

Analiza rezidua pesticida u Veloj Luci

Velnić, Nina

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:972580>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
ODJEL PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE
PRERADA MLIJEKA

NINA VELNIĆ

REZIDUI PESTICIDA U RIJECI NA OTOKU KRKU

ZAVRŠNI RAD

KARLOVAC, RUJAN 2015.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
ODJEL PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE
PRERADA MLIJEKA

NINA VELNIĆ

REZIDUI PESTICIDA U RIJECI NA OTOKU KRKU

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Vlatka Bišćan, dipl.ing.

Viši predavač

KARLOVAC, RUJAN 2015.

PREDGOVOR

*Zahvaljujem se mentorici, **Vlatki Bišćan, dipl.ing., Viši predavač** na utrošenom vremenu, savjetima i pomoći tijekom pisanja ovoga rada i tijekom studiranja.*

*Hvala svim **profesorima Veleučilišta u Karlovcu** na prenesenom znanju i strpljenju koje su imali.*

*Zahvaljujem se kolegama **Josipi, Mariji i Denisu** na prekrasnim studentskim danima i podršci koju mi pružaju.*

*Zahvaljujem se **cijeloj obitelji** na podršci, vjeri u mene i davanju vjetra u leđa kada mi je bilo najpotrebnije. Ovaj rad posvećujem svima njima.*

SAŽETAK

U ovom završnom radu biti će objašnjen pojam pesticida, njihova podjela i karakteristike. Pesticidi su postojane organske onečišćujuće tvari te organski spojevi otporni na fotolitičku, kemijsku ili biološku razgradnju. Imaju svojstvo niske topljivosti u vodi i visoke topljivosti u mastima zbog čega se nakupljaju u masnim tkivima živih organizama. U nekoliko poglavlja će biti objašnjen njihov utjecaj na ljudski organizam zbog izravne izloženosti u okolišu. Nalaze se u okolišu u niskim razinama, ali se i prenose na velike udaljenosti vodom i zrakom pa su tako široko rasprostranjeni po cijelom svijetu uključujući i područja gdje se nikada nisu koristili.

Provedena je analiza uzorka iz Vele Rike, rijeke na otoku Krku, a rezultati su priloženi, objašnjeni i uspoređeni s maksimalnim dozvoljenim količinama. Dobiveni rezultati će biti opisani u raspravi te detaljnije razrađeni u zaključku.

U zadnjih nekoliko desetljeća uporaba pesticida postala je nezaobilazna tema rasprava o održivoj proizvodnji hrane, a s obzirom na intenzivnu poljoprivrednu proizvodnju i sve veće potrebe stanovništva za hranom, njihova primjena može se očekivati i u budućnosti.

Ključne riječi: pesticidi, zagađenje rijeka, otok Krk

SUMMARY

In this graduate work will be explained the concept of pesticides, their division and properties. Pesticides are persistent organic pollutants and organic compounds resistant to photolytic, chemical and biological degradation. They have the characteristic of low solubility in water and high solubility in fats causing accumulate in fatty tissues of living organisms. In a few chapters will be explained their effect on the human body due to direct exposure to the environment. They are found in the environment at low amounts, but they are transported over long distances by air and water, and are so widespread throughout the world, including in regions where they have never been used.

An analysis of a sample from Vela Rika is made , river on the Island Krk, and the results are attached, explained and compared with a maximum allowable amounts. The results will be described in the discussion and further developed in the conclusion.

In the past decade the use of pesticides has become an unavoidable topic of discussion on sustainable food production, considering the intensive agricultural production and increasing the population's needs for food, their use can be expected in the future.

Key words: pesticides, river pollution, Island Krk

SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	TEORIJSKI DIO	3
3.1	OTOK KRK.....	4
3.1.1	VELA RIKA.....	4
3.2	PESTICIDI.....	5
3.2.1	Povijest razvoja pesticida	6
3.2.2	Toksično djelovanje pesticida na ljude, biljke i životinje	7
3.2.3	Perzistentnost (nerazgradivost) pesticida	9
3.2.4	Pojava rezistentnosti nametnika na pesticide	9
3.2.5	Stockholmska konvencija.....	9
3.2.6	Uklanjanje pesticida iz vode.....	10
3.3	Metode analize pesticida.....	10
3.3.1	Plinska kromatografija.....	10
4	EKSPERIMENTALNI DIO	12
4.1	Zadatak rada.....	13
4.2	Materijali.....	13
4.3	Analiza uzorka	14
5	REZULTATI	19
6	RASPRAVA.....	24
7	ZAKLJUČAK.....	28
8	LITERATURA	31
9	PRILOZI.....	34

1 UVOD

Objašnjenje za riječ pesticid u hrvatskom rječniku stoji kao sredstvo za zaštitu bilja. Na primjer, biljka se tretira prskanjem te putem lista apsorbira otrovnu smjesu te ju kroz korijen propušta u zemlju. Tlo propušta pesticide do podzemnih voda koje onda postaju zagađene. Veliki dio smjese pesticida ispari u zrak i prenosi se na sva obližnja područja, no i šire. Poražavajući su podaci da su rezidui pesticida pronađeni u snijegu sjevernog i južnog pola gdje nema vegetacije te se ne primjenjuju tretmani pesticidima.

Tragovi pesticida u površinskim, podzemnih i pitkim vodama, te tragovi u voću, povrću i hrani izazivaju sve veću zabrinutost javnosti, sudionika koji se bave vodoopskrbom, zdravstvenom ispravnošću voda za piće, te obradom otpadnih voda. Izvještaji o stanju okoliša te brojna ispitivanja koja se provode u svijetu često ukazuju na prekoračenje graničnih vrijednosti pesticida u okolišu. U zemljama EU primjenjuju se strogi propisi koji u okviru Direktive za pitku vodu (98/83/EC) propisuju graničnu vrijednost od $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za pojedinačnu odnosno $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za ukupnu koncentraciju pesticida u pitkoj vodi. Zbog toga je potrebno razviti učinkovite tehnologije za njihovo uklanjanje iz okoliša. To je vrlo složen zadatak s obzirom na vrlo velik, broj sintetičkih kemijskih spojeva (rijetko su prirodnog podrijetla) koji se primjenjuju kao pesticidi.

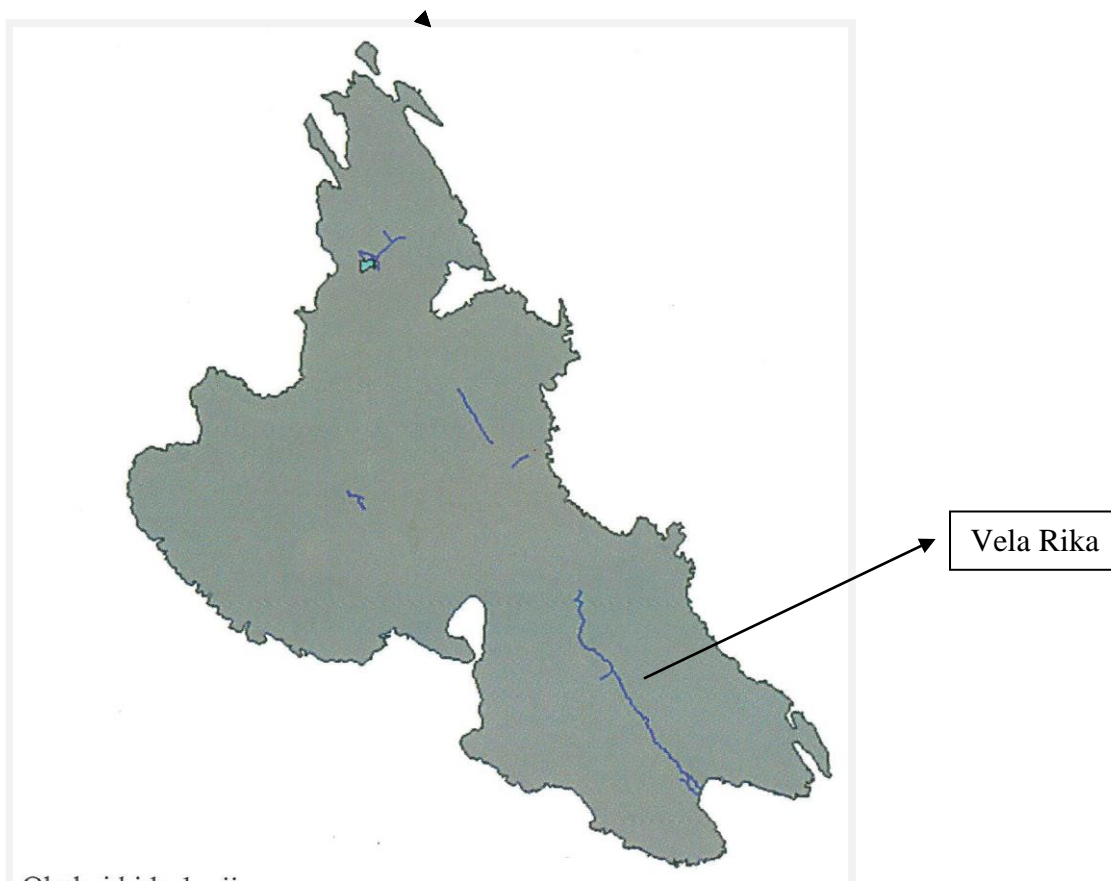
Velu Riku mnogi mještani Bašćanske kotline koriste za zalijevanje svojih usjeva pa su analizom utvrđeni rezidui pesticida da se pregleda stanje vode i njena zdravstvena ispravnost.

2 TEORIJSKI DIO

3.1 OTOK KRK

Otok Krk je orijentiran na turizam i turističke djelatnosti stoga se u ljetnom periodu potrebe za vodom povećaju 5-6 puta. Na otoku se za vodoopskrbu koristi površinska voda, podzemna voda te voda s kopna kada dođe do nestašice vode, odnosno kada kapaciteti na izvorištima postanu nedovoljni zbog dozvoljene crpne količine.

3.1.1 VELA RIKA



Slika 1. Otok Krk s označenim rijekama i potocima [6]

Vela Rika ili Suha Ričina je rijeka ponornica koja teče područjem Bašćanske doline. Ona blago tone prema JI i u Bašćanskoj uvali se gubi pod morem. To je glavni površinski tok koji sabire vodu svih manjih tokova i odvodi je u more. U vrijeme jačih oborina ima bujični karakter, dok u ljetnim razdobljima presuši. [6]

3.2 PESTICIDI

Sredstva koja upotrebljavamo u zaštiti bilja nazivamo pesticidima. Međutim, šire uzevši, taj pojam uključuje i sredstva za suzbijanje nametnika na ljudima, domaćim i korisnim životinjama. Pesticide nadalje dijelimo na one koji suzbijaju nametnike životinjskog porijekla (zoocide) te one koji suzbijaju nametnike biljnog porijekla (fitocide) [1].

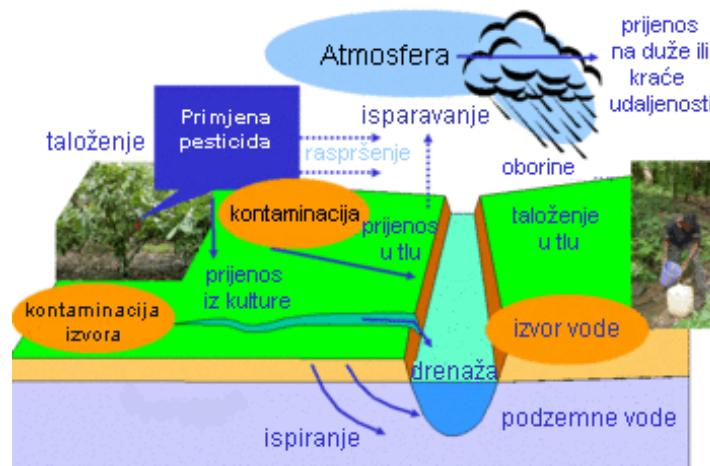
Zoocide dijelimo na:

- Insketicide – sredstva za suzbijanje insekata, a koji mogu biti biljnog ili organsko-sintetičkog porijekla
- Akaricide – sredstva za suzbijanje grinja
- Nematocide – sredstva za suzbijanje nematoda
- Limatocide – sredstva za suzbijanje puževa
- Rodenticide – sredstva za suzbijanje glodavaca
- Karvicide – sredstva za odbijanje od napada ptica

Fitocide dijelimo na:

- Fungicide – sredstva za suzbijanje gljivica
- Herbicide – sredstva za suzbijanje korova

Tragovi pesticida u površinskim, podzemnim i pitkim vodama izazivaju sve veću zabrinutost javnosti, zakonodavstva i sudionika koji se bave javnom vodoopskrbom, obradom otpadnih voda, zdravstvenom ispravnošću voda za piće i dr. Toksikološka i epidemiološka istraživanja ukazuju na povezanost pesticida s pojavama karcinoma, genetskih promjena, poremećaja u razvoju živčanoga sustava te narušavanju imunološkog sustava. S obzirom na veliku zastupljenost pesticida na tržištu i potencijalnu izloženost ljudi njihovom djelovanju, u zemljama EU primjenjuju se strogi propisi, koji primjerice u okviru Direktive za pitku vodu (98/83/EC) propisuju graničnu vrijednost od 0,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ za pojedinačnu i 0,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ za ukupnu koncentraciju pesticida u pitkoj vodi. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) i Američka agencija za zaštitu okoliša (US EPA) također propisuju granične vrijednosti zavisno o toksičnosti pojedinog spoja.



Slika 2: Kruženje pesticida u prirodi

Pesticidi mogu dospjeti u vodu na četiri načina :

- 1) širenjem pesticida izvan područja na kojem su izravno primijenjeni,
- 2) onečišćenjem tla putem kiše zbog otjecanja procjednih voda u rijeke, jezera ili podzemne vode,
- 3) ispiranjem tla i otjecanjem u podzemne vode,
- 4) slučajnim ili namjernim izlivanjem ili ispuštanjem u vodu [3]

3.2.1 Povijest razvoja pesticida

Povijest razvoja pesticida vrlo je interesantna i otkriva mnoge zanimljivosti vezane uz razvoj i tendencije prirodnih znanosti uopće. Naime, još do prije stotinjak godina, bolesti i štetnici nisu predstavljali ozbiljniji problem u poljoprivredi. Ukoliko je postojala potreba za prskanjem, ovo se izvodilo raznim insekticidima biljnog i ponegdje mineralnog porijekla. Prva generacija „pravih“ pesticida za temelj je imala teške metale¹, odnosno mineralna ulja i sumpor. No sve ove kemikalije, bile su još uvijek proizvod anorganske kemije (kemije neživih spojeva) i nisu bile prirodne strane substance. Ovo, međutim, nije više vrijedilo za drugu generaciju pesticida, a koja je započela kemijskom sintezom novih organskih supstanci (tzv. organosintetički pesticidi). Tada se ujedno po prvi puta u prirodi pojavljuju prirodne strane i nepoznate supstance. Reakcije i sudbinu ovih supstanci bilo

¹ Teški metali: živa, bakar, olovo, arsen i dr.

je i još uvijek je teško predvidjeti. Treću, najnoviju generaciju pesticida nazivamo još i „biopesticidima“.

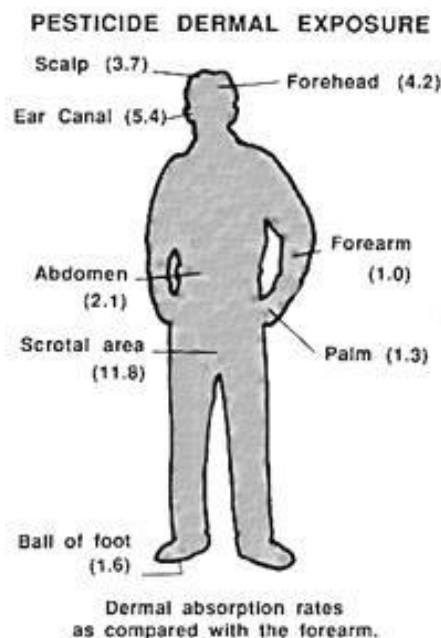
3.2.2 Toksično djelovanje pesticida na ljude, biljke i životinje

Premda agronomska znanost i praksa poznaju nekoliko metoda zaštite bilja (mehanička, agrotehnička, karantenska, fizikalna, biološka i dr.), kemijska metoda zaštite bilja (uporaba pesticida) daleko je najvažnija i najzastupljenija mjera. Bez upotrebe pesticida, gotovo je nemoguće zamisliti konvencionalnu poljoprivrednu proizvodnju. Štoviše, mnogi tvrde da ova, svoj napredak zaslužuje zahvaljujući pesticidima. Naime, u konvencionalnoj poljoprivredi, pesticidi se koriste pri svim fazama proizvodnje, počevši od zaštite sjemena i sjetve, prilikom pripreme tla..., pa sve do skladištenja poljoprivrednih proizvoda. No, kemijska metoda zaštite bilja, ima i čitav niz negativnih pojava.

Mnogobrojni su slučajevi trovanja ljudi kemijskim sredstvima za zaštitu bilja, a brojna su otrovanje i životinja, kao i štete (trovanja) na poljoprivrednim kulturama koje su uzrokovane pesticidima. Do otrovanja ljudi pesticidima može doći na više načina i to kroz usta, kožu te putem dišnih organa. Životinje se pak pesticidima najčešće truju konzumirajući tretirane biljke, dok do oštećenja biljaka dolazi izravno putem aplikacije pesticida. Čak i kada ne izazivaju akutna trovanja, pesticidi su opasni jer imaju sposobnost nakupljanja u tkivima ljudi i životinja (ponajviše u masnom tkivu, jetri i bubrezima).

Puno je pozornosti dano problemu trovanju mlijeka dojilja pesticidima. Pesticidi u mlijeku dojilja potječu od razgradnje masti u ljudskom organizmu, gdje su inače uskladišteni. U Italiji, reizdui pesticida nađeni su u mlijeku dojilja svega četiri dana nakon poroda. U nekim slučajevima koncentracija DDT-ija u mlijeku dojilja bila je čak viša 127 puta nego u kravljem mlijeku. Istraživanje provedeno u Francuskoj pokazalo je kako su koncentracije DDT-ija, pesticida na bazi kloriranih ugljikovodika i karbonata, u mlijeku dojilja još uvijek znatno više od dozvoljenih količina koje pripisuje Svjetska zdravstvena organizacija (WHO). Istraživanja također ukazuju na činjencu da mlijeko dojilja koje konzumiraju većinom eko-hranu, sadrži znatno manje rezidua pesticida. Mlijeko dojilja, u čijoj prehrani eko-sačinjava više od 80%, sadrži oko 70% manje pesticida negoli kod dojilja koje konzumiraju hranu konvencionalnog porjekla. Također je zanimljivo i to, da mlijeko dojilja-vegetarijanki nerijetko sadrži i do 35 puta manje ostatak pesticida u usporedbi s dojiljama koje nisu vegetarijanke, a što i ne iznenađuje, budući da, kao što je već istknuto, pesticidi imaju sklonost nakupljanja u masnim tkivima.

Utjecaj aktivnih tvari sadržanih u pesticidima na zdravlje ljudi prilikom akutne izloženosti u većini slučajeva je poznat, međutim manje je poznato kakvi su učinci tih tvari prilikom izloženosti manjim koncentracijama u dužem vremenskom razdoblju. Takva ispitivanja provode se na manjim sisavcima te se utvrđuje utjecaj na zdravlje sisavaca. Svjetska zdravstvena organizacija djelovanje pesticida određuje ispitivanjima njihove akutne toksičnosti u istraživanjima koja se provode na štakorima koji su oralno izloženi djelovanju pesticida [1]. Akutna toksičnost opisuje se kao štetan učinak koji se pojavljuje u kratkom vremenskom razdoblju nakon unošenja jedne doze ispitivane supstance ili nakon njezinog višekratnog unošenja tijekom 24 sata. Kada testirana populacija prilikom oralne izloženosti određenoj dozi pokazuje smrtnost od 50% smatra se da je postignuta akutna toksičnost, koja se označava kao LD50 (Median Lethal Dose 50%). Najčešći način ulaska pesticida u ljudski organizam je apsorpcijom putem kože, što se često događa na radnim mjestima prilikom svakodnevne primjene pesticida. Obično se određuje relativna apsorpcija u koži usporedbom apsorpcije na pojedinim dijelovima kože sa stupnjem apsorpcije na podlaktici. Kod ljudi do najveće apsorpcije dolazi na koži glave, tj. na vlasištu i u području uha, kao i u genitalnom području, a do manje apsorpcije dolazi na trbuhu i rukama te na podlaktici (slika 2.).



Slika 3: Relativna apsorpcija pesticida u ljudskom tijelu [5]

3.2.3 Perzistentnost (nerazgradivost) pesticida

Pesticidi koji uđu u eko sustav kao i sve ostale tvari, podliježu procesu razgradnje. Neki se međutim pesticidi odlikuju izrazitom postojanošću (nerazgradivošću). Ovo je nepoželjno, budući da isti djeluju i nakon što su već obavili svoju zadaću koju im je čovjek namijenio, onečišćujući (trujući) pritom i dalje sve oko sebe. Među ovim, teško razgradivim pesticidima, jedan od najozloglašnijih je DDT, pesticid čije ostatke u tlu i hrani, usprkos činjenici da se u većini europskih zemalja ne koristi više od 30 godina, nalazimo i dan danas. Tlo je inače najveće „skladište“ nerazgrađenih pesticida te kao filter zadržava većinu pesticida no neki ipak završe u podzemnim vodama te ih tako zagade.

3.2.4 Pojava rezistentnosti nametnika na pesticide

Česta upotreba novih, selektivnijih pesticida pojačala je otpornost bolesti i štetnika spram pesticida. U praksi, ovo dovodi do situacije pri kojoj pesticid koje je bio učinkovit još do prije nekoliko mjeseci, više ne djeluje, budući da malobrojne individue nametnika koje su iz nepoznatih razloga otporne i prežive tretman, stvaraju potomstvo koje je „slika i prilika“ roditelja, tj. otpornost na novi pesticid. Ova igra „mačke i miša“ ne pogoduje nikome osim nametnicima, budući da proizvođači pesticida stalno nanovo moraju stvarati nove vrste pesticida, a potrošači ih češće kupovati i skuplje plaćati.

3.2.5 Stockholmska konvencija

Do početka 1990-ih nepolarne opasne tvari, tj. postojana organska zagađivala (POP) i teški metali bili su u središtu pozornosti i osviještenosti kao prioritetna zagađivala, koja su uvrštena u program intenzivnog nadzora. Radi rješavanja toga globalnog problema, 2001. je potpisana Stockholmska konvencija, prema kojoj zemlje potpisnice pristaju smanjiti ili ukloniti proizvodnju, uporabu ili ispuštanje dvanaest najopasnijih kemijskih spojeva ili skupina spojeva². To su: aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mirex, toksafen, poliklorirani bifenili, poliklorirani dioksini i poliklorirani furani. Konvencijom se propisuju uvjeti koje svaka stranka Konvencije treba ispuniti kako bi se postiglo ukidanje proizvodnje, uporabe, uvoza i izvoza postojanih

² Tzv. „dvanaest okaljanih“ (engl. *dirty dozen*)

organskih spojeva na globalnoj razini. Kao posljedica toga postiglo bi se značajno smanjenje ili potpuno uklanjanje ispuštanja tih spojeva u okoliš. Republika Hrvatska potpisala je Stockholmsku konvenciju o postojećim organskim onečišćujućim tvarima 23. svibnja 2001. godine. Konvencija je stupila na snagu 17. svibnja 2004. [2]

3.2.6 Uklanjanje pesticida iz vode

Neki od načina uklanjanja pesticida iz vode su: adsorpcija na aktivnom ugljenu, kloriranje, UV kataliza, ozoniranje i dodavanje ferita.

Adsorpcija je proces kojim se pesticid uklanja iz vode adsorpcijom na aktivnom ugljenu. Onečišćena voda prolazi kroz filter koji sadrži aktivni ugljik u obliku granula ili praha. Pesticid koji se nalazi u vodi dolazi na površinu čestice aktivnog ugljena te zbog manjeg tlaka unutar pore čestice ulazi u česticu aktivnog ugljena te se u njoj zadržava.

Kloriranje se koristi za ubrzavanje razgradnje pesticida djelovanjem aktivnog klora. Pritom je važno paziti na koncentraciju klora, jer u većim koncentracijama uništava i mikroorganizme koji mogu ubrzati razgradnju pesticida.

UV fotoliza zasniva se na primjeni UV zračenja pri valnim duljinama 10-400 nm. Pesticidi adsorbiraju energiju koju dobiju iz fotona elektro-magnetskog zračenja te se razgrađuju na jednostavnije molekule.

Ozoniranje je proces u kojem se molekule ozona ubacuju u onečišćenu vodu. Zbog nestabilnosti, ozon se u vodi razdvaja na molekulu kisika i slobodni radikal ($O^2\cdot$). Slobodni radikal iz ozona se veže na molekulu pesticida te se formira spoj koji se naposljetku izdvaja iz vode.

Ferit je spoj željeza (FeO_4^{2-}) koji se u krutom stanju dodaje u vodu. Ferit je u vodi jako nestabilan te se veže za prisutne metale i nemetale koji su prisutni u vodi. Nakon obrade nastali spojevi se iz vode uklanjaju filtriranjem [4].

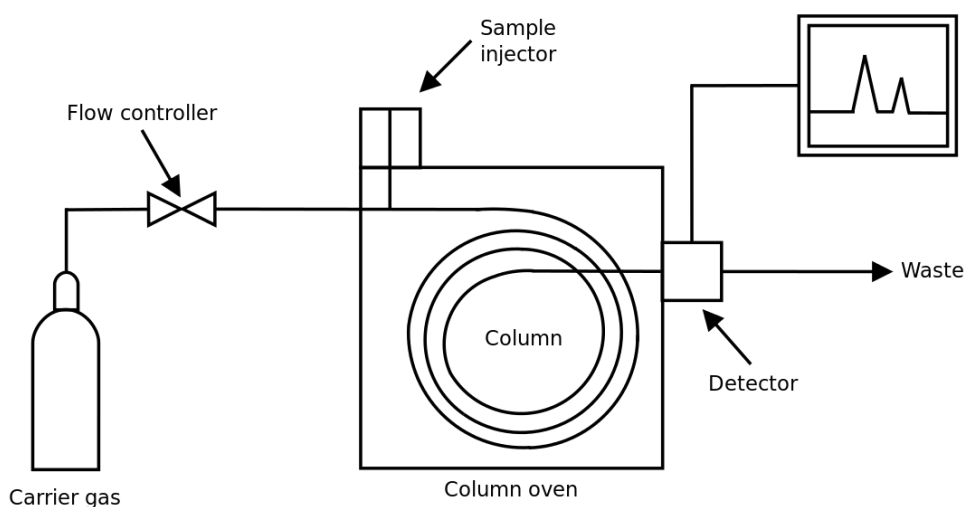
3.3 Metode analize pesticida

3.3.1 Plinska kromatografija

Plinska kromatografija je vrsta kromatografije koja se koristi u analitičkoj kemiji za odvajanje i analizu smjesa koje mogu ispariti bez razgradnje. U plinskoj kromatografiji mobilna faza je u plinovitom stanju, a stacionarna faza može biti tekuća ili čvrsta. Mobilna

faza (plin nosač ³) nosi komponente smjese kroz stupac kromatografa. Uzorak se prije uvođenja u stupac mora pretvoriti u plinovito stanje. Ovisno o vrsti analizirane tvari razlikuje se i stacionarna faza koja je mikroskopski sloj tekućine ili polimera na inertnom čvrstom nosaču, unutar komada stakla ili metala cijevi koji se naziva kolona.

Plinoviti spojevi se analiziraju u interakciji sa stijenkama u koloni koja je presvučena sa stacionarnom fazom. Ovo uzrokuje da svaki spoj eluiru⁴ u različito vrijeme – što nazivamo vremenom zadržavanja spoja. Usporedbom tih vremena zadržavanja je ono što plinskoj kromatografiji daje analitičku korist.



Slika 4: Shema plinskog kromatografa [4]

Kao što se i vidi na slici, komponente plinskog kromatografa su:

- Rezervoar s plinom nosačem
- Regulator tlaka i protoka
- Injektor osigurava sredstva za uvođenje uzorka u neprekidnom protoku plina nosioca. Ulazni je komad hardvera pričvršćen za glavu stupca
- Stupac kromatografa
- Detektor je uređaj za otkrivanje komponenti smjese koje eluiraju s kolone za kromatografiju

³ Uglavnom je to neki inertan plin poput helija ili nereaktivan poput dušika.

⁴ Eng. elute - uklanjanje (adsorbirane tvar) ispiranjem s otapalom, posebno u kromatografiji

4 EKSPERIMENTALNI DIO

4.1 Zadatak rada

Zadatak ovog završnog rada je u uzorku rijeke Vele Rike odrediti količinu rezidua pesticida te detaljno objasniti dobivene rezultate. Analiza uzorka je provedena na Zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije na Zdravstveno-ekološkom odjelu, točnije na odjelu za pesticide. To je akreditirani laboratorij za analizu pesticida u vodi, hrani i predmetima opće uporabe. Analiza je provedena metodom plinske kromatografije te dijelom i masenom spektrofijom.

4.2 Materijali

Uzorak za analizu je uzet u staklenu bocu s brušenim čepom zapremnine 1 litre. Uzorak je reprezentativan jer se uzimao s 5 sabirnih mjesta s obzirom na 10 km dugu Velu Riku.



Slika 5: Sabirno mjesto u mjestu Draga Bašćanska za Velu Riku

Za pripremu uzorka za analizu korištene su slijedeće kemikalije:

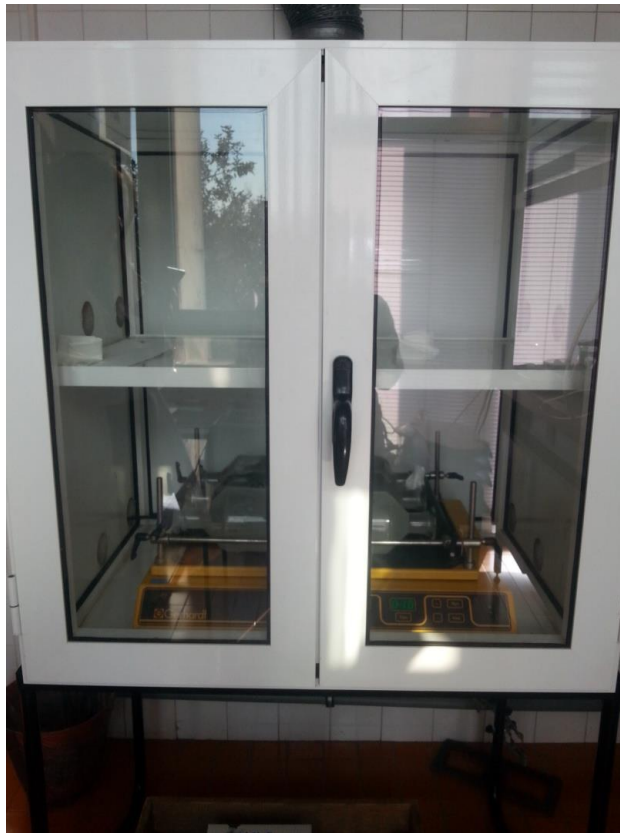
- a. n-heksan – p.a.
- b. Natrijev sulfat – p.a.

4.3 Analiza uzorka

4.3.1 Priprema uzorka za analizu

Priprema se radi za klorirane pesticide, organofosforne pesticide, Alaklor i pentaklorfenole. Postupak je slijedeći:

1. Odlije se dio vode iz boce (otprilike do crte)
2. Ukoliko su vidljive čestice porijeklom iz mjesta sabiranja, uzorak se mora filtrirati. Vrlo je važno da se kod pripreme uzorka uklone sve strane tvari poput zaostalih algi ili sitnih komada travki kako kod očitavanja ne bi se pojavili pogrešni rezultati.
3. Doda se 50 cm³ diklormetana u bocu s uzorkom te se stavi magnet i pipac na vrh boce
4. Mućka se 10 minuta na mješalici u digestoru na 600 okretaja u minuti



Slika 6: Mućkanje uzorka

5. Magnet se odstrani iz boce i boca se okrene naopačke. Donji sloj diklormetana (CH_2Cl_2), prebaci se u okruglu tikvicu s ravnim dnom preko lijevka s filter papirom i žarenim natrijevim sulfatom, Na_2SO_4



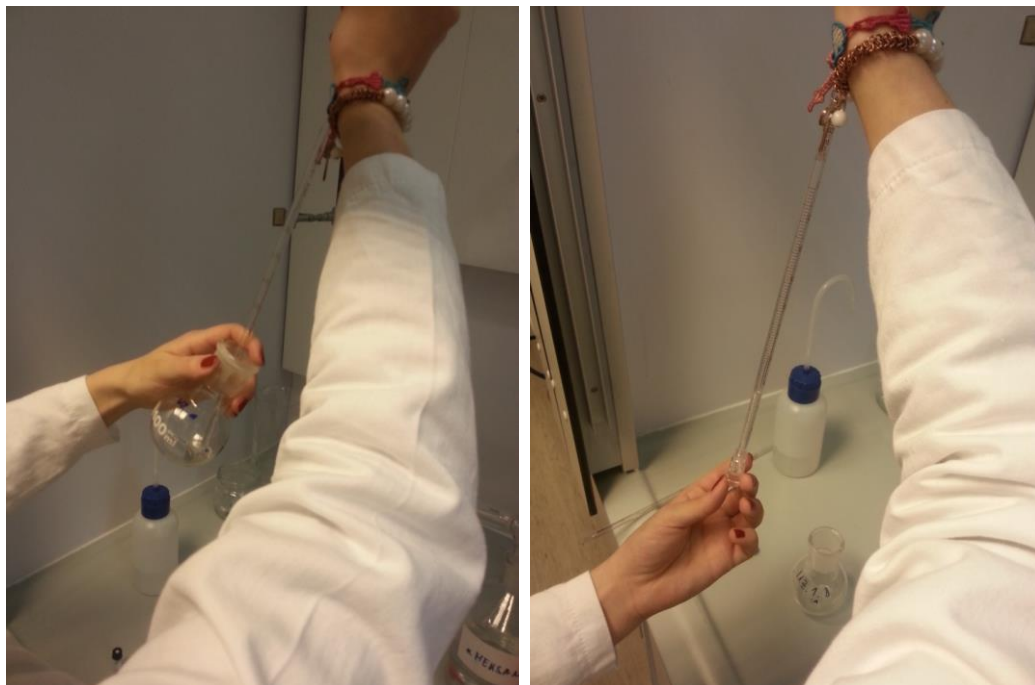
Slika 7: Filtracija uzorka s natrijevim sulfatom

6. Sakupljeni ekstrakt se uparava na Rotavaporu do suha



Slika 8: Uparavanje uzorka na Rotavapor-u

7. Nakon što je uzorak uparen, pipetom se prenese u bočicu za analizu zapremnine 2 mL te se tikvica u kojoj je uzorak bio uparavan ispere s 1 mL heksana i prelije u bočicu za analizu



Slika 9: Pipetiranje uparenog uzorka, Slika 10: Ispuštanje uparenog uzorka u bočicu za analizu

4.4.2 Analiza uzorka

Pripremljen uzorak stavlja se u uređaj GCMS-qp2010 plus, točnije plinski kromatograf i maseni spektrometar koji analizira uzorak s velikom preciznošću. Rezultati su prikazani u grafičkom obliku i tablično s navedenim maksimalnim dopuštenim vrijednostima. Tvari koje detektira uređaj prikazane su u pikovima⁵ koji se mjere s obzirom na visinu i širinu krivulje te im se na taj način određuje količina. Vrlo je važno da se kod pripreme uzorka uklone sve strane tvari poput zaostalnih algi ili sitnih komadića travki kako kod očitavanja ne bi se pojavili pogrešni rezultati. Njime se analiziraju pesticidi na bazi klora.

⁵ krivulja prikazana u grafu

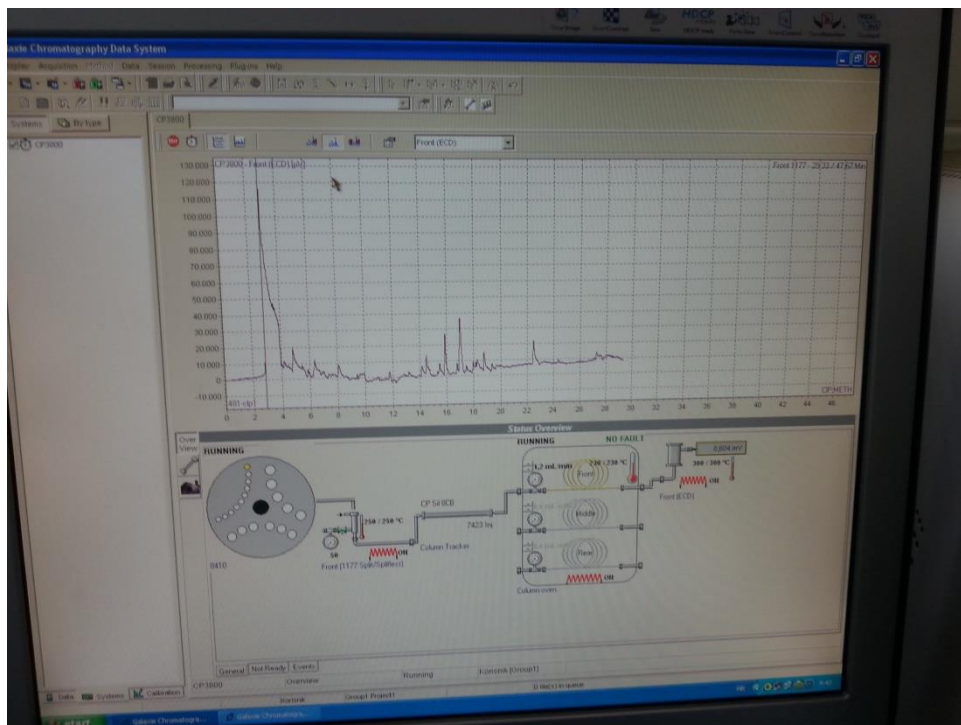


Slika 11: GCMS-qp2010 plus plinski kromatograf i maseni spektrometar

Za analizu organofosfornih inestkicida koristi se uređaj Varian GC CP 3800 koji se bazira na plinskoj kromatografiji te zbog velike točnosti se smatra jednim od najboljih uređaja za određivanje pesticida na tržištu. Rezultate također kao i prethodni uređaj izbacuje grafički i tablično s maksimalnim dopuštenim vrijednostima. Analiza svakog uzorka se direktno prati na monitoru gdje se prikazuju pikovi na grafu te se u svakom trenu može vidjeti u kojem je stadiju analiza.



Slika 12: uređaj Varian GC CP 3800, Slika 13: Utori za stavljanje uzoraka za analizu



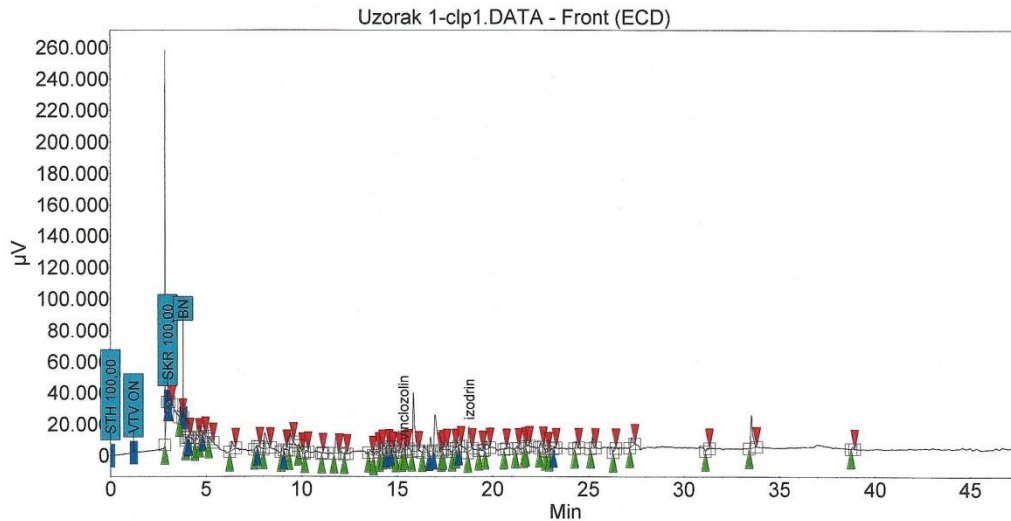
Slika 14: Direktni prikaz analize na monitoru

5 REZULTATI

Chromatogram : Uzorak 1-clp1_channel1

System : CP3800
 Method name : PEST_MIX
 Calibration: PEST_MIX\PEST_MIX-08-11-2013\PEST_MIX-08-11-2013
 User : ZZJZPGZ-S&V
 Runname: Uzorak 1-clp1
 Runinfo : Vela Rika, Draga Bascanska

Acquired : 10.4.2015 10:02:33
 Processed : 10.4.2015 11:48:08
 Printed : 10.4.2015 11:48:46
 Sample mass: 1000,000
 Dillution: 1,000



Name	Time [Min]	Quantity [ug/L]	Area [µV.Sec]	Area [µV.Min]	Height [µV]	Ret. time Offset [Min]
HCB	11.00	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
pentaklorfenol	12.54	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
vinclozolin	15.31	0.0003	8519.2	142.0	2055.6	0.04
alaktor	15.63	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
izodrin	18.75	0.0023	95690.5	1594.8	16081.3	0.01
captan+tolifluanid	19.79	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
iprodion	30.30	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Total		0.0026	1858409.8	30973.5	505821.4	

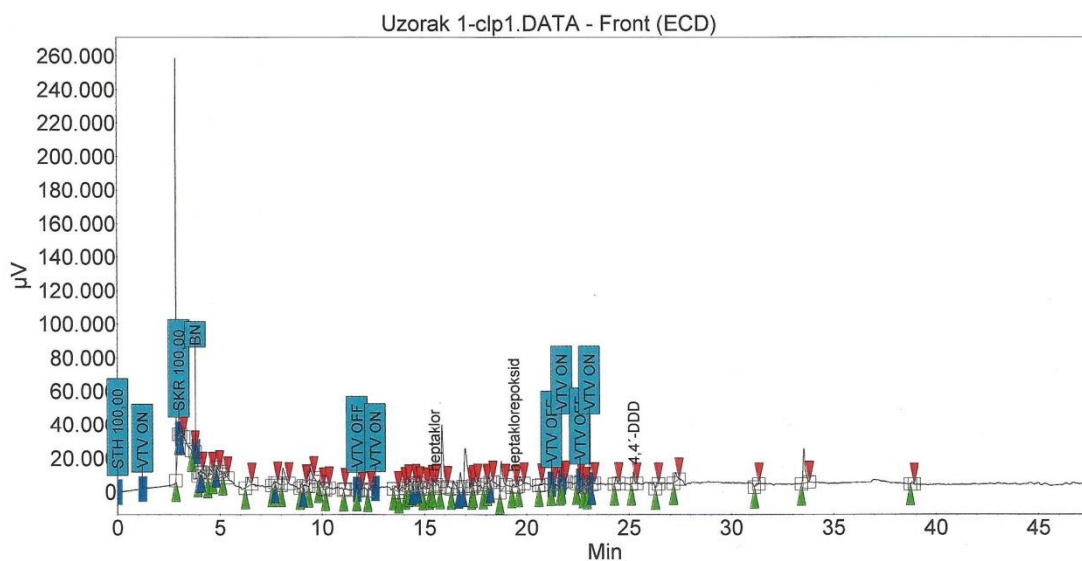
Granice kvantifikacije
ug/L
0.001
0.001
0.001
0.003
0.001
0.02
0.005

Slika 15: kromatogram 1, osnovna analiza za ukupne rezidue pesticida

Chromatogram : Uzorak 1-clp1_channel1

System : CP3800
 Method name : CIP
 Calibration: CIP-standard\i\CIP-kalibracija\2014\CIP-21-05-2014\CIP-21-05-2014
 User : ZZJZPGZ-S&V
 Runname: Uzorak 1-clp1
 Runinfo : Vela Rika, Draga Bascanska

Acquired : 10.4.2015 10:02:33
 Processed : 10.4.2015 11:45:04
 Printed : 10.4.2015 11:45:23
 Sample mass: 1000,000
 Dillution: 1,000

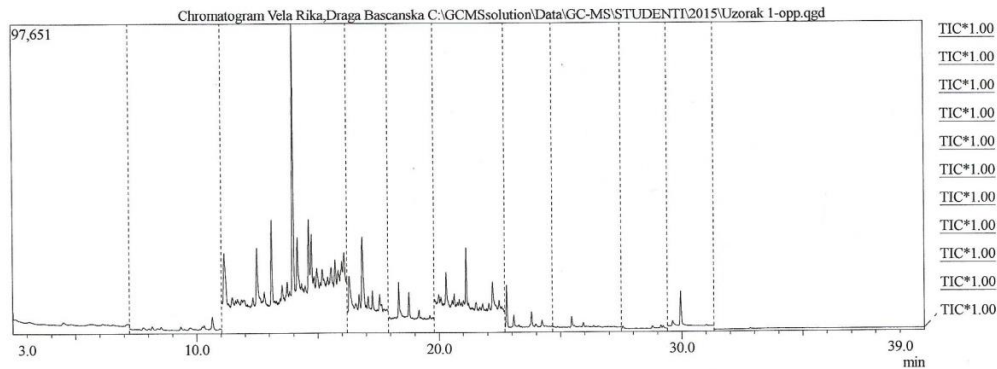


Name	Time [Min]	Quantity [ug/L]	Area [µV.Sec]	Area [µV.Min]	Height [µV]	Ret. time Offset [Min]	Granice kvantifikacije ug/L
alfa-HCH	10.65	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.001
beta-HCH	11.90	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.001
lindan	12.08	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.001
delta-HCH	13.22	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.001
heptaklor	15.47	0.0006	18695.0	311.6	3956.8	-0.02	0.001
aldrin	17.24	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.001
heptaklorepsid	19.36	0.0002	9202.0	153.4	1812.9	-0.04	0.001
gama-klordan	20.69	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.001
endosulfan I	21.32	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.001
alfa-klordan	21.53	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.001
dieldrin	22.75	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.002
4,4'-DDE	22.90	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.002
endrin	23.89	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.002
endosulfan II	24.46	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.002
4,4'-DDD	25.21	0.0009	33013.7	550.2	7382.0	-0.04	0.002
endrin aldehid	25.54	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.002
endosulfan sulfat	26.89	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.002
4,4'-DDT	27.31	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.002
endrin keton	29.48	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.002
metoksiklor	31.12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.010
Total		0.0017	1879325.1	31322.1	507360.8		

Slika 16: kromatogram 2, analiza za pesticide na bazi klora

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Analyzed : 10.4.2015. 17:02:27
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Vela Rika,Draga Bascanska
 Sample ID : Uzorak 1
 Tray : Tray2
 IS Amount : [1]-1
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 2
 Injection Volume : 1.00
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\GC-MS\STUDENTI\2015\Uzorak 1-opp.qgd
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\GC-MS\STUDENTI\2015\Uzorak 1-opp.qgd
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\GC-MS\Uzorci\OPP-SIM-04-02-2015.qgm
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\GC-MS\Uzorci\OPP-SIM-04-02-2015.qgm
 Report File : C:\GCMSsolution\Data\GC-MS\Uzorci\opp-vode.qgr
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune\1\01-04-2015.qgt
 [Comment]
 Sampler File Name : Single Step GC Injection MS.PME
 Modified by : Admin
 Modified : 13.4.2015. 7:07:23



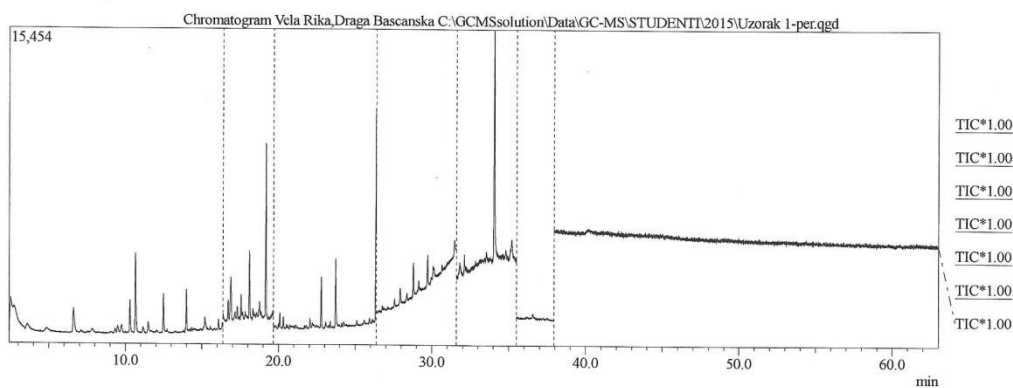
ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc. Ur	Recovery	Name
1	-	109.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Dichlorvos
2	-	127.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Mevinphos
3	-	88.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Demeton-O
4	-	158.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Etoprophos
5	-	109.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Naled
6	-	127.05	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Monocrotophos
7	-	322.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Sulfotep
8	-	75.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Phorate
9	-	88.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Demeton-S
10	-	179.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Diazinon
11	-	88.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Disulfoton
12	-	263.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Methyl parathion
13	-	285.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Ronnel
14	-	173.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Malathion
15	-	278.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Fenthion
16	-	314.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Chlorpyrifos
17	-	292.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Parathion
18	-	297.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Trichloronat
19	-	209.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Tributyl phosphorotrithio
20	-	328.90	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Tetrachlorvinphos
21	-	309.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Prothiofos
22	-	215.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Imazalil
23	-	292.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Fensulfothion
24	-	156.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Bolstar
25	-	157.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	EPN
26	-	160.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Azinphos-Methyl
27	-	362.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Coumaphos
28	-	267.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	-	Chlorfenvinfos

Granica detekcije za svaki OPP 0,01 ug/L

Slika 17: kromatogram 3, rezultat analize za organofosforne insekticide

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Analyzed : 10.4.2015. 19:16:55
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Vela Rika,Draga Bascanska
 Sample ID : Uzorak 1
 Tray : Tray2
 IS Amount : [1]=1
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 2
 Injection Volume : 1.00
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\GC-MS\STUDENT\2015\Uzorak 1-per.qgd
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\GC-MS\STUDENT\2015\Uzorak 1-per.qgd
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\GC-MS\Uzorec\PERM-SIM-06-02-2015.qgm
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\GC-MS\Uzorec\PERM-SIM-06-02-2015.qgm
 Report File : C:\GCMSsolution\Data\GC-MS\Uzorec\per-vode.qgr
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System1\Tune\01-04-2015.qgt
 [Comment]
 Sampler File Name : Single Step GC Injection MS.PME
 Modified by : Admin
 Modified : 13.4.2015. 7:09:27



Quantitative Result Table						
ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc. Conc.Ur	Recovery Name
1	-	205.90	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Dicloran
2	-	177.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Tefluthrine
3	-	252.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Pendimethalin
4	-	181.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Cyhalothrin
5	-	183.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- cis-Permethrin
6	-	183.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- trans-Permethrin
7	-	163.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Cyfluthrin I
8	-	163.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Cyfluthrin II
9	-	163.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Cyfluthrin III
10	-	163.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Cyfluthrin IV
11	-	163.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Cypermethrin I
12	-	163.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Cypermethrin II
13	-	163.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Cypermethrin III
14	-	163.00	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Cypermethrin IV
15	-	167.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Fenvalerate I
16	-	167.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Fenvalerate II
17	-	181.10	---	---	N.D.(Ref) ug/L	- Deltamethrin

Group Result					
Group #	Group Name	Conc.	Unit	Area	Height
1	Cyfluthrin	-0.054	ng/uL	0	0
2	Cypermethrin	-0.036	ng/uL	0	0
3	Fenvalerate	-0.023	ng/uL	0	0
Total				0	0

Granica detekcije 0,01/0,05 ug/L

Slika 18: kromatogram 4, rezultati analize za piretroidne insekticide

6 RASPRAVA

Nakon odrađene analize u uzorku su pronađene rezidue nekoliko vrsta pesticida, a većina ih je u dozvoljenim količinama.

Kao što se vidi iz kromatografa 1 (slika 15.), u ovom istraživanju pronađene su rezidue **vinclozolina** ($C_{12}H_9Cl_2NO_3$) koji je po svome sastavu klorirani pesticid. Vinclozolin je bezbojni kristal specifičnog mirisa. Koristi se kao fungicid. Koristi se protiv ušiju i plijesni u vinogradima te za zaštitu voća i povrća poput salate, kivija, malina i graha [8]. Radi toga smatramo da je došao u vodu putem okolnih polja vinograda nakon tretiranja oranice.

U ovom uzorku njegova količina je $0,0003 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a dopuštena vrijednost iznosi $0,001 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ što je unutar dopuštenih granica.

Od kloriranih pesticida pronađene su rezidue **izodrina** ($C_{12}H_8Cl_6$) kao što se i vidi na kromatografu 1 (slika 15.) Izodrin je organoklorni insekticid koji je izomer aldrina. Aldrin je svrstan u 12 opasnih kemijskih spojeva te je Stocholmskom konvencijom zabranjena njegova upotreba (opširnije u poglavlju 2.2.5.). Izodrin se koristio u suzbijanju malarije, točnije za suzbijanje komaraca prijenosnika. Izodrin je, kao i ostali pesticidi 1940-ih godina, korišten kao alternativa DDT-u, no 1990. godine je otkrivena njegova toksičnost te je zabranjen te iste godine. U vodi se uglavnom adsorbira na suspendirane čestice, organske tvari, tlo i sedimente. Kao tvar je slabo hlapljiv i ne isparava vrlo lako pa se i u atmosferi slabo razgrađuje. To mu daje sposobnost da rasprši na veće udaljenosti zbog dugog zadržavanja u atmosferi. [10]

U ovom uzorku pronađena je količina $0,0023 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a dopuštena vrijednost je $0,001 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ta količina je 2,3 puta veća nego što je dopušteno te se ova rijeka smatra zagađenom. Zbog tako visoke razlike između pronađene i dopuštene vrijednosti, može se zaključiti da je netko od vlasnika oranica koristio moguće zalihe izodrina nabavljene prije njegove zabrane.

Na kromatogramu broj 2, slika 16, vidi se određena količina heptaklora. **Heptaklor** ($C_{10}H_5Cl_7$) je insekticid koji je u prošlosti imao svoju primjenu do 1974. godine, kada je zabranjena njegova proizvodnja u SAD-u. Heptaklor je krutina bijele do lagano potamnjele smolaste boje. Ne gori i netopljiv je u vodi. Vrlo su ograničene informacije dostupne o zdravstvenim učincima heptaklora kod ljudi. Može izazvati bolest ako se udiše, putem apsorpcije kože i / ili gutanjem. Ispitivanjem na životinjama je

dokazan učinak na jetru i središnji živčani sustav od oralne izloženosti. Kronično udisanje i oralno izlaganje od strane ljudi može biti povezana s neurološkim učincima, uključujući razdražljivost i vrtoglavicu. Neka istraživanja kod ljudi su pokazala povezanost heptaklora i karcinoma, a kod životinja su dokazani tumori na jetri. EPA⁶ je klasificirala heptaklor kao skupinu B2, vjerojatni ljudski karcinogen. [12] Stockholmskom konvencijom je zabranjena njegova upotreba (opširnije u poglavlju 2.2.5.). Koncentracija heptaklora u ovom uzorku je 0,0006 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a dopušteno je 0,001 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ što je unutar granice.

Zbog tako male količine rezidua heptaklora možemo pretpostaviti da su to rezidue od tretiranja površine prije dugog niza godina koje su zadržane do danas zbog spore razgradnje u okolišu.

Heptaklorepoksid ($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_7\text{O}$) je produkt oksidacije heptaklora kod ljudi, biljaka i životinja nakon izlaganja heptakloru. Na slici 16, kromatografu broj 2 je prikazana određena pronađena količina heptaklorepoksidu u uzorku. Javlja se i u tlu te u ili na usjevima kada se naprave tretmani heptaklorom. Koristi se za suzbijanje glodavaca, kukaca i biljaka. Nalazimo ga u obliku bijelog praha s mirisom na naftalin. Tijekom njegove razgradnje otpuštaju se toksični plinovi klorovodik i ugljikov monoksid. Kod ljudi ima sličan učinak kao heptaklor jer je produkt njegove razgradnje u organizmu. [13] Količina koja je pronađena u uzorku iznosi 0,0002 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a dopuštena količina je 0,001 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ što je unutar granice. Pretpostavljamo da je u uzorak dospio kao produkt razgradnje heptaklora nakon tretiranja površine.

Na kromatografu 2, slika 16., vidimo da su pronađene rezidue DDD-a. **DDD (diklordifenildikloreten, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$)** je bezbojna kristalna krutina netopljiva u vodi, a topiva u organskim otapalima. Produkt je razgradnje pesticida DDT. Otrovan je ako se udiše, apsorbira putem kože ili se proguta. Kada se zagrije dolazi do razgradnje i otpušta se toksičan plin klorovodik. EPA ga je također svrstala u grupu B2, točnije vjerojatni ljudski karcinogen, zbog nastalih tumora na plućima i jetri kod štakora. Njegova upotreba je zabranjena u današnjoj poljoprivredi. [14] Koncentracija DDD-a u ovom uzorku je 0,0009 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a dozvoljeno je 0,002 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ što je unutar granica. U uzorak je dospio kao

⁶ Enviromental Protection Agency

produkt razgradnje DDT-a koji je u obliku aerosola dospio na površinu ili je površina njime tretirana. Smatramo da su rezidue DDD-a, zbog pronađene male količine, nerazgrađeni ostaci nakon tretiranja.

Od pesticida na bazi klora su pronađeni gore navedeni, a od organofosforinih insekticida i piretroidnih insekticida nije pronađen niti jedan od onih navedenih u Pravilniku za analizu voda.

U Narodnim novinama pod brojem 78/98 izdana je Uredba o opasnim tvarima u vodama gdje se propisuje, koje se tvari i u kojoj količini u skladu s člankom 70. stavkom 1. Zakona o vodama smatraju opasnim tvarima u vodnom okolišu. U tablici 1. su izdvojeni samo pesticidi. [15]

PESTICIDI	KOPNE NE VODE		MORE	
	I i II vrsta	III-V vrsta	1 ⁷	2 ⁸
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Heptaklor	0,001	0,001	0,001	0,001
Klordan	0,01	0,1	0,001	0,004
Metoksiklor	0,03	0,3	0,03	0,3
Toksafen (Kamteklor)	0,005	0,05	0,005	0,05
Ostali organoklorirani pesticidi	0,001	0,01	0,001	0,01
Ostali organofosforini i karbamatni pesticidi	0,01	0,1	0,01	0,1
DDT (ukupni)	0,001-0,005	0,005-0,05	0,001-0,005	0,005-0,05

Tablica 1: Popis pesticida s dozvoljenim vrijednostima u kopnenim vodama i moru [15]

⁷ More 1, vrijednosti se odnose na obalno more,

⁸ More 2, vrijednosti se odnose na more koje je izravno pod utjecajem onečišćenja s kopna i otoka, i to: na mjestima ispusta otpadnih voda (približno 100 m od difuzora) i na ušću vodotoka, odnosno kanala (u točki izmiješanosti)

7 ZAKLJUČAK

Analizom uzorka dobiveni su rezultati:

- Pronađene su rezidue vinclozolina u količini od $0,0003 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a dopuštena vrijednost iznosi $0,001 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ što je unutar dopuštenih granica. Smatramo da je došao u vodu putem okolnih polja vinograda nakon tretiranja oranice.
- U ovom uzorku pronađena je količina $0,0023 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ izodrina, a dopuštena vrijednost je $0,001 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ta količina je 2,3 puta veća nego što je dopušteno te se ova rijeka smatra zagađenom. Zbog tako visoke razlike između pronađene i dopuštene vrijednosti, može se zaključiti da je netko od vlasnika oranica koristio moguće zalihe izodrina nabavljene prije njegove zabrane.
- Koncentracija heptaklora u ovom uzorku je $0,0006 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a dopušteno je $0,001 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ što je unutar granice. Zbog tako male količine rezidua heptaklora možemo pretpostaviti da su to rezidue od tretiranja površine prije dugog niza godina koje su zadržane do danas zbog spore razgradnje u okolišu.
- Količina heptaklorepoksida koja je pronađena u uzorku iznosi $0,0002 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a dopuštena količina je $0,001 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ što je unutar granice. Pretpostavljamo da je u uzorak dospio kao produkt razgradnje heptaklora nakon tretiranja površine.
- Koncentracija DDD-a u ovom uzorku je $0,0009 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a dozvoljeno je $0,002 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ što je unutar granica. U uzorak je dospio kao produkt razgradnje DDT-a koji je u obliku aerosola dospio na površinu ili je površina njime tretirana. Smatramo da su rezidue DDD-a, zbog pronađene male količine, nerazgrađeni ostaci nakon tretiranja.
- Rezultati ovog istraživanja su u dozvoljenim granicama toksičnosti.

Analizom su pronađeni rezidui pesticida na bazi klora koji su uglavnom zabranjeni unazad nekoliko godina pa i desetljeća, što nam govori kako smo unazad 50 godina cjelokupno čovječanstvo u poljoprivredi koristili vrlo štetne kemikalije za koje i nismo bili sigurni hoće li ostaviti posljedice u okolišu i na nas. Danas plaćamo svoj danak za sva nerazmišljanja u prošlosti.

Problem pesticida danas je velik i ne pridaje mu se dovoljna važnost. Javnost se svakodnevno treba obavještavati o tekućem problemu istih jer neznanjem uništava se cijeli planet. Danas se poljoprivreda nalazi se na velikoj raskrsnici između očuvanja planeta i okretanja ekološkoj poljoprivredi, ili nastavljanja sa suvremenom poljoprivredom s pesticidima da bi se u potpunosti zadovoljile potrebe stanovništva za poljoprivrednim proizvodima. Pomirenje tih suprotnosti je izazov kojeg znanost i praksa našeg vremena mora riješiti za bolje sutra stanovništva i planeta.

8 LITERATURA

- [1] Znaor D, **Ekološka poljoprivreda**, Globus, Zagreb, 1996., Str: 209-211
- [2] Kaštelan-Macan M.; Petrović M., **Analitika okoliša**, HINUS i fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, ožujak 2013.
- [3] **Anonymus**, https://en.wikipedia.org/wiki/Environmental_impact_of_pesticides#Water 14.7.2015.
- [4] A. Bourgeois, E. Klinkhamer, J. Price, **Pesticide Removal from Water**, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Massachusetts, 2012
- [4] **Anonymus**, https://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography 14.7.2015
- [5] **Anonymus**, http://ohioline.osu.edu/b745/b745_4.html 14.7.2015.
- [6] Valković V. i suradnici, **Otok Krk: Najbitnije značajke prirodnog okoliša**, Udruga Lijepa Naša, Zagreb, svibanj 2014.
- [7] Uredba o standardu kakvoće voda http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_73_1463.html pristupljeno 30.7.15.
- [8] **Anonymus**, <https://en.wikipedia.org/wiki/Vinclozolin> pristupljeno 20.8.2015.
- [9] **Anonymus**, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/vinclozolin#section=Top> pristupljeno 20.8.2015.
- [10] **Anonymus**, <http://www.coastalwiki.org/wiki/Isodrin> pristupljeno 20.8.2015.
- [11] **Anonymus**, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10066#section=Top> pristupljeno 20.8.2015.
- [12] **Anonymus**, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/heptachlor#section=Top> pristupljeno 20.8.2015.
- [13] **Anonymus**, http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/heptachlor_epoxide#section=Top pristupljeno 21.8.2015.
- [14] **Anonymus**, http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/p_p_-DDD#section=Top pristupljeno 21.8.2015.

[16] **Anonymus**, http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/1998_06_78_1047.html
pristupljeno 13.9.2015.

9 PRILOZI

Popis slika

Slika 1. Otok Krk s označenim rijekama i potocima [6]	4
Slika 2: Kruženje pesticida u prirodi	6
Slika 3: Relativna apsorpcija pesticida u ljudskom tijelu [5]	8
Slika 4: Shema plinskog kromatografa [4]	11
Slika 5: Sabirno mjesto u mjestu Draga Bašćanska za Velu Riku	13
Slika 6: Mućkanje uzorka	14
Slika 7: Filtracija uzorka s natrijevim sulfatom.....	15
Slika 8: Uparavanje uzorka na Rotavapor-u.....	15
Slika 9: Pipetiranje uparenog uzorka,.....	16
Slika 10: Ispuštanje uparenog uzorka u bočicu za analizu	16
Slika 11: GCMS-qp2010 plus plinski kromatograf i maseni spektrometar.....	17
Slika 12: uređaj Varian GC CP 3800,.....	18
Slika 13: Utori za stavljanje uzoraka za analizu.....	18
Slika 14: Direktni prikaz analize na monitoru.....	18
Slika 15: kromatogram 1, osnovna analiza za ukupne rezidue pesticida	20
Slika 16: kromatogram 2, analiza za pesticide na bazi klora.....	21
Slika 17:kromatogram 3, rezultat analize za organofosforne insekticide.....	22
Slika 18: kromatogram 4, rezultati analize za piretroidne insekticide	23

Popis tablica

Tablica 1: Popis pesticida s dozvoljenim vrijednostima u kopnenim vodama i moru [15]	27
--	----