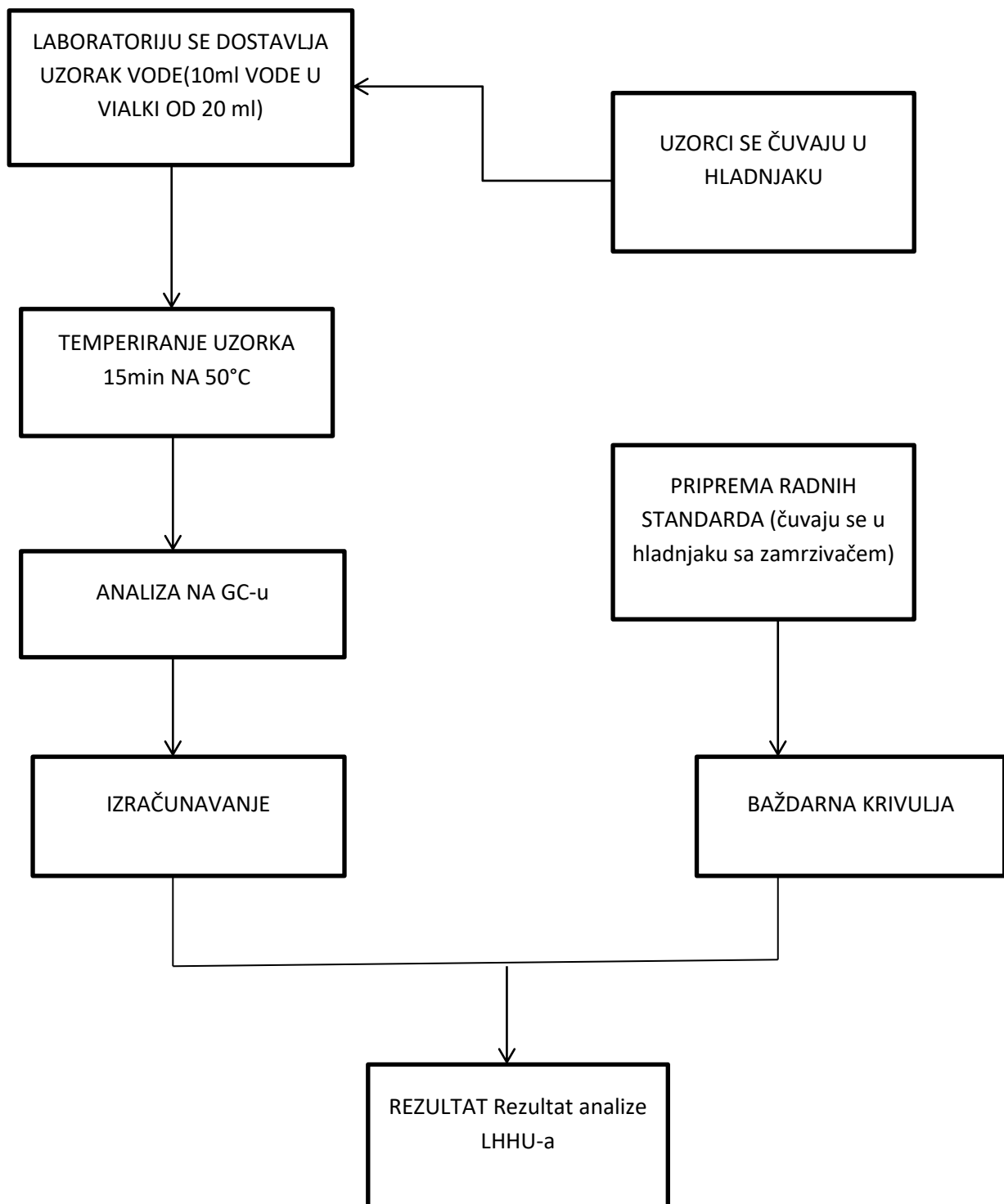
Za izradu baždarnog pravca LHHU-a analiziraju se radne standardne otopine u različitim koncentracijama u području od 0,1 µg/L do 1 µg/L i po potrebi od 1 µg/L do 10 µg/L. Ovisno o linearnosti samog odziva detektora izrađuje se jedna ili više baždarnih pravaca unutar ovoga koncentracijskog područja.

Omjer volumena zraka u vialkama i baždarne otopine je konstantan te isti kao i u vialkama s uzorcima. Volumen injektirane plinovite faze je također isti prilikom analize uzoraka, slijepe probe i baždarnih otopina.

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

Obzirom da se radi o spojevima koji lako hlape (lakohlapljivim spojevima), stock standarde treba čuvati u odjeljku za zamrzavanje hladnjaka te prije pripreme radnih standarda moraju se temperirati 15 min na sobnoj temperaturi.

Baždarni pravci (krivulje) koje su u upotrebi, kromatogrami te odgovarajući ispisi s instrumenta su priloženi u registratoru Određivanje LHHU-a.



Slika 11. Dijagram tijekom određivanja LHHU-a

Izvor: osobna arhiva

3.2.3 Izračunavanje rezultata

Koncentracija pojedinih komponenti izračunava se iz jednadžbe dobivene kalibracijskim pravcem za tu komponentu:

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

A komponente = površina komponente iz kromatograma uzorka

a = nagib kalibracijskog pravca

c komponente = koncentracija komponente

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

4. REZULTATI

U cilju revizijskog monitoringa, u razdoblju od 2020. do 2022. godine na Odjelu za zaštitu okoliša i zdravstvenu ekologiju Odsjeka za vode i otpad Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije sve ukupno je analizirano 332 uzoraka (N=332) vode na odabrane LHHU (Tablica 3.). Uzorkovanje uzoraka provedeno je na prostoru Primorsko – goranske županije na više lokacija vodoopskrbnih područja DP Opatija – Rijeka – Krk, DP Gorski kotar, DP Cres – Lošinj, DP Hrvatsko primorje i DP Žrnovnica. Tijekom navedene tri godina najviše uzoraka uzorkovano je tijekom 2022. godine (N=118). Svi uzorci analizirani su u akreditiranom laboratoriju metodom plinske kromatografije s MS i ECD detektorima. Svi uzorci su prema dobiveni rezultatima imali vrijednost ispod granica kvantifikacije (Tablica 5.) te ispod maksimalno dopuštene koncentracije (Tablica 5.). Od ukupno 332 uzorka vode 2020. godine 60 uzoraka analizirano je na trihalometane te je pronađena minimalna vrijednost 0,75 µg /L te maksimalna 66,0 µg /L. 2021. Godine broj uzoraka je 63 te je dokazana min vrijednost 0,75 µg /L te max 43,0 µg /L. Najviše uzoraka koji su analizirani na trihalometane bilo je 2022. godine njih 79 te je identificirana min vrijednost 0,75µg/L i max 31,0 µg /L. Maksimalna dopuštena koncentracija za trihalometane je 100 µg /L . Rezultati su iskazani preko granica kvantifikacije jer su identificirane vrlo male koncentracije LHHU u uzorcima. Granica kvantifikacije se definira kao najmanje koncentracija analita koju je moguće kvantitativno detektirati u uzorcima sa određenom sigurnošću.

Tablica 3. Broj uzoraka vode kroz trogodišnje razdoblje (2020. – 2022.), analiza LHHU

Broj uzoraka	Godina analize	Sadržaj odabranih LHHU
108	2020	>GK
106	2021	>GK
118	2022	>GK

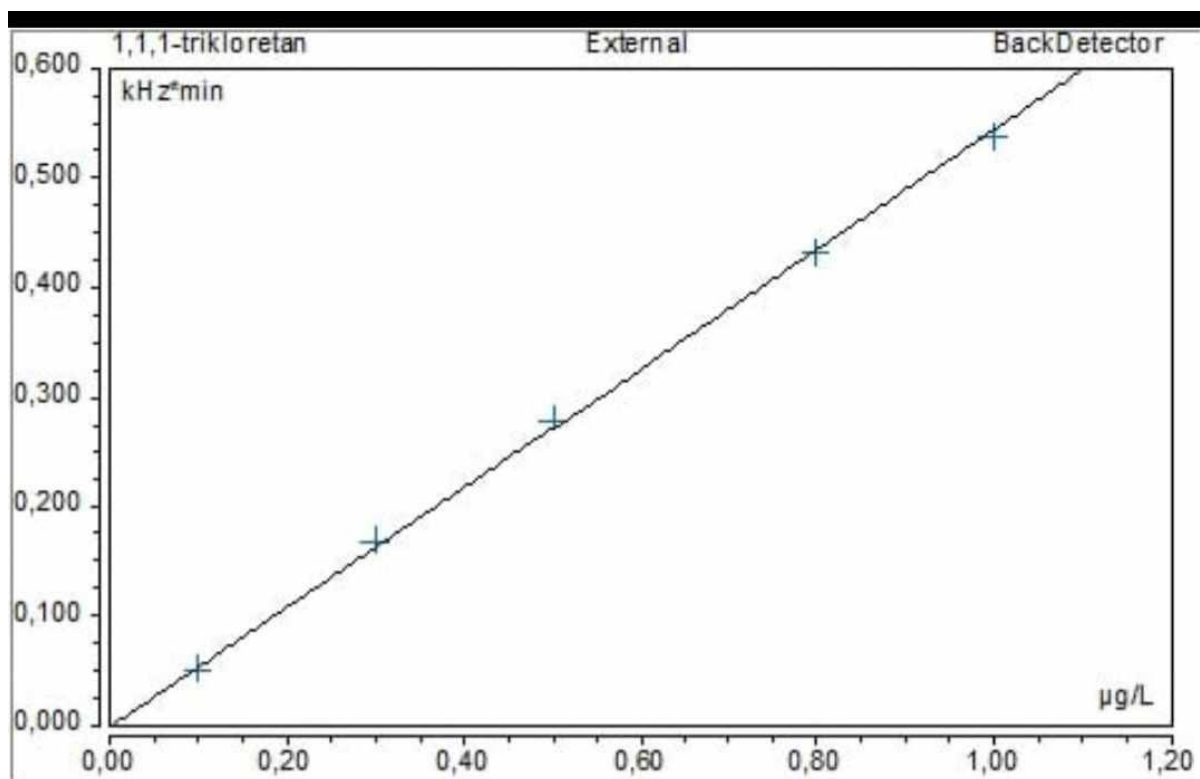
Tablica 4. Broj uzoraka vode kroz trogodišnje razdoblje (2020. – 2022.), analiza trihalometana (THM)

Broj uzoraka	Godina analize	Min ($\mu\text{g/L}$)	Max ($\mu\text{g/L}$)
60	2020	0,75	66,0
63	2021	0,75	43,0
79	2022	0,75	31,0

Tablica 5. Lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici koju su analizirani u akreditiranom laboratoriju te njihove granice kvantifikacije i maksimalno dopuštene koncentracije ($\mu\text{g/L}$)

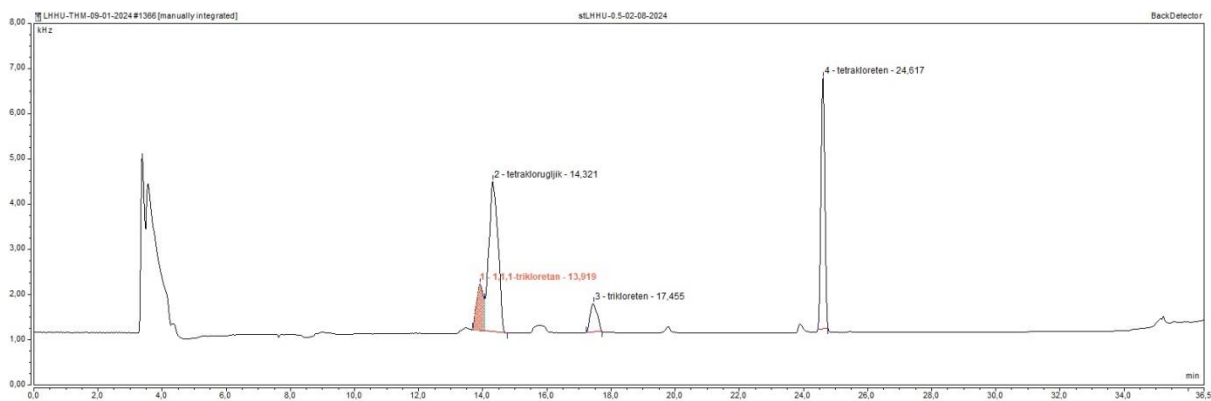
LHHU	Granica kvantifikacije ($\mu\text{g/L}$)	MDK ($\mu\text{g/L}$)
1,1,1- trikloretan	0,10	10
tetraklorugljik	0,10	10
trikloreten	0,10	10
tetrakloreten	0,10	10

Granica kvantifikacije označava kao što je gore navedeno minimalnu količinu analita koja se može kvantificirati uz primjerenu točnost i preciznost. Preciznost opisuje koliko su reproducibilna mjerenja unutar čitavog niza mjerenja koja su izvedena iz jednog uzorka koji je propisan uvjetima i homogen. Granica detekcije prikazuje najmanju količinu nekog analita koja se može detektirati u uzorku, ali se ne može kvantificirati sa odgovarajućom točnošću i preciznošću. Točnost se smatra povezanost srednje vrijednosti postignute testiranjem više rezultata i prihvaćene referentne vrijednosti.



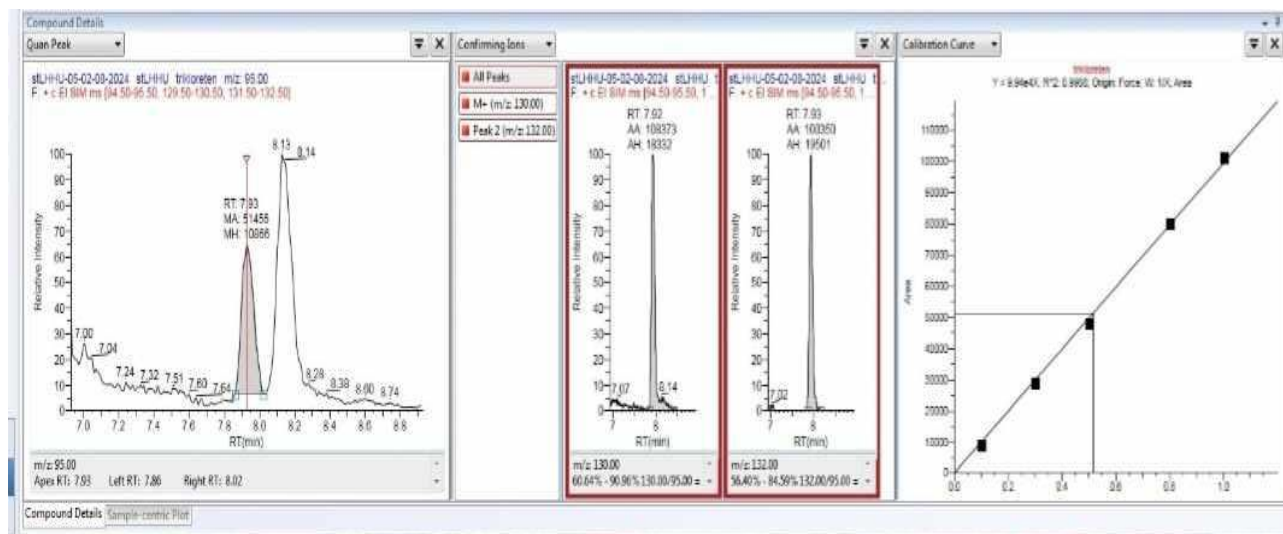
Slika 12. Kalibracija na GC – ECD-u za 1,1,1-trikloretan

Izvor: osobna arhiva



Slika 13. Kromatogram standarda na GC – ECD-u

Izvor: osobna arhiva



Slika 14. 1,1,1-trikloreten GC-MS

Izvor : osobna arhiva

4.1. Validacija mjernog postupka

Validacija je postupak kojim se određuju pogodnosti mjernoga postupka kako bi se dobili analitički podatci. Time se potvrđi da je mjerni postupak prikladan za namijenjenu metodu.(26).Treba provesti vrednovanja za sve korake da bi analitički postupak bio validiran. Da bi analitički sustav postao validiran treba provesti vrednovanja za sve korake. Točnost i Preciznost se ostvaruje validacijom tijekom dulje upotrebe metode. Validacija koristi i za utvrditi potencijalne probleme kod provođenja metode te se tako osigurava pouzdanost metode. Validaciju mjernog postupka provodi se procjenom točnosti te preciznosti, specifičnosti i selektivnosti ,linearnosti, osjetljivosti metode, granica kvantifikacije i detekcije , otpornosti metode te iskoristivosti(27).

Tablica 6. Parametri za validaciju i kriteriji prihvatljivosti

Parametar	Kriterij prihvatljivosti (0,1-1,0 µg/L)
Selektivnost	Retencijsko vrijeme (RT)
Točnost (iskorištenje)	75-125 % (*) i (**)
Preciznost	
-ponovljivost mjerenja standarda	RSD ≤ 10 % (*)
-intermedijarna preciznost	RSD ≤ 10 % (*)
Ponovljivost mjerenja realnog uzorka	RSD ≤ 15 % (*)
Linearnost	$k \geq 0,95$
Granica detekcije, µg/L	10% od polovice MDK-a vrijednosti (**)
Granica kvantifikacije, µg/L	30% od polovice MDK-a vrijednosti (***)

(*) Kriteriji prihvatljivosti za točnost i preciznost preuzeti iz norme HRN EN ISO 10301:2002

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

(***) Važeći Pravilnik o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda

Selektivnost je definirana kao obilježje neke metode da može odredit analite vrlo sličnih komponenti u uzorku. Specifičnost se smatra sposobnost da se u isto vrijeme kvantificira ili identificira uzorke koji su neovisni jedni o drugome. Kod instrumentalnog određivanja, specifična metoda dati će signal koji odgovara jedino odzivu tog analita, dok će metoda koja je selektivna dati posebne signale za druge komponente koje jedne drugima ne utječu na rezultate(27).

Za određivanje selektivnosti metode za 1,1,1-trikloretnan u vodi putem plinske kromatografije sa ECD detektorom osnovni uvjet za selektivnost je retencijsko vrijeme. Kod uvođenja metode RT za 1,1,1-trikloretnan je pri 14,02 min (Tablica 7).

Točnost označava razliku prave i mjerene vrijednosti većinom dobivene sustavnom pogreškom, računa se iz podataka iz 3 mjerenja s 3 standarda različite koncentracije (Tablica 11).

Preciznost obuhvaća 2 pojma: prvi je ponovljivost rezultata koji su dobiveni u istim uvjetima te istom metodom u istom uzorku ,a računa se na osnovu dobivenih mjerenja pet različitih konc. standardnih radnih otopina mjerenih tri puta(Tablica 9). Drugi pojam je intermedijarna preciznost koja se izračunava iz dobivenih podataka u dva eksperimenta od različitih izvodača.

Linearnost je karakteristika analitičkih metoda da unutar samog mjernog područja osigura proporcionalnu ovisnost mjerenih rezultata o koncentraciji nekog uzorka šta je definirano kalibracijskim pravcem (27). Najmanje 5 različitih koncentracija je potrebno analizirati da se utvrdi linearnost metode (Tablica 13.) (28).

Tablica 7. Rezultati validacije metode za određivanje 1,1,1-trikloreteana u uzorcima vode za konzumaciju na GC-ECD

Parametar	Rezultat		Kriterij prihvatljivosti
Selektivnost	14,02 min.		RT
Točnost (iskorištenje)	BIPEA 48-0637	104,1 %	75 – 125 %
	BIPEA 24-0753	96,2 %	
Preciznost (ponovljivost) mjerjenja standarda	MAX RSD = 4,6 %		RSD ≤ 10 %
Preciznost (ponovljivost) mjerjenja realnog uzorka	BIPEA 48-0637	RSD = 1,6 %	RSD ≤ 15 %
	BIPEA 24-0753	RSD = 3,5 %	
Intermedijarna preciznost	RSD = 5,1 %		RSD ≤ 10 %
Linearnost	k = 0,9997		k ≥ 0,95
Granica detekcije	0,011 µg/L		≤ 0,5 µg/L
Granica kvantifikacije	0,033 µg/L	0,10 µg/L	≤ 1,5 µg/L

Tablica 8. Rezultati validacije metode za određivanje 1,1,1-trikloreteana u uzorcima vode za konzumaciju na GC-MS

Parametar	Rezultat		Kriterij prihvatljivosti
Selektivnost	8,23 min.		RT
	Q1 (target ion) = 97,0		karakteristični m/z (literatura)
	Q2 (confirming ion) = 61,0		
	Q3 (confirming ion) = 99,0		
Točnost (iskorištenje)	BIPEA 25-0237	105,2 %	75 – 125 %
	BIPEA 25-0753	94,7 %	
Preciznost (ponovljivost) mjerjenja standarda	MAX RSD = 2,1 %		RSD ≤ 10 %

Preciznost (ponovljivost)mjerenja realnog uzorka	BIPEA 25-0237	RSD = 3,4 %	% RSD ≤ 15 %
	BIPEA 25-0753	RSD = 9,0 %	
	22-0675	RSD = 1,3 %	
Intermedijarna preciznost	RSD = 2,9 %		RSD ≤ 10 %
Linearnost	k = 0,9996		k ≥ 0,95
Granica detekcije	0,010 µg/L		≤ 0,5 µg/L
Granica kvantifikacije	0,031 µg/L 0,10 µg/L		≤ 1,5 µg/L

Tablica 9. Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode dobiveni ponavljanjem mjerenja (tri mjerenja) standardne otopine 5 različitih koncentracija na GC-ECD

	0,1 µg/L	0,3 µg/L	0,5 µg/L	0,8 µg/L	1,0 µg/L
1,1,1 _s -trikloretnan	0,0997	0,3038	0,5028	0,7983	0,9898
	0,1029	0,3037	0,4981	0,8049	1,0060
	0,0939	0,3075	0,4948	0,7997	0,9941
Sr.vrij	0,0988	0,3050	0,4986	0,8010	0,9966
RSD, %	4,6	0,7	0,8	0,4	0,8
Sr. RSD, %	1,5				

Tablica 10. Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode dobiveni ponavljanjem mjerenja (tri mjerenja) standardne otopine 5 različitih koncentracija na GC-MS

	0,1 µg/L	0,3 µg/L	0,5 µg/L	0,8 µg/L	1,0 µg/L
1,1,1,-trikloretan	0,097	0,298	0,493	0,801	1,011
	0,098	0,287	0,503	0,788	1,009
	0,098	0,297	0,491	0,799	1,002
Sr.vrij.	0,098	0,0294	0,496	0,796	1,007
RSD, %	0,6	2,1	1,3	0,9	0,5
Sr. RSD, %	1,1				

Tablica 11. Rezultati ispitivanja intermedijarne preciznosti mjerenja dobiveni ponavljanjem mjerenja (analitičar 1 - tri puta; analitičar 2 – šest puta i analitičar 3 – šest puta) radnog standarda koncentracije 0,5 µg/L na GC-ECD

		1,1,1- Trikloretan					
Eksperiment	Dodana konc., µg/L	Izmjerena konc., µg/L	Srednja vrijednost, µg/L	Sk	Sp	RSD, %	
1	0,5	0,5028	0,499	0,004	0,025	5,07	
	0,5	0,4981					
	0,5	0,4948					
2	0,5	0,5442	0,505	0,034		0,025	5,00
	0,5	0,5196					
	0,5	0,5011					
	0,5	0,5345					
	0,5	0,4678					
	0,5	0,4619					

3	0,5	0,4687	0,474	0,027	5,33
	0,5	0,5122			
	0,5	0,4624			
	0,5	0,4416			
	0,5	0,4596			
	0,5	0,5012			

Sr. RSD,% 5,1

Tablica 12. Rezultati ispitivanja intermedijarne preciznosti mjerenja dobiveni ponavljanjem mjerenja (analitičar 1 - tri puta; analitičar 2 – šest puta i analitičar 3 – šest puta) radnog standarda koncentracije 0,5 µg/L na GC-MS

		1,1,1- Trikloretan					
Eksperiment	Dodana konc., µg/L	Izmjerena konc., µg/L	Srednja vrijednost, µg/L	sk	sp	RSD	
1	0,5	0,493	0,496	0,006	0,015	2,95	
	0,5	0,503					
	0,5	0,491					
2	0,5	0,556	0,516	0,222		0,015	2,48
	0,5	0,516					
	0,5	0,516					
	0,5	0,512					
	0,5	0,492					
0,5	0,501						
3	0,5	0,494	0,509	0,011	0,015	2,87	
	0,5	0,515					
	0,5	0,516					
	0,5	0,518					
	0,5	0,497					
	0,5	0,516					

Sr. RSD,% 2,9

Tablica 13. Rezultati ispitivanja linearnosti s pet različitih koncentracija standardnih otopina na GC-ECD

	0,1 µg/L	0,3 µg/L	0,5 µg/L	0,8 µg/L	1,0 µg/L
1,1,1-triklorethan	0,0997	0,3038	0,5028	0,7983	0,9898
	0,1029	0,3037	0,4981	0,8049	1,0060
	0,0939	0,3075	0,4948	0,7997	0,9941
Faktor korelacije, k	0,9997				
Jednadžba pravca	A= 0,8568× c+0,0161				

Tablica 14. Rezultati ispitivanja linearnosti s pet različitih koncentracija standardnih otopina na GC-MS

	0,1 µg/L	0,3 µg/L	0,5 µg/L	0,8 µg/L	1,0 µg/L
1,1,1-triklorethan	0,097	0,298	0,493	0,801	1,011
	0,098	0,287	0,503	0,788	1,009
	0,098	0,297	0,491	0,799	1,002
Faktor korelacije, k	0,9996				
Jednadžba pravca	A=2,091·10 ⁶ ·c				

Najmanja koncentracija analita koja se može detektirati sa sigurnošću, ali se ne može kvantitativno odrediti naziva se granica detekcije(dokazivanja). Dobije se prema ovoj formuli:

$$L = 3.3 \cdot \sigma / S$$

Najmanja koncentracija analita koju se može kvantitativno detektirati uz dozvoljenu pogrešku naziva se granica kvantifikacije (određivanja). Najčešće se koristi kod određivanja maksimalno dopuštene koncentracije onečišćenja te njihovih razgradnih produkata a računa se prema formuli:

$$QL = 10 \cdot \sigma / S$$

gdje σ predstavlja standardnu devijaciju odsječaka na osi y, a S srednju vrijednost nagiba kalibracijskih pravaca nacrtanih da sadržavaju po jednu točku za svaku koncentraciju te ne prolaze kroz ishodište.

Tako nacrtani kalibracijski pravci te izračuni za σ i S za svaki spoj i potvrda izračunatih granica kvantifikacije arhivirani su u regulatoru.

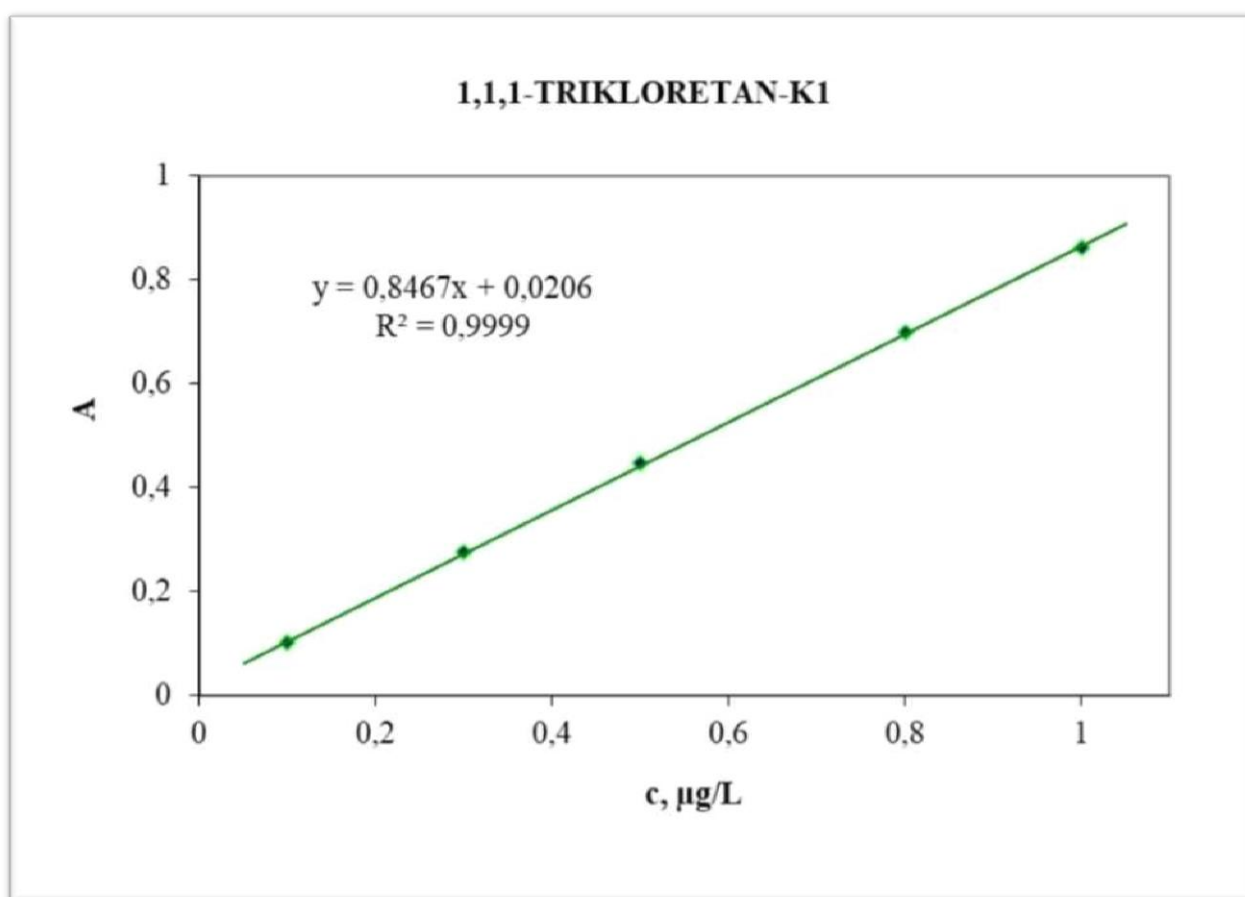
Za određivanje granice detekcije i kvantifikacije, šest puta se uzastopno ponovi jedna točka. Zatim se pomoću šest točaka i srednje vrijednosti kalibracijskih pravaca dobiju granica detekcije i kvantifikacije. (Tablica 15.). Te dobivene granice kvantifikacije i detekcije su teoretske, a granica kvantifikacije se potvrdi sa šest uzastopce mjerenja radnog standarda koncentracije najviše blizu teoretskoj vrijednosti, za koju su točnost i ponovljivost mjerenja prihvatljivi (točnost $60-120\%RSD \leq 20\%$.) Najčešće je to najniža točka kalibracijskog pravca.

Tablica 15. Rezultati granica detekcije i kvantifikacije za 1,1,1- trikloretan

Mjerenje	Nagib pravca	Odsječak na osi y
K1	2120579.4	-16149.7
K2	2111799.4	-17419.7
K3	2101629.1	-11607.7
K4	2128153.8	-26578.3
K5	2089838.7	-8588.7
K6	2116015.5	-10010.2
	Srednja vrijednost	Standardna devijacija
	2111336.0	6614.0
LD	0,010	
LQ	0,031	

Tablica 16. Kalibracija 1,1,1- trikloretana od 0,1 do 1 µg/L (K1)

K1	c, µg/L	A
	0,1	0,102
	0,3	0,276
	0,5	0,447
	0,8	0,700
	1,0	0,864

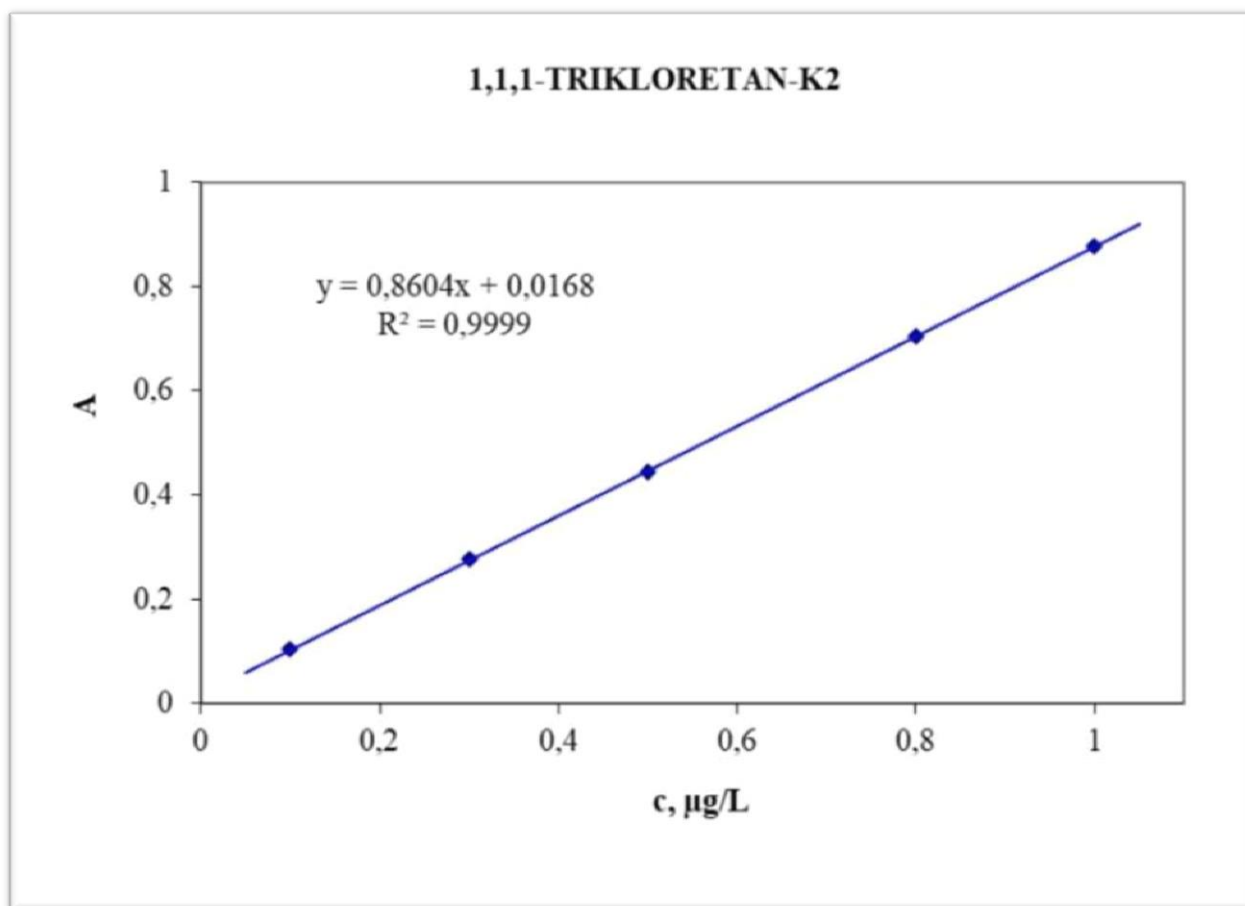


Slika 15. Grafički prikaz kalibracije od 0,1 do 1 µg/L za 1,1,1-trikloretan (K1)

Izvor: osobna arhiva

Tablica 17. Kalibracija 1,1,1- trikloretana od 0,1 do1 µg/L (K2)

K2	c, µg/L	A
	0,1	0,104
	0,3	0,276
	0,5	0,443
	0,8	0,706
	1,0	0,878

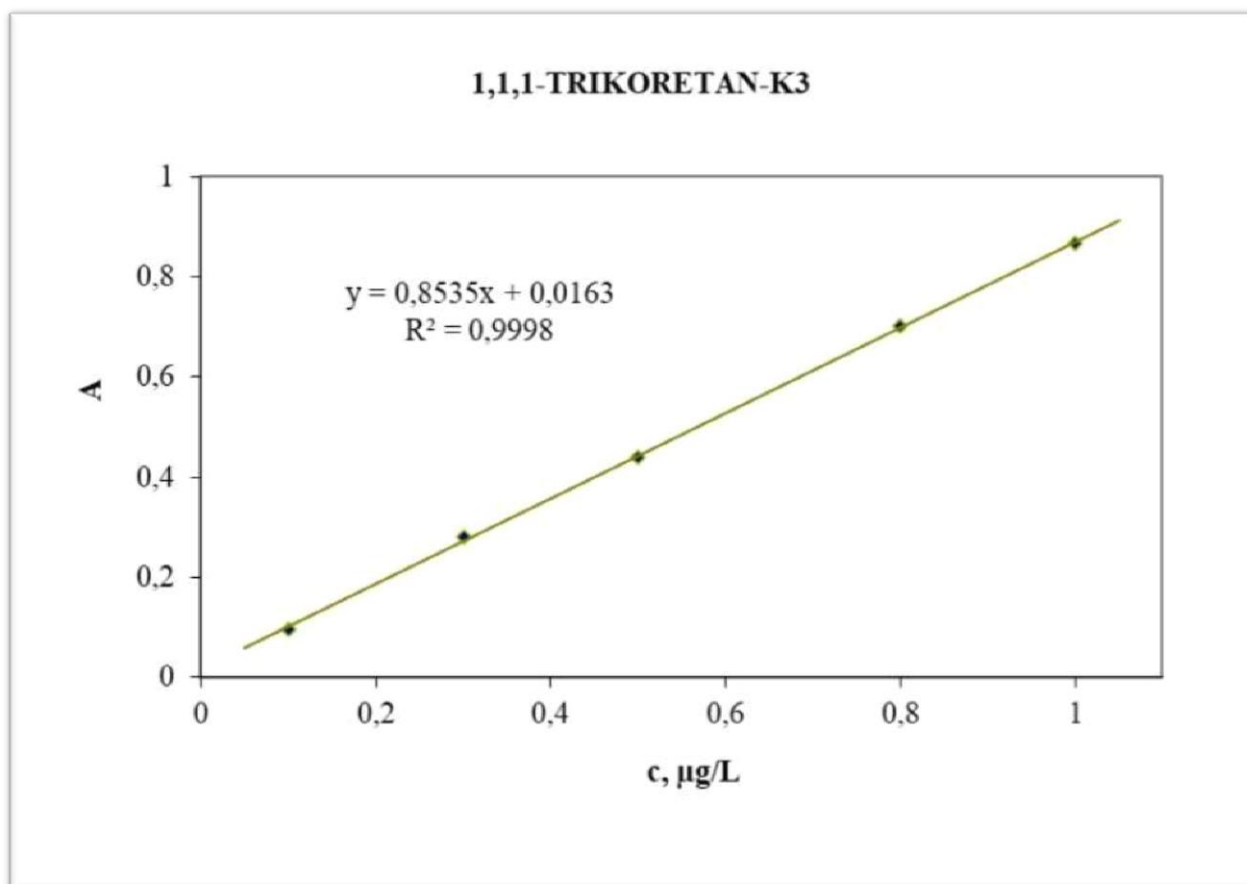


Slika 16. Grafički prikaz kalibracije od 0,1 do1 µg/L za 1,1,1-trikloretan (K2)

Izvor: osobna arhiva

Tablica 18. Kalibracija 1,1,1- trikloretana od 0,1 do1 µg/L (K3)

K3	c, µg/L	A
	0,1	0,097
	0,3	0,280
	0,5	0,440
	0,8	0,701
	1,0	0,868

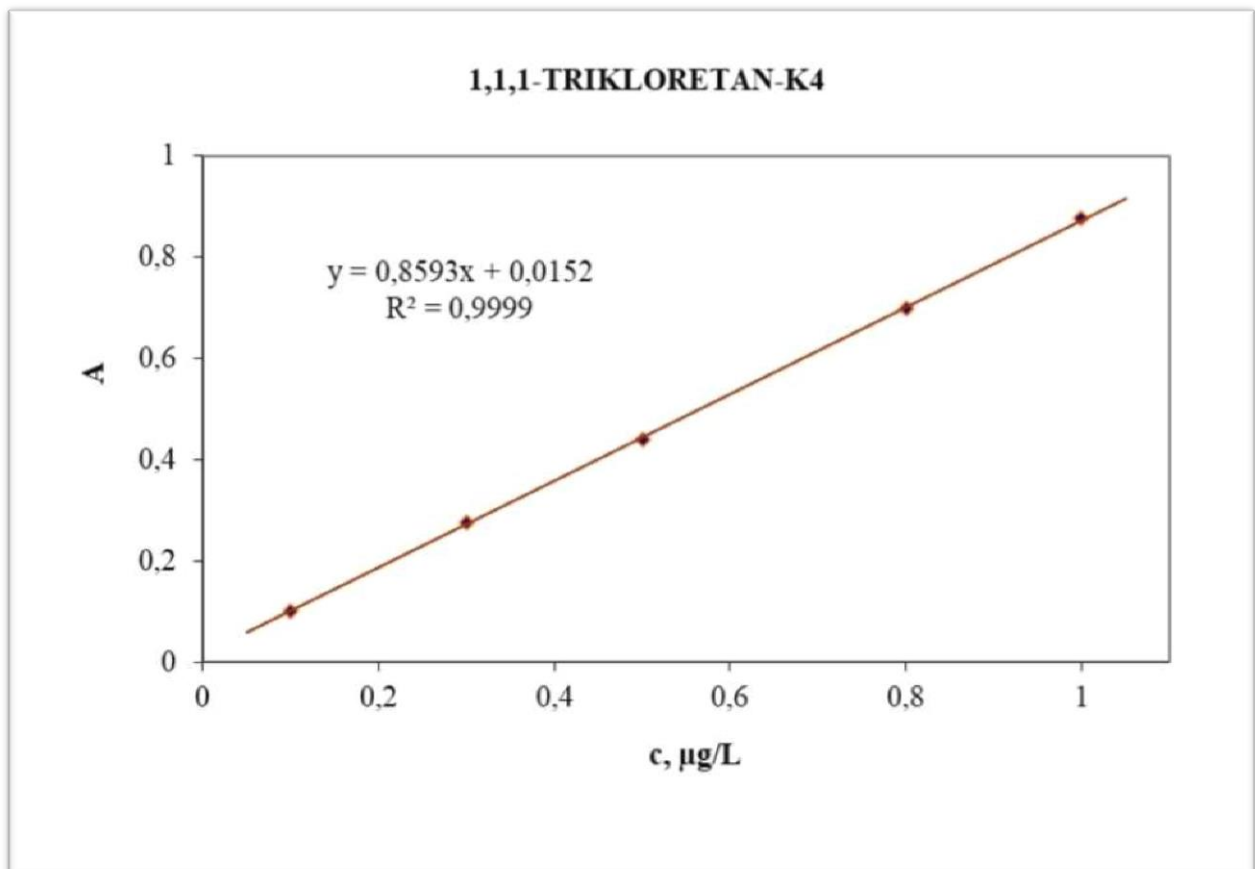


Slika 17. Grafički prikaz kalibracije od 0,1 do1 µg/L za 1,1,1-trikloretan (K3)

Izvor: osobna arhiva

Tablica 19. Kalibracija 1,1,1- trikloretana od 0,1 do1 µg/L (K4)

K4	c, µg/L	A
	0,1	0,102
	0,3	0,276
	0,5	0,440
	0,8	0,700
	1,0	0,878

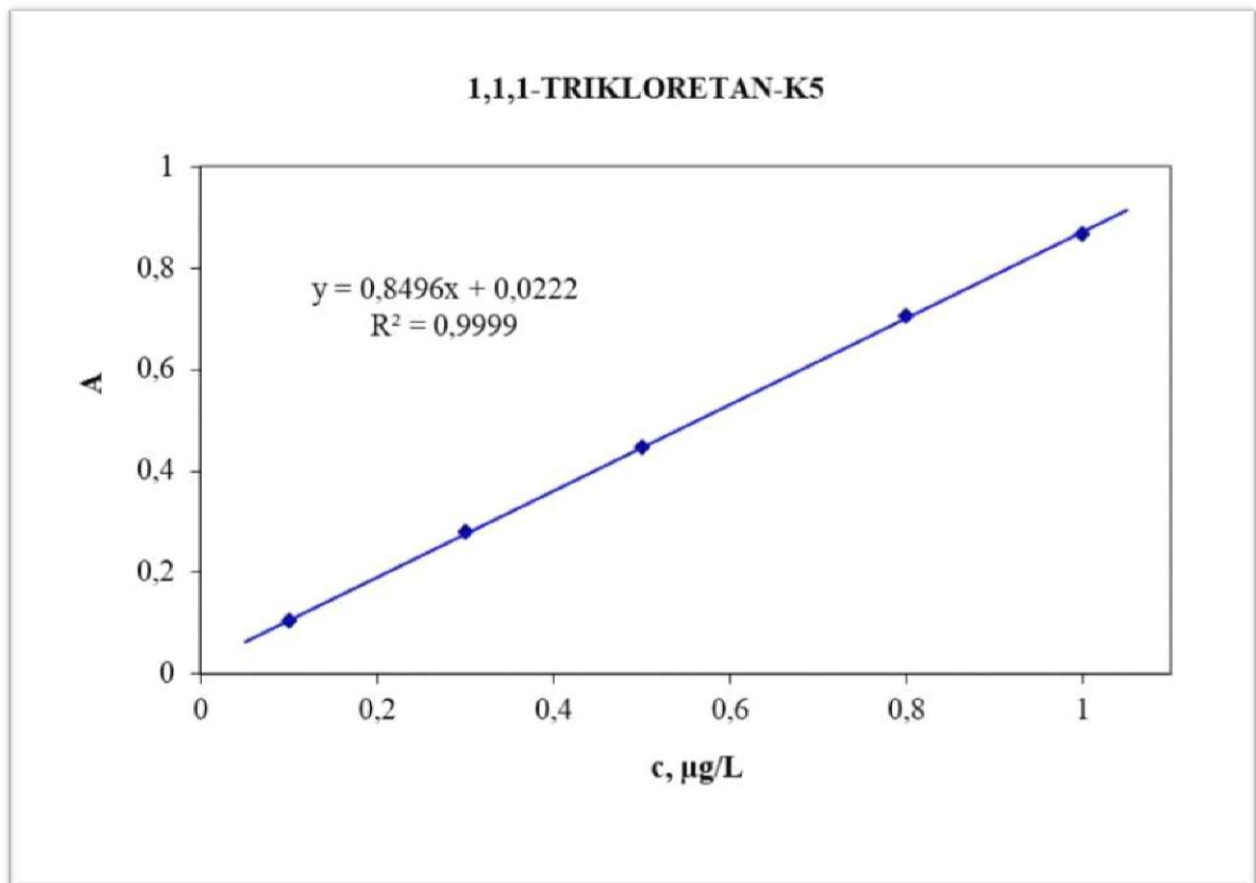


Slika 18. Grafički prikaz kalibracije od 0,1 do1 µg/L za 1,1,1-trikloretan (K4)

Izvor: osobna arhiva

Tablica 20. Kalibracija 1,1,1- trikloreтана od 0,1 do 1 $\mu\text{g/L}$ (K5)

K5	c, $\mu\text{g/L}$	A
	0,1	0,104
	0,3	0,280
	0,5	0,447
	0,8	0,706
	1,0	0,868

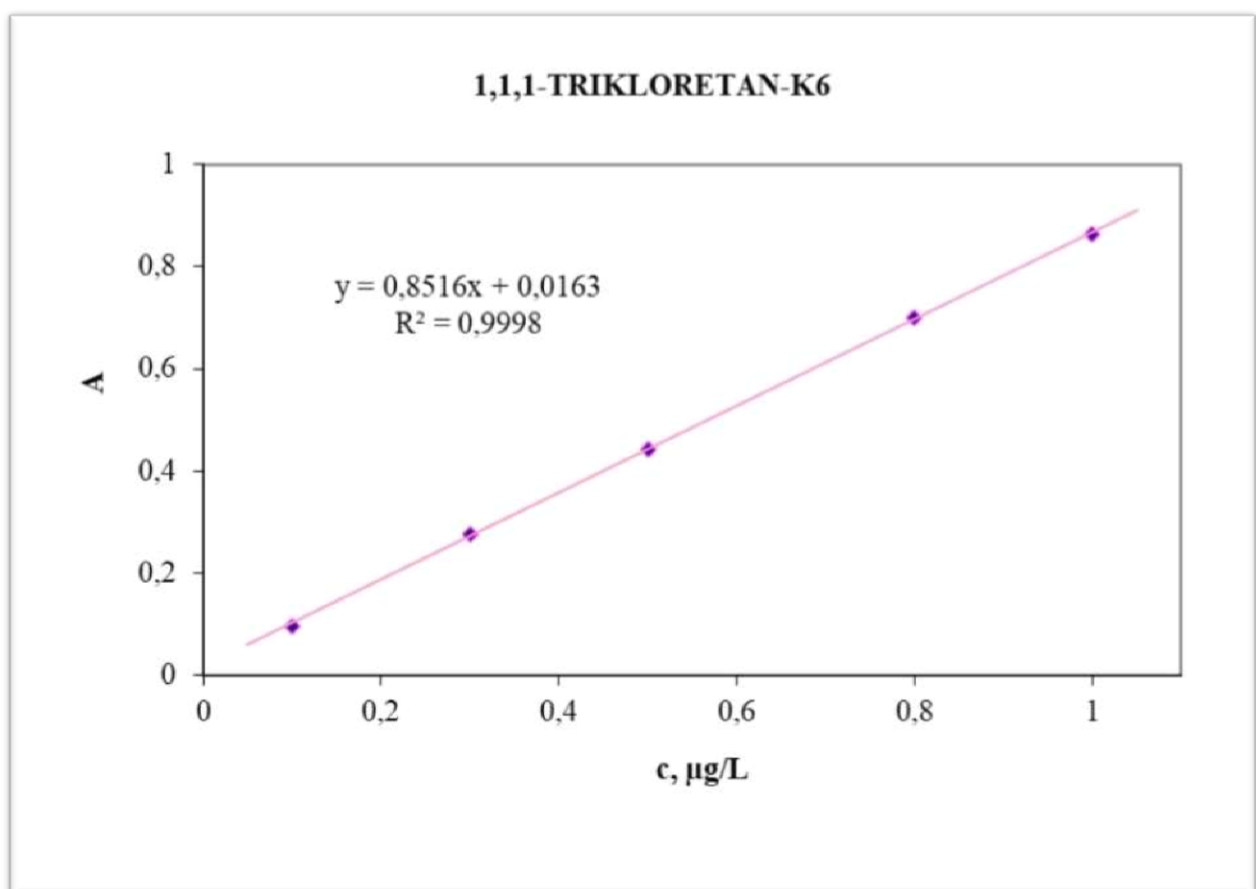


Slika 19. Grafički prikaz kalibracije od 0,1 do 1 $\mu\text{g/L}$ za 1,1,1-trikloreтан (K5)

Izvor: osobna arhiva

Tablica 21. Kalibracija 1,1,1- trikloretana od 0,1 do1 µg/L (K6)

K6	c, µg/L	A
	0,1	0,097
	0,3	0,276
	0,5	0,443
	0,8	0,701
	1,0	0,864



Slika 20. Grafički prikaz kalibracije od 0,1 do1 µg/L za 1,1,1-trikloretan (K6)

Izvor: osobna arhiva

Tablica 22. Potvrđivanje izračunatih granica kvantifikacije na Thermo Trace 1300 GC – ECD-u

	1,1,1-Trikloretan
Granica detekcije	0,011
Granica kvantifikacije	0,033
Mjerena koncentracija	0,10
1	0,0965
2	0,0959
3	0,0974
4	0,0887
5	0,0922
6	0,0901
sr.vrijednost	0,0935
st.devijacija	0,0036
Točnost, %	93,5
RSD, %	3,9

Tablica 23. Granica kvantifikacije 1,1,1-trikloretana s obzirom na izračunati RSD nakon šest mjerenja na Thermo Trace 1300 GC – ECD

	1,1,1-Trikloretan
Granica kvantifikacije	0,10

Tablica 24. Potvrđivanje izračunatih granica kvantifikacije na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

	1,1,1-Trikloretan
Granica detekcije	0,010
Granica kvantifikacije	0,031
Mjerena koncentracija	0,10
1	0,100
2	0,102
3	0,103
4	0,104
5	0,102
6	0,099
sr.vrijednost	0,102
st.devijacija	0,0019
Točnost, %	101,7
RSD, %	1,8

Tablica 25. Granica kvantifikacije 1,1,1-trikloretana s obzirom na izračunati RSD nakon šest mjerenja na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

	1,1,1-Trikloretan
Granica kvantifikacije	0,10

Prema gore objašnjenim formulama, dobiven je rezultat granice detekcije od 0,010 µg/L i granice kvantifikacije od 0,031 µg/L za 1,1,1-trikloretan (Tablica 12).

Tablica 26. Rezultati granice detekcije i granice kvantifikacije za 1,1,1-trikloretan

LHHU	Granica detekcije	Granica kvantifikacije
1,1,1-trikloretan	0,010 µg/L	0,031 µg/L 0,10 µg/L

Na temelju dobivenih rezultata validacije mjerenog postupka zaključuje se da ova metoda za određivanje 1,1,1-triklormetana ispunjava postavljene ciljeve i smatra se pogodna za namijenjenu svrhu.

4.2. Mjerna nesigurnost rezultata ispitivanja

Mjerna nesigurnost definirana je kao varijacija rezultata mjerenja, te je odraz nivoa točnosti i pouzdanosti rezultata. Iskazuje se na osnovu subjektivne i objektivne procjene analitičara. To je sumnja u valjanost mjernog rezultata. Nesigurnost proistječe iz raznih izvora grešaka kao što su tehničke karakteristike mjernih uređaja, vanjski uvjeti, metoda koja se rabi za mjerenje te možebitne ljudske greške. Zbog toga svaki laboratorij treba imati određene ciljne granice mjerne nesigurnosti za metode koje koristi (29). Izvori nesigurnosti mogu biti čistoća standarda, pipete te odmjerne tikvice, ti su podaci uzeti iz smjernica i certifikata. Još neki od izvora iz mjernih nesigurnosti su podaci koji su dobiveni statističkom obradom rezultata nakon laboratorijske provedbe: ponovljivosti pripreme uzorka, validacija metode, ponovljivost mjerenja instrumenta, linearnost i iskorištenje. Ponovljivost mjerenja na instrumentu Thermo Trace 1300 GC – ECD za kalibracijsko područje (0,1 – 1,0 µg/L) tri puta ponovljeno je za radne standarde LHHU koncentracija 0,1; 0,3; 0,5; 0,8 i 1,0 µg/L. Doprinos mjernoj nesigurnosti poradi ponovljivosti mjerenja instrumenta izražen je za koncentraciju 1,1,1-trikloretana prisutnu u uzorku vode razrijeđenom u omjeru 1:10 da bi izmjerena koncentracija bila u kalibracijskog područja (Tablica 27.)

Tablica 27. Ponovljivost pripreme standarda za 1,1,1-trikloretnan na Thermo Trace 1300 GC – ECD

Dodana koncentracija, $\mu\text{g/L}$	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0
Izmjerena koncentracija, $\mu\text{g/L}$	0,0997	0,3038	0,5028	0,7983	0,9898
	0,1029	0,3037	0,4981	0,8049	1,0060
	0,0939	0,3075	0,4948	0,7997	0,9941
Sr. vrijednost	0,0988	0,3050	0,4986	0,8010	0,9966
St. odstupanje	0,0046	0,0022	0,0040	0,0035	0,0084
RSD, %	4,6	0,7	0,8	0,4	0,8
Pooled st. odstupanje, Upmi	0,0050				
Cu	0,50				
Upmi,r	0,0100				

Tablica 28. Ponovljivost pripreme standarda za 1,1,1-trikloretnan na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

Dodana koncentracija, $\mu\text{g/L}$	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0
Izmjerena koncentracija, $\mu\text{g/L}$	0,097	0,298	0,493	0,801	1,011
	0,098	0,287	0,503	0,788	1,009
	0,098	0,297	0,491	0,799	1,002
Sr. vrijednost	0,098	0,0294	0,496	0,796	1,007
St. odstupanje	0,0006	0,0061	0,0064	0,0070	0,0047
RSD, %	0,6	2,1	1,3	0,9	0,5
Pooled st. odstupanje, Upmi	0,00548				
Cu	0,56				
Upmi,r	0,0098				

Mjerna nesigurnost uslijed ponovljivosti mjernog instrumenta za 1,1,1-trikloretnan na Thermo Trace 1300 GC – ECD je

$$u_{pon.} = \frac{\text{pooled_st.odstupanje}}{\sqrt{\text{br. mjerjenja_real. uzorka}}} = \frac{0,005}{\sqrt{1}} = 0,005 \mu\text{g} / L$$

$$u_{pon.,r} = \frac{u_{pon.}}{c_{real. uz.}} = \frac{0,005 \mu\text{g} / L}{0,50 \mu\text{g} / L} = 0,0100$$

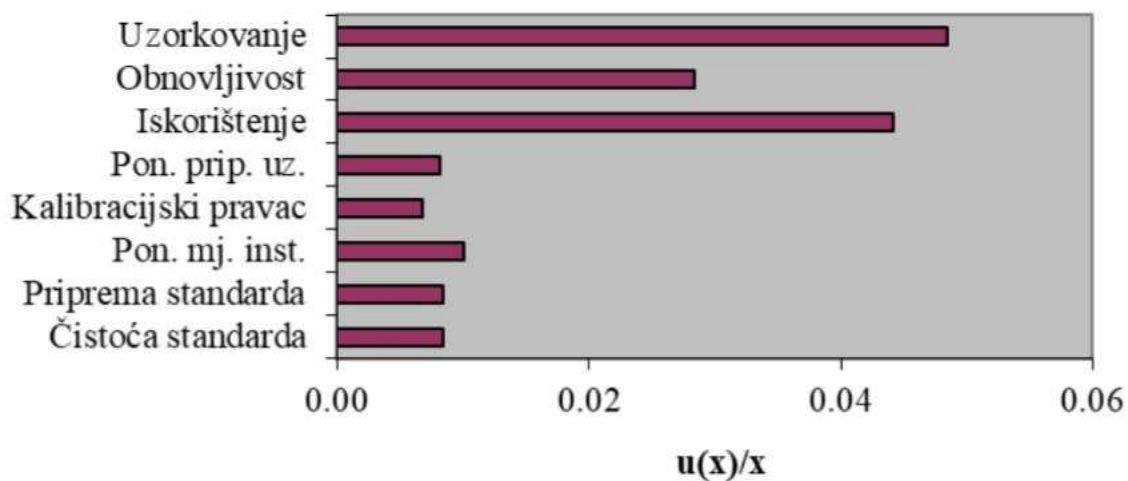
Mjerna nesigurnost uslijed ponovljivosti mjernog instrumenta za 1,1,1-trikloretnan na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS je

$$u_{pon.} = \frac{\text{pooled_st.odstupanje}}{\sqrt{\text{br. mjerjenja_real. uzorka}}} = \frac{0,005}{\sqrt{1}} = 0,005 \mu\text{g} / L$$

$$u_{pon.,r} = \frac{u_{pon.}}{c_{real. uz.}} = \frac{0,005 \mu\text{g} / L}{0,56 \mu\text{g} / L} = 0,0098$$

Na grafu je prikaz izvora mjerne nesigurnosti za 1,1,1-trikloretnan te je vidljivo da je uzorkovanje i iskorištenje najviše doprineslo mjernoj nesigurnosti, dok kalibracijski pravac najmanje doprinosi mjernoj nesigurnosti (Slika 21).

1,1,1-trikloretan



Slika 21. Grafički prikaz mjerne nesigurnosti za 1,1,1-trikloretana

Izvor: osobna arhiva

Tablica 29. Izračuna mjerne nesigurnosti za 1,1,1-trikloretan

Izvor mjerne nesigurnosti	Vrijednost, x	Standardna nesigurnost, u(x)	Relativna standardna nesigurnost, u(x)/x	Kvadrirana relativna standardna nesigurnost, (u(x)/x) ²
Čistoća standarda	100,18 µg/mL	0,845 µg/mL	8,4*10 ⁻³	7,1*10 ⁻⁵
Volumen standarda	10 mL	8,4*10 ⁻²	8,4*10 ⁻³	7,1*10 ⁻⁵
Ponovljivost mjerenja instrumenta	0,50 µg/L	5,0*10 ⁻³	0,0100	1,0*10 ⁻⁴

Kalibracijski pravac	0,50 µg/L	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
Ponovljivost pripreme uzorka	5,0 µg/L	0,0412	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$
Iskorištenje	5,0 µg/L	0,2210	0,0442	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Dugoročna ponovljivost	0,5 µg/L	0,0142	0,0284	$8,1 \cdot 10^{-4}$
Uzorkovanje			0,0485	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Za računanje sastavljene mjerne nesigurnosti 1,1,1-trikloretana u obzir se uzima sljedeća formula:

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

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

$$u = \sqrt{(8,4 \cdot 10^{-3})^2 + (8,4 \cdot 10^{-3})^2 + 0,0100^2 + (6,8 \cdot 10^{-3})^2 + (8,2 \cdot 10^{-3})^2 + 0,0442^2 + 0,0284^2 + 0,0485^2} = 0,074$$

$u_{\check{c},r}$ = mjerna nesigurnost za čistoću standarda

$u_{prs,r}$ = mjerna nesigurnost pripreme (volumena) radnih standardnih otopina

$u_{pps,r}$ = mjerna nesigurnost uslijed ponovljivosti pripreme standard

$u_{ppu,r}$ = mjerna nesigurnost uslijed ponovljivosti pripreme

$u_{i,rk}$ = nesigurnost iskorištenja

u_{c_0} = nesigurnost kalibracijskog pravca

Za izračunavanje proširene mjerne nesigurnosti 1,1,1-triklorethanu uzima se u obzir ova formula:

$$U = k \cdot u$$

$$U = 2 \cdot 0,074 = 0,148$$

Kako bi se izraz proširena mjerna nesigurnost preveo u mjerne jedinice, množi se proširena mjerna nesigurnost i rezultat mjerenja:

$$5,0 \mu\text{g/L} * 0,148 = 0,74 \mu\text{g/L}$$

Rezultat se iskazuje: (5,0 +/- 0,74) μg 1,1,1-triklorethan/L uz obuhvatni faktor $k=2$ uzevši u obzir i mjernu nesigurnost uzorkovanja.

Rezultat se iskazuje: (5,0 +/- 0,56) μg 1,1,1-triklorethan/L uz obuhvatni faktor $k=2$ bez mjerne nesigurnost uzorkovanja.

Tablica 30. Mjerna nesigurnost LHHU-a u uzorku za interkalibraciju (nije uzeta u obzir mj. nesig. uzorkovanja).

Komponenta	Vrijednost	Sastavljena mj. nes.	Proširena mj. nes	Rezultat, $\mu\text{g/L}$
1,1,1-triklorethan	5,0	0,056	0,112	5,0 \pm 0,56

4.3. Međulaboratorijsko ispitivanje (interkalibracija)

Međulaboratorijsko usporedno ispitivanje (interkalibracija) primjenjuje se u cilju vlastite interne provjere kvalitete laboratorijskog rada. Tim ispitivanjima procjenjuje se razina sposobnosti raznih laboratorija i određuje se "najbolja vrijednost" za neko mjerenje. Svi akreditirani laboratoriji prema normama EN ISO/IEC 17025:2000 i EN ISO/IEC 9001:2000 su obavezni sprovesti međulaboratorijske usporedbe da bi zadovoljili sljedivost rezultata mjerenja.

Interkalibracija, uz validaciju metoda, je uvjet laboratorijima za akreditaciju ili dobivanje ovlaštenja od Ministarstva zdravstva da može provoditi analize revizijskog monitoringa, te od Ministarstva zaštite okoliša i energetike za Hrvatske vode. Ako je z-score u skladu s kriterijima prihvatljivosti, laboratorij dobiva akreditaciju i postane akreditiran da analizira određene LHHU vode.

Ovim postupkom osigurava se da laboratorij održava standard pouzdanosti i preciznosti mjerenja, jer je to od velike važnosti za ljudsko zdravlje te okoliš.

Z-score se računa putem formule:

$$z = (x - x_a) / \sigma$$

x – rezultat pojedinog laboratorija

x_a – poznata, referencijska vrijednost analita

σ – standardno odstupanje rezultata testa

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

≤ |2| – osposobljenost laboratorija je zadovoljavajuća

< |2-3| – osposobljenost laboratorija je upitna

≥ |3| – osposobljenost laboratorija je neprihvatljiva (30)

U Tablici 31. prikazane su vrijednosti koje su predane, prave vrijednosti (μg/L), te z-score dobiven računanjem prema navedenoj formuli, navedeni su analizirani uzorci sa kojima se

provodila interkalibracije te metoda kojom su analizirani. Dobivene z-score vrijednosti ukazuju da je laboratorij zadovoljavajuće osposobljen.

Tablica 31. Prikaz predane vrijednosti, prave vrijednosti i z-score-a za svrhu interkalibracije

Godina interkalibracije	Uzorak	LHHU	Metoda	Predana vrijednost	Prava vrijednost	z-score	Isk.
2022.	Površinska voda	1,1,1-trikloreten	Thermo GC-MS	5.6	5.3	0.22	105.2
2022.	Površinska voda	tetraklorugljik	Thermo GC-MS	3.7	4.0	-0.30	93.0
2022.	Površinska voda	trikloreten	Thermo GC-MS	5.7	6.9	-0.69	82.5
2022.	Površinska voda	tetrakloreten	Thermo GC-MS	3.8	4.6	-0.70	83.1
2023.	Pitka voda	1,1,1-trikloretean	Thermo GC-ECD	5.1	4.8	0.25	105.2
2023.	Pitka voda	tetraklorugljik	Thermo GC-ECD	3.5	3.8	-0.32	91.8
2023.	Pitka voda	trikloreten	Thermo GC-ECD	5.6	5.8	-0.14	96.8
2023.	Pitka voda	tetrakloreten	Thermo GC-ECD	3.8	4.1	-0.29	91.8

5. RASPRAVA

Povećana industrijska proizvodnja može dovesti do povećane količine lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u prirodi. Stoga, velika količina dospijeva u podzemne i površinske vode koje se kasnije upotrebljavaju kao voda za ljudsku potrošnju. Prisutnost lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodama ima štetne učinke na ljudsko zdravlje ovisno o koncentraciji. Zbog toga izuzetno je važno pravilno provoditi dezinfekciju vode. S obzirom na izvješće tijekom trogodišnjeg razdoblja (2020.-2022.), udio lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u svim uzorcima vode za ljudsku potrošnju bio je znatno mali. Svi uzorci koji su analizirani sadržavali su udio lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika manji od granice njihove kvantifikacije. Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitorinzima vode za ljudsku potrošnju (NN 64/23), maksimalno dopuštena koncentracija lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodi za ljudsku potrošnju iznosi najviše 10 µg/L a za trihalometane 100 µg/L . Kod svih ispitanih uzoraka (N=332) u trogodišnjem razdoblju identificiran je udio lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika koji je bio manji od maksimalno dopuštene koncentracije propisane Pravilnikom. Jedan od razloga malom udjelu lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodi za ljudsku potrošnju je taj što se dobro provode dezinfekcijski postupci te redovito provode monitorinzi. Od ukupno 332 uzorka 2020. godine 60 uzoraka su trihalometani sa minimalnom vrijednošću 0,75 µg/L te maksimalnom 66,0 µg/L. 2021. godine 63 uzorka su trihalometani sa minimalnom vrijednosti 0,75 µg/L te maksimalnom 43,0 µg/L. Za 2022. godinu 79 uzoraka su trihalometani sa min vrijednošću 0,75 µg/L i max 31,0 µg/L.

U ovom radu određivana je prisutnost lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodama pomoć dvije analitičke metode: plinskom kromatografijom s detektorom na bazi zahvata elektrona (GC-ECD) i plinskom kromatografijom spregnutom sa masenom spektrometrijom (GC-MS). Obje tehnike su pokazale veliku učinkovitost za detekciju i kvantifikaciju lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodama. GC-MS metoda ima visoku osjetljivost i selektivnost. GC-ECD metoda ima visoku osjetljivost prema spojevima koji sadrže neki od halogenih elemente, te je prigodna za detekciju lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika. Kod validacije obje metode, GC-ECD i GC-MS, provedeno je ispitivanje linearnosti, točnosti, preciznosti, granice detekcije, granice kvantifikacije, te ponovljivosti i robusnosti. Rezultati su pokazali veliku korelaciju između izmjerenih koncentracije i nominalnih vrijednosti. Kod obje metode mjerenje nesigurnosti pokazalo je da imaju prihvatljive razine nesigurnosti za analizu lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodama. Ovo

istraživanje ima važne odrednice za ispravnost vode, zdravlje ljudi i prirode općenito. Primjena GC-ECD i GC-MS metoda učinkovita je kod praćenje razina lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika. Budući da je to voda za ljudsku potrošnju izrazio je bitno osigurati kvalitetu vode kroz redovne monitoring te tako smanjiti rizike za ljudsko zdravlje.

6. ZAKLJUČAK

Obzirom na dobivene rezultate ovog provedenog istraživanja kojim je analizirano 332 uzoraka vode za ljudsku potrošnju kroz trogodišnje razdoblje (2020.-2022.),

može se zaključiti sljedeće:

- najviše analiziranih uzoraka bilo je 2022. godine (N=118)
- svi analizirani uzorci sadržavali su manju koncentraciju lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika od maksimalno dopuštene koncentracije propisane pravilnikom
- obzirom na nisku koncentraciju lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u svakom uzorku vode, dokazana je zdravstvena ispravnost uzoraka.

Niska koncentracija lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u svim analiziranim uzorcima koji su uzorkovani s područja Primorsko – goranske županije kroz trogodišnje razdoblje može se pripisivati čestim i kvalitetnim provođenjem monitoringa te pravilnim provođenjem dezinfekcije.

Provođenjem mjerne nesigurnost, validacije i interkalibracije na uređajima Thermo Trace 1300 GC – ECD i Thermo Trace 1300 GC – MS možemo zaključiti sljedeće:

- Mjerenje nesigurnosti potvrdilo je da obadvije metode imaju prihvatljivu razinu nesigurnosti za analize lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u vodama
- Rezultati validacije pokazali su veliku korelaciju između nominalnih i izmjerenih vrijednosti
- Interkalibracija je potvrdila da su obadva instrumenta usporediva u svojim mjerenjima lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika, što potvrđuje njihovu dosljednost i pouzdanost

7.LITERATURA

1. Khublaryan M G. Types and properties of water-Encyclopedia od life support system Volumen 1. EOLLS Publisher, Oxford, United Kingdom; 2009.
2. Tedeschi S. Zaštita voda. Hrvatsko društvo građevinskih inženjera. Zagreb; 1997
3. U.S. Geological Survey. What is groundwater?. Dostupno na: <https://www.usgs.gov/faqs/what-groundwater>. Citirano [5.7.2024]
4. Matošić, M., Mijatović, I. (2007): Tehnologija vode (Interna skripta), Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu
5. World Health Organization. Trihalomethanes in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality citirano [5.7.2024] Dostupno na https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/trihalomethanes.pdf?sfvrsn=3d3a90e3_4
6. Perez-Pavon, J-L., Herrero-Martin, S., Pinto, C.G., Cordero, B.M. (2008): Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Analytica chimica acta* 629, 6-23
7. Wexler, P. (2014): *Encyclopedia of Toxicology : Third Edition*. USA: Academic Press
8. ChemicalBook. Bromoform. [Online] Dostupno na: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8854218_EN.htm
9. EPA Unites states environmental protection agency :Technical Overview of Volatile Organic Compounds Citirano [5.7.2024], Dostupno na : <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>
10. trikloretan,National Library of Medicine,National center for biotechnology information 2024. Citirano [5.7.2024] Dostupno na https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_1_1-Trichloroethane
11. tetraklorugljik. *Medicinski leksikon (1992), mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2024.[Citirano 5.7.2024.] Dostupno na <https://medicinski.lzmk.hr/clanak/tetraklorugljik>
12. Carl R. Noller; *Kemija organskih spojeva*. Glavni urednik: Zvonko Vistrička. Izdavač: Tehnička knjiga, listopad 2008.g. Zagreb. Str. 723.

13. tetrakloretilen. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013. – 2024.[Citirano 8.7..2024.] Dostupno na <https://www.enciklopedija.hr/clanak/tetrakloretilen>.
14. Water and Health in Europe, Regional Office for Europe, European Environment Agency, World Health Organization, Copenhagen, 2012.
15. Sabor RH. narodne-novine.hr [Internet] [citirano: 10.7.2024.] Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023_06_64_1057.html
16. Feo ML, Eljarrat E, Barceló D. Performance of gas chromatography/tandem mass spectrometry in the analysis of pyrethroid insecticides in environmental and food samples. *57 Rapid Commun. Mass Spectrom*, 2011. 25, 869–876. [Internet] [citirano: 10.7.2024.] Dostupno na: <https://doi.org/10.1002/rcm.4936>
17. Pine SH. *Organska kemija*. Zagreb: Školska knjiga. 1994,1130-2.
18. Sutlović D. Potvrдна analitička metoda, plinska kromatografija-spektrometrija masa. *Osnove forenzične toksikologije*. Split: Redak; 2011; 394-395.
19. Delaš, I. *Kromatografske metode, u: Priručnik za vježbe iz medicinske kemije i biokemije za studente medicine, Medicinska naklada, Zagreb, pp. 2012; 13–21*
20. Shimadzu excellence in science, Analytical and measuring instruments, What is gas chromatography, citirano: [11.7.2024] Dostupno na: <https://www.ssi.shimadzu.com/service-support/faq/gas-chromatography/what-is-gas-chromatography/index.html>
21. Diane Turner, Technology Networks, Analysis and separations, GC-MS Principle, Instrument and Analyses and GC-MS/MS, [Internet 10.6.2022], citirano: [12.7.2024] Dostupno na: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/gc-ms-principle-instrument-and-analyses-and-gc-msms-362513>
22. Sutlović D. *Kriminalističko istraživanje, zapljena i analiza sredstva ovisnosti. Osnove forenzične toksikologije*. Split: Redak; 103-118, 2011
23. Pablos-Espada MC, Arrebola-Liébanas FJ, Garrido-Frenich A, Martínez-Vidal JL. Analysis of pesticides in water samples using GC-ECD and GC-MS/MS techniques. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1999. 75(1-2), 165-179. [Internet] [citirano: 11.7.2024.] Dostupno na: <https://doi.org/10.1080/03067319908047309>

24. Chromedia Analytical Sciences [Internet] [Citirano 11.7.2024.] Dostupno na:
[http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=wbqucDsHqnOxmOIIEcCdCqBhBmB
&subNav=qpbgcDsHqnOxmOIIEcCdCqBhBmBbC](http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=wbqucDsHqnOxmOIIEcCdCqBhBmB&subNav=qpbgcDsHqnOxmOIIEcCdCqBhBmBbC)
25. Peak scientific [Internet] Peak scientific [citirano: 11.7.2024.] Dostupno na:
[https://www.peakscientific.com/discover/news/hydrogen-or-nitrogen-for-electroncapture-
detector-ecd/](https://www.peakscientific.com/discover/news/hydrogen-or-nitrogen-for-electroncapture-detector-ecd/)
26. Taverniers I, De Loose M, Van Bockstaele E. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2004. 23(8), 535-552. [Internet] [citirano: 15.7.2024.] Dostupno na:
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.04.001>
27. Kaštelan-Macan M. Kemijska analiza u sustavu kvalitete. Školska knjiga, 2017. 17-105
28. Food and Drug Administration (FDA), Guidance for Industry - Bioanalytical Method Validation, [Internet] [citirano: 15.7.2024.] Dostupno na: <http://www.fda.gov>
29. Taylor, J.R (1997). An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements. University Science Books
30. Božidar Štraus, Ana Stavljenić-Rukavina, Franjo Plavušić, Medicinska naklada -Zagreb, Analitičke tehnike 2007.

8.ŽIVOTOPIS

Nikolina Bura rođena je 23.02.1995. godine u Rijeci. Osnovnoškolsko obrazovanje završava 2011. godine u školi Jelenje-Dražice. Srednjoškolsko obrazovanje je završila 2015. godine u Medicinskoj školi u Rijeci smjer Farmaceutski tehničar. 2017.godine upisuje medicinski fakultet u Rijeci Preddiplomski smjer Sanitarnog inženjerstva te nakon toga Diplomski studij Sanitarnog inženjerstva.