

Poliaromatski ugljikovodici u vodi

Raguž, Marijana

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:030027>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-30**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Preddiplomski studij geološkog inženjerstva

Marijana Raguž

G 2193

POLIAROMATSKI UGLJIKOVODICI U VODI

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2022.



KLASA: 602-04/21-01/274
URBROJ: 251-70-15-21-2
U Zagrebu, 15. 9. 2022.

Marijana Raguž, studentica


RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/21-01/274, URBROJ: 251-70-15-21-1 od 2. 12. 2021. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

POLIAROMATSKI UGLJIKOVODICI U VODI

Za mentoricu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada Doc. dr. sc. Gordana Bilić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

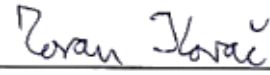
Mentorica:


(potpis)

Doc. dr. sc. Gordana Bilić

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:


(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:


(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

POLIAROMATSKI UGLJIKOVODICI U VODI

Marijana Raguz

Završni rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za kemiju
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

U ovom radu prikazani su najvažniji poliaromatski ugljikovodici kao značajni onečišćivači vode i toksični spojevi za ljude i životinje. Također, navedeni su njihovi izvori, kretanje i zadržavanje u okolišu, kao i utjecaj na ljudsko zdravlje. Isto tako razmotrene su analitičke metode i tehnike djelomičnog ili potpunog uklanjanja iz vodenih sredina.

Ključne riječi: poliaromatski ugljikovodici, onečišćivači, toksični spojevi, metode uklanjanja PAU-a.

Završni rad sadrži: 28 stranica, 2 tablice, 9 slika, 33 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Završni rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Gordana Bilić, docentica RGNF

Ocjenjivači: 1. Dr. sc. Gordana Bilić, docentica RGNF
2. Dr. sc. Frankica Kapor, redovita profesorica RGNF
3. Dr. sc. Zoran Kovač, docent RGNF

Datum obrane: 21. rujna 2022., Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

SADRŽAJ

1.	UVOD.....	1
2.	POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI (PAU)	2
2.1.	Primarni poliaromatski ugljikovodici	3
2.2.	Supstitucija poliaromatskih ugljikovodika	7
2.3.	Prisutnost poliaromatskih ugljikovodika u vodi	8
2.4.	Utjecaj poliaromatskih ugljikovodika na okolinu.....	9
3.	METODE ANALIZE POLIAROMATSKIH UGLJIKOVODIKA U VODENIM OTOPINAMA	10
4.	UKLANJANJE POLIAROMATSKIH UGLJIKOVODIKA IZ VODENIH OTOPINA	12
4.1.	Biološke metode uklanjanja.....	12
4.1.1.	Bioreaktor	12
4.1.2.	Bioremedijacija i fitoremedijacija	14
4.2.	Fizikalno–kemijske metode uklanjanja	16
4.2.1.	Membranska filtracija.....	16
4.2.2.	Adsorpcija.....	16
4.2.3.	Napredni oksidacijski procesi.....	17
4.2.4.	Koagulacija.....	19
5.	ZAKONSKA REGULATIVA	21
6.	ZAKLJUČAK.....	23
7.	LITERATURA	24

Popis slika

Slika 2.1. Izvori policikličkih aromatskih ugljikovodika	2
Slika 2.2. Kruženje poliaromatskih ugljikovodika u vodi	8
Slika 3.1. Shematski prikaz plinskog kromatografa	11
Slika 3.2. Shematski prikaz HPLC kromatografa.....	12
Slika 4.1. Postupak obrade otpadne vode s aktivnim muljem	13
Slika 4.2. Membranski bioreaktor (Janton, 2017)	14
Slika 4.3. Mehanizmi fitoremedijacije.....	15
Slika 4.4. Adsorpcija aktivnim ugljenom	16
Slika 4.5. Proces koagulacije i flokulacije otpadne vode	20

Popis tablica

Tablica 2.1. Najčešći poliaromatski ugljikovodici prema U.S. EPA.....	3
Tablica 5.1. Granične vrijednosti PAU-a u otpadnim vodama (NN, 26/20)	22

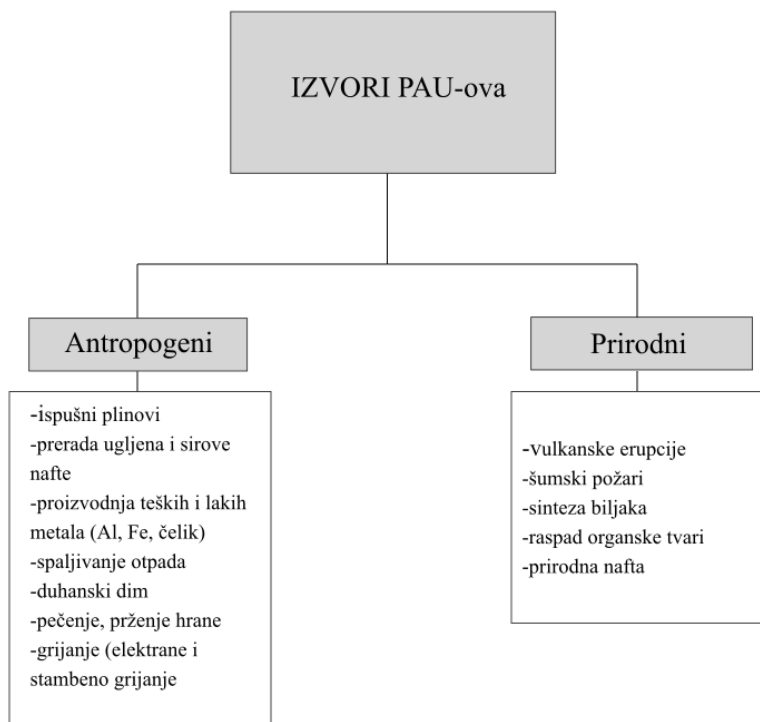
1. UVOD

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) (eng. *Polycyclic aromatic hydrocarbons* – PAH) su organski spojevi koji nastaju nepotpunim sagorijevanjem. Opasne tvari poput industrijskog otpada, pesticida, cigaretnog dima i ispušnih plinova šire se u okoliš i miješaju se s vodom, zrakom, zemljom i hranom. U područjima industrijske proizvodnje dolazi do nakupljanja onečišćivača zraka u biljkama, žitaricama, povrću i voću.

Poliaromatski ugljikovodici imaju negativan utjecaj na čovjeka, budući da su izrazito kancerogeni, teratogeni, toksični te mutageni. Stoga je važno praćenje njihove prisutnosti, što je omogućeno raznim tehnikama analize kao što su imunološke, spektrometrijske i kromatografske. Nakon što je utvrđena njihova prisutnost, policikličke aromatske ugljikovodike je poželjno ukloniti, prvenstveno iz vode, koja je neophodna svim bićima na Zemlji. Neke od metoda uklanjanja PAU-a iz vode prikazane su u ovom radu.

2. POLIČIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI (PAU)

Policiklički aromatski ugljikovodici – PAU ili poliaromatski ugljikovodici su organski onečišćivači, koji nastaju prirodnim putem ili antropogenim utjecajima povezanim s industrijalizacijom i urbanizacijom (Slika 2.1.).



Slika 2.1. Izvori policikličkih aromatskih ugljikovodika (Mojiri i sur., 2019)

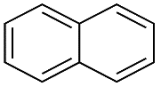
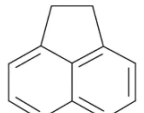
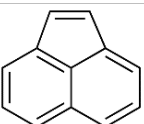
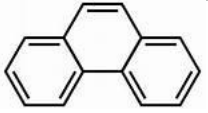
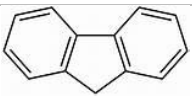
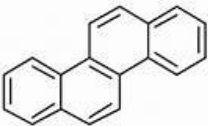
PAU-ovi su spojevi s dva ili više benzenskih prstena povezanih u linearni, angularni ili klusterski raspored. Većina PAU-ova su bezbojne, bijele ili svjetložute krutine pri sobnoj temperaturi. U okolišu su primarno pirogenog, petrogenog ili biogenog podrijetla. Veliki dio poliaromatskih ugljikovodika potječe iz pirogenih izvora, kao što je vulkanizam te sagorijevanje naftnih derivata i biljnog materijala. PAU-ovi biogenog i dijagenetskog podrijetla podrazumijevaju one koje su formirali biljke, alge, mikroorganizmi i fitoplanktoni ili su nastali tijekom spore izmjene organske tvari. Do danas je poznato preko 400 vrsta poliaromatskih ugljikovodika, a poznati su i njihovi negativni učinci. Za razliku od PAU-ova veće molekulske mase (četiri ili više prstena), PAU-ovi manje molekulske mase (dva ili tri prstena) su bolje razgradivi zbog značajno veće topljivosti i volatilnosti. Porastom molekulske mase povećava se hidrofobnost i lipofilnost pa raste tendencija brzog

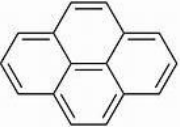
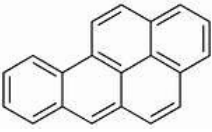
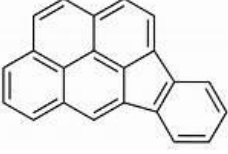

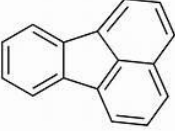
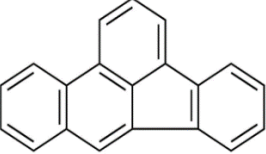
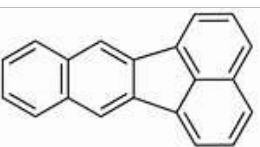
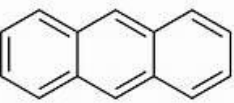
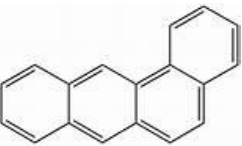
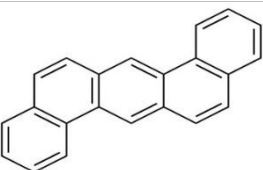
povezivanja s česticama organske tvari, izazivajući toksične, kancerogene i mutagene učinke na mnogim živim organizmima (Rocha i Palma, 2018).

2.1. Primarni poliaromatski ugljikovodici

Američka agencija za zaštitu okoliša (eng. *United States Environmental Protection Agency* – U.S. EPA) klasificirala je 16 poliaromatskih ugljikovodika kao primarne, najčešće onečišćivače na temelju njihove toksičnosti, izloženosti ljudi i okoliša te učestalosti pojave na rizičnim odlagalištima otpada. To su: naftalen, acenaften, acenaftilen, fenantren, fluoren, krizen, piren, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[g,h,i]perilen, fluoranten, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, antracen, benz[a]antracen i dibenz[a,h]antracen. U tablici 2.1. navedene su molekulske i strukturne formule svih 16 PAU-a zajedno s njihovim molekulskim masama.

Tablica 2.1. Najčešći poliaromatski ugljikovodici prema U.S. EPA

PAU	Benzenski prsten	Kemijska formula	Molekulska masa
Naftalen		$C_{10}H_8$	128,17
Acenaften		$C_{12}H_{10}$	154,21
Acenaftilen		$C_{12}H_8$	152,19
Fenantren		$C_{14}H_{10}$	178,23
Fluoren		$C_{13}H_{10}$	166,22
Krizen		$C_{18}H_{12}$	228,29

Piren		$C_{16}H_{10}$	202,25
Benzo[a]piren		$C_{20}H_{12}$	252,31
Indeno[1,2,3-cd]piren		$C_{22}H_{12}$	276,33
Benzo[g,h,i]perilen		$C_{22}H_{12}$	276,33
Fluoranten		$C_{16}H_{10}$	202,25
Benzo[b]fluoranten		$C_{20}H_{12}$	252,31
Benzo[k]fluoranten		$C_{20}H_{12}$	252,31
Antracen		$C_{14}H_{10}$	178,23
Benz[a]antrac en		$C_{18}H_{12}$	228,29
Dibenz[a,h]antrac en		$C_{22}H_{14}$	278,35

Naftalen nastaje tijekom rafiniranja nafte ili iz katrana, koji je jedan od produkata suhe destilacije ugljena – procesa dobivanja koksa. Koristi se u kemijskoj industriji gdje hidrogenacijom daje dva goriva i otapala (tetralin i dekalin), oksidacijom ftalnu kiselinu, organskom sintezom razne proizvode industrije lijekova, bojila, polimernih materijala, omekšivača i dr. Netopljiv je u vodi, ali je topljiv u vrućem alkoholu, benzenu, kloroformu i eteru (Hrvatska enciklopedija).

Acenaften se dobiva iz kreozotnog ulja nastalog destilacijom katrana kamenog ugljena. Široko je rasprostranjen u različitim industrijama za proizvodnju boja, lijekova, plastike, fungicida i insekticida (Vichemic Industries, n.d.). Zbog takve široke upotrebe, njegova akumulacija u okolišu predstavlja veliki rizik. Kada acenaften dospije u vodu ili tlo, lako zatim ulazi u biljke i životinje koji obitavaju u blizini.

Acenaftilen je jednostavan i stabilan aromatski ugljikovodik koji sadrži naftalen s etilenskim mostom. U mnogim se procesima organske sinteze primjenjuje kao međumaterijal, obično tijekom proizvodnje naprednih polimera, boja i pigmenata. Acenaften i acenaftilen su jedinstveni među PAU-ima, budući da u svojoj strukturi sadrže dvostruku kovalentnu vezu, koja im omogućuje brzu reakciju sa svim atmosferskim oksidansima koji zadrže OH skupinu, $\cdot\text{NO}_3$ radikale, atome Cl te O_3 (Mojiri i sur., 2019).

Fenantren je spoj tri benzenska prstena, a nastaje iz katrana. Prisutan je u velikim količinama u okolišima kontaminiranim poliaromatskim ugljikovodicima. Upotrebljava se u industriji lijekova, boja i eksploziva. Istraživanja su pokazala da su fenantren i fluoranten dva dominantna PAU-a u hrani pripremljenoj zagrijavanjem te da je njihova prisutnost nekoliko puta veća od ostalih PAU-a (Zetterberg i Maurer, 2015).

Fluoren je deriviran iz plinskih turbinskih motora, motora na dizel i benzin, koksnih peći, peći na kerozin, krovnog katrana i plamenih ulja. Koristi se kao ligand za sintezu kompleksa sličnog metalocenu u organometalnoj kemiji (Mojiri i sur., 2019).

Krizen je lipofilan, blago topiv u polarnim otapalima kao što su alkohol i eter te blago topiv u benzenu i toluenu. Zbog slabe topljivosti u vodi i niskog tlaka pare, krizen nije lako ukloniti iz okoliša (Mojiri i sur., 2019).

Piren nastaje nepotpunim sagorijevanjem fosilnih goriva, kao što su ugljen i biomasa, pri visokoj temperaturi (800 –1000 °C), posebice procesima uplinjavanja i pirolize. Koristi se u proizvodnji drugih kemikalija, boja i kao fluorescentna sonda (Mojiri i sur., 2019).

Benzo[a]piren nastaje kao posljedica nepotpunog izgaranja organskih supstrata na temperaturama između 300 °C i 600 °C. Može se naći u proizvodima od ugljenog katrana,

u namirnicama, posebno u dimljenom mesu i mesu s roštilja te u duhanskom dimu (Mojiri i sur., 2019).

Indeno[1,2,3-cd]piren je kancerogen, žućkasti aromatski ugljikovodik sastavljen od šest benzenskih prstena, a nastaje nepotpunim izgaranjem organske tvari. Nalazi se u određenoj hrani, benzinskim i dizelskim ispušnim plinovima, dimu cigareta, katranu, čađi i asfaltu (National Cancer Institute (NCI), 2005).

Benzo[g,h,i]perilen je PAU velike molekulske mase sa šest benzenskih prstena, zbog čega je slabo biorazgradiv, kancerogen, mutagen i teratogen (Mandal i Das, 2017).

Fluoranten je najrasprostranjeniji i najobilniji pirogeni PAU-ovi. Nastaje procesima kao što su paljenje drva i benzina (Mojiri i sur., 2019). Sastoji se od naftalena i benzena spojenih peteročlanim prstenom.

Benzo[b]fluoranten se prvenstveno nalazi u ispušnim plinovima benzina, duhanu i dimu cigareta, katranu ugljena, čađi, aminokiselinama i proizvodima pirolize masnih kiselina. Koristi se samo u istraživačke svrhe. Svjetska zdravstvena organizacija – SZO (eng. *World Health Organization* – WHO) 1998. je izvijestila o pojavi benzo[b]fluorantena u kišnici, snijegu i magli. Klasificiran je kao kancerogen (NCI Thesaurus (NCIt), 2005).

Benzo[k]fluoranten je opasan kancerogeni zagađivač čije se koncentracije u vodenom sustavu povećavaju. Nalazi se također u duhanskom dimu i zagađenom zraku (NCI Thesaurus (NCIt), 2005).

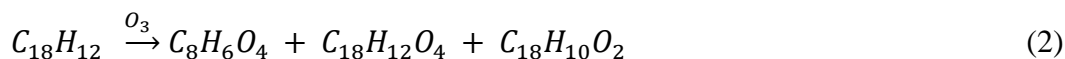
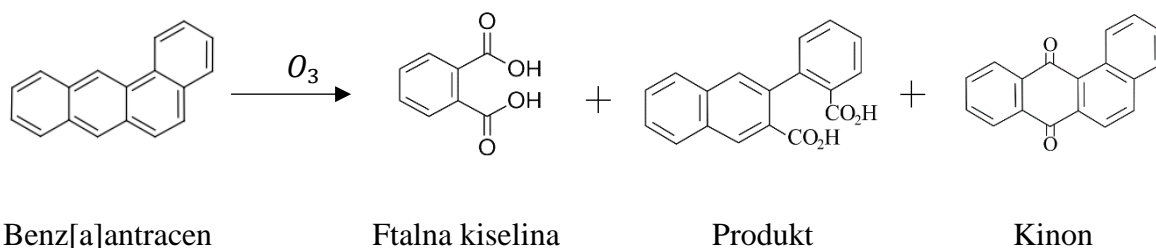
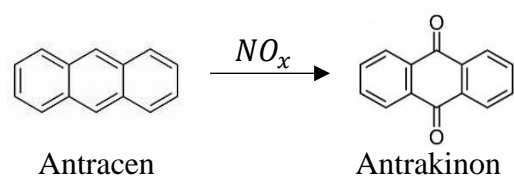
Antracen je identificiran u površinskoj i pitkoj vodi, ispušnim plinovima, dimu cigareta, dimljenoj hrani i jestivim vodenim organizmima. Koristi se kao međuprodukt u proizvodnji boja, dimnih zavjesa, scintilacijskih brojača i u istraživanju organskih poluvodiča. Izloženost velikoj koncentraciji antracena može uzrokovati oštećenje kože (U.S. EPA).

Benz[a]antracen u zraku primarno nastaje izgaranjem goriva i drva. Također se može naći u duhanskom dimu, hrani pečenoj na drvenom ugljenu, aminokiselinama, masnim kiselinama, proizvodima pirolize ugljikohidrata, mineralnim uljima (NCI Thesaurus (NCIt), 2004).

Dibenz[a,h]antracen je vrlo stabilan PAU. Genotoksičan je u staničnim sustavima bakterija i sisavaca, jer interkalira u DNK i uzrokuje mutacije (SZO, 1998).

2.2. Supstitucija poliaromatskih ugljikovodika

Jednom kada uđu u atmosferu, poliaromatski ugljikovodici mogu reagirati s oksidansima kao što su NO_x , O_3 ili OH^- i u procesu nitriranja ili oksigeniranja izaći kao supstituirani PAU-ovi. U jednadžbi (1) antracen reagira s NO_x i pritom nastaje antrakinon, dok se u jednadžbi (2), nakon reakcije s O_3 i benz[a]antracenom, stvaraju ftalna kiselina, produkt nastao cijepanjem dvostruke reaktivne veze i kinon (National Academy of Sciences, 1972).



Supstituirani PAU-ovi koji sadrže atome kisika ili dušika najštetniji su među aromatima jer pokazuju veću kancerogenost i lakše se polimeriziraju (Hengda i sur., 2021). Takvi spojevi u vodeni okoliš mogu dospjeti izravno iz atmosfere ili u obliku padalina.

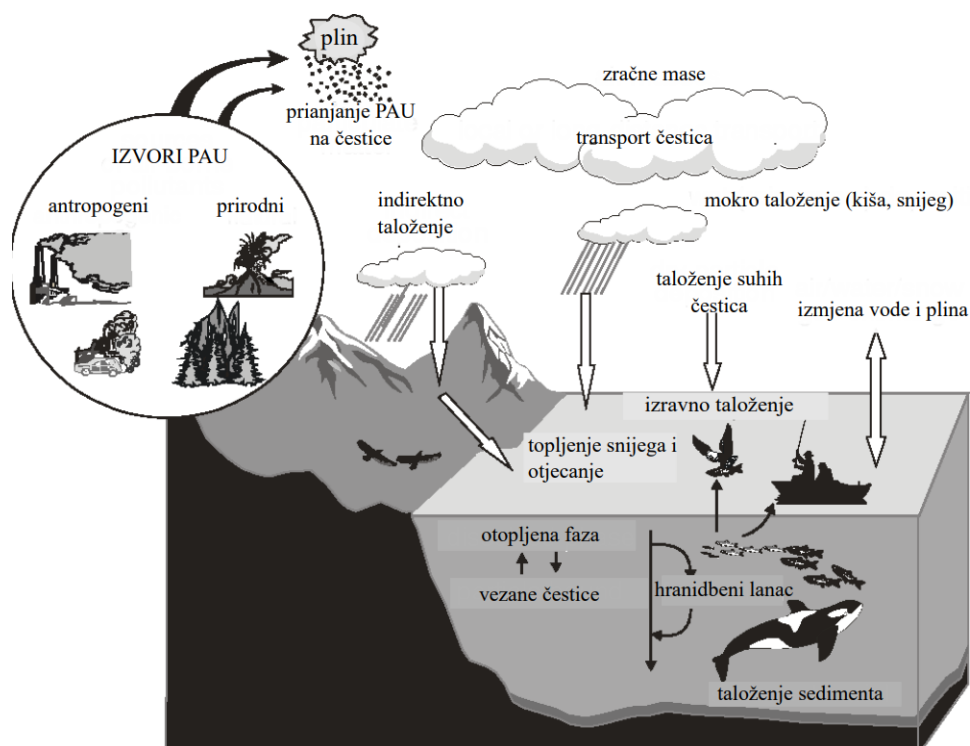
Nitratni poliaromatski ugljikovodici nastaju tijekom nepotpunog izgaranja. Supstitucija atoma ugljika atomom dušika čini tvari polarnijima te povećava njihovu topljivost u vodi. Detektirani su u zraku, vodi, sedimentima i tlu (Pašková i sur., 2009).

Oksigenirani PAU-ovi nastaju izmjenom atoma ugljika atomom kisika. To su poluhlapljivi spojevi s nižim tlakom pare od svojih matičnih PAU-ova pa se obično adsorbiraju na površinu čestica u zraku. Toksični su, bioakumulativni i (eko)toksični, stoga mogu negativno utjecati na zdravlje mikroba, životinja i ljudi (Wilcke i sur., 2021).

2.3. Prisutnost poliaromatskih ugljikovodika u vodi

Poliaromatski ugljikovodici su otkriveni u sedimentima, površinskim i podzemnim vodama, morskoj vodi i obično se pojavljuju u asocijaciji s drugim onečišćivačima. Uglavnom se ispuštaju u okoliš kao nusprodukti izgaranja, ali šumski požari, industrijski otpad, kuhanje i karbonizacija dodatno povećavaju količinu tih otrovnih kemikalija.

Povećanjem molekulske mase PAU-ova smanjuje se njihova topljivost u vodi, dok se točka tališta i vrelišta povećava. Policiklički aromatski ugljikovodici s tri ili četiri prstena kao što su krizen i benzo[a]piren su gotovo netopljivi u vodi. Zbog ove karakteristike hidrofobnosti, mogu se pričvrstiti na površinu čestica, a taj mehanizam se smatra glavnim mehanizmom transporta PAU-a s kopna i zraka u vodene sustave (Slika 2.2.).



Slika 2.2. Kruženje poliaromatskih ugljikovodika u vodi (Birnbbaum, 2002)

Opasnost taloženja ovih organskih onečišćivača je u njihovoj sklonosti nakupljanja u vodenim organizmima tijekom vremena (Adeniji i sur., 2017). U izvore vode općenito ulaze suhim i mokrim taloženjem, otjecanjem s cesta, industrijskim otpadnim vodama, izlivanjem nafte i fosilnim izgaranjem. Industrije koje se bave proizvodnjom kemikalija (boja, insekticida, mazivih ulja, koksa) najviše ispuštaju otpadne vode s primjesama PAU-a, i to onih s manjim brojem benzenskih prstena.

U vodi se policiklički aromatski ugljikovodici razgrađuju biotičkim i abiotičkim procesima. Razgradnja ovisi o čimbenicima poput temperature, količine kisika, pH vrijednosti, saliniteta, veličine molekula, intenziteta svjetlosti i karakteristika mikroorganizama.

Razine PAU-a u nekontaminiranim podzemnim vodama su u rasponu od 0–5 ng/L. Ispiranje PAU-a iz tla u podzemne vode je zanemarivo, budući da spojevi imaju tendenciju snažnog adsorbiranja na organsku tvar u tlu. Samo kod jako kontaminiranih mjesta, dođu li PAU-ovi u kontakt s podzemnom vodom, koncentracije budu i preko 10 ng/L (SZO, 1998). Najniža zabilježena koncentracija PAU-ova iznosi 0,03 ng/L (morska voda; Japan), a najviša 8 310 000 ng/L (kućne otpadne vode u Južnoj Africi) (Mojiri i sur., 2019).

Glavni izvor kontaminacije pitke vode nije sama voda, već premaz na cijevima za distribuciju pitke vode. U prošlosti je katran bio uobičajeno sredstvo za premazivanje vodovodnih cijevi u svrhu učinkovite zaštite od korozije. Nakon prolaska vode kroz takve cijevi ili nakon popravnih radova, značajno bi se povećale koncentracije policikličkih aromata u vodi. Iako je SZO pozvao na prestanak ove prakse, mnoge zemlje još uvijek imaju velike količine cijevi obloženih katranskim premazom. Ako je benzo[a]piren prisutan u povišenim koncentracijama u vodi za piće, to je najvjerojatnije pokazatelj prisutnosti čestica nastalih od katranskog premaza (SZO, 1998).

2.4. Utjecaj poliaromatskih ugljikovodika na okolinu

Poliaromatski ugljikovodici koji su dio opasnih tvari poput industrijskog otpada, pesticida, cigaretnog dima i industrijskih dimnih plinova, šire se u okoliš i miješaju se s vodom, zrakom i zemljom. Imaju štetan učinak na floru i faunu zahvaćenih staništa, što rezultira unosom i nakupljanjem toksičnih kemikalija putem hranidbenog lanca (biomagnifikacija). Čovjek zatim udisanjem i putem hrane unosi te iste toksine koji potencijalno uzrokuju mutacije u DNK. PAU-ovi se bioakumuliraju u masnom tkivu te u određenim uvjetima mogu prijeći u krv i izazvati posljedice čak i nakon dugo vremena. Poliaromatski ugljikovodici su kancerogeni, a jedan od izvora je priprema hrane na roštilju, dimljenje i prženje hrane. Formiranje PAU-a ispod 400 °C nije izraženo, ali kako se temperatura povećava, njihovo stvaranje se ubrzava (Eurolab, n.d.)

3. METODE ANALIZE POLIAROMATSKIH UGLJIKOVODIKA U VODENIM OTOPINAMA

Poliaromatski ugljikovodici se općenito identificiraju pomoću analitičkih tehnika koje su odobrile organizacije poput Agencije za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (U.S. EPA) ili Međunarodna organizacija za standardizaciju – ISO (eng. *International Organization for Standardization*).

Postoje tri osnovne vrste tehnika koje se koriste za njihovu identifikaciju: kromatografska, imunološka i spektrometrijska.

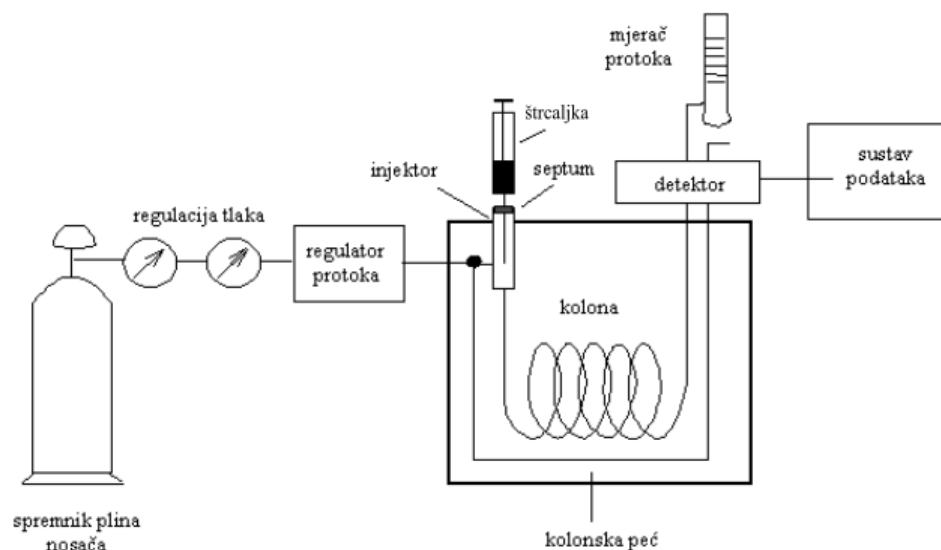
Imunološka tehnika nije pouzdana, zbog tendencije uvođenja subjektivnosti u konačne rezultate (Adeniji i sur., 2017).

Od spektrometrijskih metoda, tehnike ultraljubičastim (UV) i infracrvenim (IR) zračenjem su najčešće. Međutim, UV tehnike (apsorpcija i fluorescencija), koje su osjetljive na aromatske spojeve poput PAU-a, često su pod utjecajem interferencije uzrokovane prisutnošću drugih spojeva kao što su lipidi. S druge strane, IR tehnika spektrometrije, koja je jeftina i brza, zahtjeva čišćenje uzorka nakon ekstrakcije, a prije analitičkog određivanja (Adeniji i sur., 2018).

Kromatografske tehnike za ispitivanje PAU-a u okolišnim medijima imaju široku primjenu tijekom zadnjih desetljeća. Najizraženije su plinska kromatografija (GC) i tekuća kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC). Ovim metodama odvajaju se komponente neke smjese, u ovom slučaju poliaromatski ugljikovodici.

Plinska kromatografija je tehnika koja razdvaja i analizira hlapljive spojeve u plinskoj fazi. Pokretna faza plinske kromatografije najčešće je helij, a može biti i vodik, dušik, argon ili ugljikov dioksid. Kao nepokretna faza koriste se anorganski adsorbensi (silika gel, molekularna sita, diatomne zemlje) ili porozni polimeri (aktivni ugljen, teflon).

Na slici 3.1. prikazan je plinski kromatografski sustav. Protok plina mora biti konstantan za preciznost mjerenja. Spojevi koji podliježu kromatografiji, otopine ili plinovi, injektiraju se preko injektora u struju plina nosača. Tu može doći do isparavanja supstance, koja zatim s plinom nosačem ulazi u kolonu. Temperatura sustava za evaporaciju obično je 50 °C iznad vrelišta najteže isparljive sastavnice smjese.



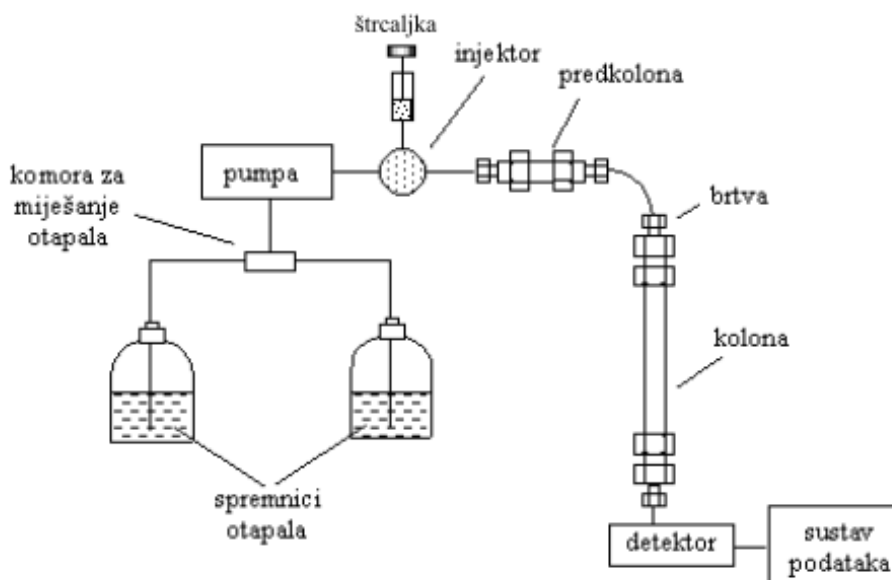
Slika 3.1. Shematski prikaz plinskog kromatografa (Luterotti, 2002)

Kolone mogu biti punjene ili kapilarne. Kod punjenih kolona nepokretna faza je imobilizirana na granularnoj podlozi. Kod kapilarnih kolona unutarnja stijenka kapilare je prevučena tankim filmom tekuće nepokretne faze izravno ili preko tankog sloja poroznog čvrstog nosača. Detektori trebaju omogućiti selektivno i/ili osjetljivo dokazivanje spojeva. Za pouzdanu identifikaciju odijeljenih spojeva sve je relevantnija plinska kromatografija–masena spektrometrija (GC-MS), odnosno spektrometar masa kao detektor (MSD) (Luterotti, 2002).

Tekuća kromatografija visoke djelotvornosti se odnosi na tehniku za odvajanje iona ili molekula otopljenih u otapalu. Kao tekuću pokretnu fazu, uglavnom koristi tekući silikon. Djeluje pod visokim tlakom (Gilgenast i sur., 2011).

Osnovni dijelovi HPLC kromatografa su: spremnici za otapala pokretne faze, pumpa, injektor, predkolona, kolona za odjeljivanje i detektor (Slika 3.2.). Pumpa služi za ubacivanje pokretne faze u kolonu, pod visokim tlakom i stalnom brzinom. Uzorak koji se želi analizirati, unosi se mikrolitarskom štrcaljkom kroz kanalni ventil u sustav za injektiranje u kojem se održava tlak. Prebacivanjem ventila, pokretna faza prolazi kroz injektor te sa sobom nosi uzorak na kolonu. Kolona je cijev najčešće izrađena od nehrđajućeg čelika. Detektor može pratiti značajke pokretne faze (indeks loma ili vodljivost) pa je otopljena tvar neizravno dokazana promjenom ovih veličina. Također

moгу pratiti karakteristike otopljene stvari (apsorpcija u UV ili IR području ili fluorescencija) (Luterotti, 2002).



Slika 3.2. Shematski prikaz HPLC kromatografa (Luterotti, 2002)

4. UKLANJANJE POLIAROMATSKIH UGLJIKOVODIKA IZ VODENIH OTOPINA

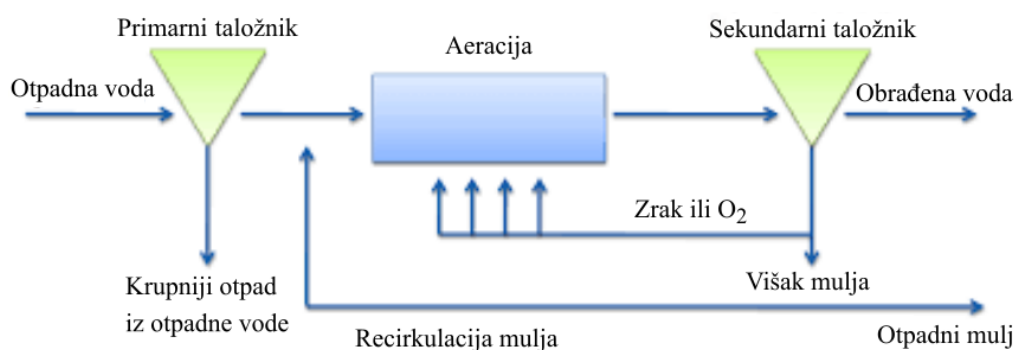
Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, nekolicina se istraživača usredotočila na učinkovito izdvajanje organskih onečišćivača iz vodenih otopina (Mojiri i sur., 2019). Ustanovljene su mnoge metode koje se mogu podijeliti na biološke i fizikalno–kemijske metode. Neke od fizikalno–kemijskih su: koagulacija, kemijska oksidacija, membranska filtracija, fotokatalitička razgradnja i adsorpcija. Pod biološke metode spadaju bioremedijacija i fitoremedijacija.

4.1. Biološke metode uklanjanja

4.1.1. Bioreaktor

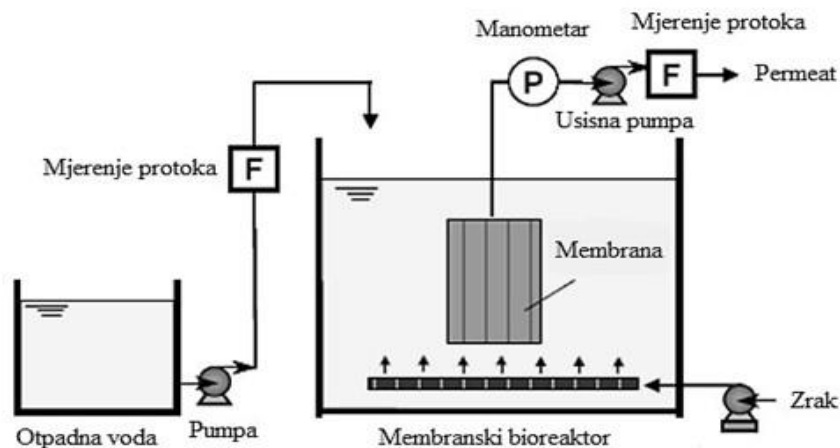
Biološka obrada otpadnih voda temelji se na biokemijskoj aktivnosti mikroorganizama s ciljem uklanjanja organskih zagađivača. Može se provoditi u uvjetima bez kisika, anaerobno te u uvjetima uz prisutnost kisika, aerobno. Od metoda biološke obrade, za

uklanjanje organskih onečišćujućih tvari najčešće se primjenjuju procesi s aktivnim muljem, sekvencijski serijski reaktori i membranski bioreaktori. Aktivni mulj, kao zajednica mikroorganizama, omogućuje izlučivanje više različitih enzima za uklanjanje onečišćivača iz složenog sustava poput otpadnih voda. Klasični postupak obrade otpadnih voda prikazan je na slici 4.1. Otpadna voda ulazi u primarni taložnik, nakon čega se odvaja krupniji otpad. Obrada se odvija u bioreaktoru uz aeraciju sustava s aktivnim muljem i otpadnom vodom te miješanje, kako bi se omogućila dostupnost otopljenog kisika mikrobnjoj zajednici. Suspendirane čestice prijanjaju na mulj i odlaze u sekundarni taložnik, gdje se obrađena otpadna voda odvaja od istaloženog mulja. Dio mulja se ponovno vraća u spremnik za aeraciju i služi kao aktivator biološkog procesa, a ostatak odlazi na zbrinjavanje (Vukić, 2015).



Slika 4.1. Postupak obrade otpadne vode s aktivnim muljem (Vukić, 2015)

Kao tehnološki napredniji sustav upotrebljava se membranski bioreaktor (Slika 4.2.), koji je zapravo kombinacija bioreaktora i membranske separacijske tehnologije. Odabirom membrane određene poroznosti, može se regulirati učinkovitost procesa. Tako ugrađena membranska jedinica unutar reaktora onemogućuje prolaz aktivnom mulju dok obrađena otpadna voda (permeat) slobodno otiče (Domanovac i sur., 2019).

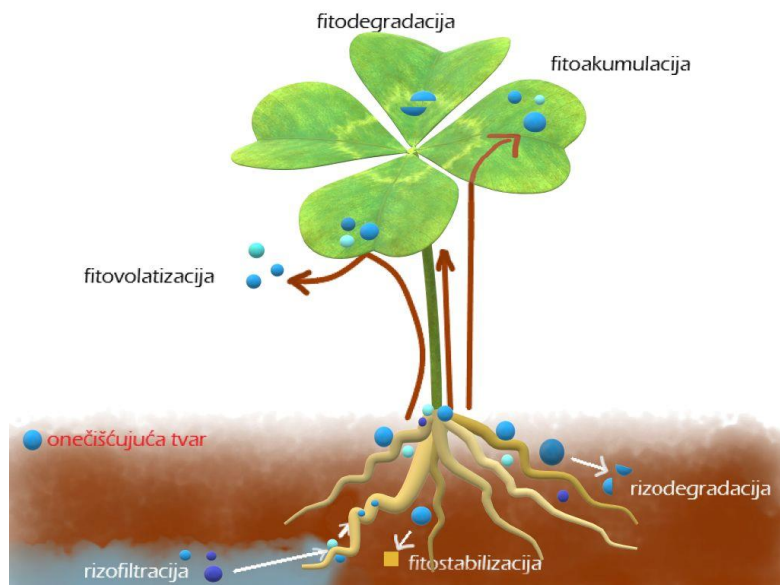


Slika 4.2. Membranski bioreaktor (Janton, 2017)

4.1.2. Bioremedijacija i fitoremedijacija

Bioremedijacija je djelomična ili potpuna pretvorba onečišćivača na elementarne sastojke od strane mikroorganizama kao što su bakterije ili gljivice. Tijekom tog procesa, osim mikroorganizama, koristi se gnojivo, oksidansi te različiti aditivi kako bi se smanjio sadržaj poliaromatskih ugljikovodika (El Sabeih i sur., 2019). Jedan od problema bioremedijacije poliaromatskih ugljikovodika je njihova toksičnost za stanice, jer ove lipofilne tvari imaju direktan učinak na staničnu membranu. S obzirom na mjesto obrade, bioremedijacija se može odvijati *in situ*, na mjestu samog zagađenja, ili *ex situ*, izvan zagađenog područja (Domanovac i sur., 2019). Uspješnost procesa bioremedijacije ovisi o sadržaju vode u tlu, temperaturi tla, koncentraciji kisika te sposobnosti biološke degradacije pojedinih komponenti otpada. Prema navedenom, u slučaju poliaromatskih ugljikovodika, veća uspješnost ove metode odnosit će se na one spojeve manje molekulske mase. Bioremedijacija predstavlja ekonomski prihvatljivu, održivu i učinkovitu strategiju uklanjanja PAU-a u kopnenim vodenim ekosustavima, bez značajnog narušavanja prirodnog okoliša (Behera i sur., 2018).

Fitoremedijacija je tehnologija koja pretvara i/ili stabilizira spojeve u tlu, sedimentima, podzemnim vodama i atmosferi uz pomoć biljaka i rizosfere. Također se može primijeniti *in situ*, što smanjuje mogućnost kontaminacije, ne zahtijeva skupu opremu i visoko specijalizirane stručnjake. Ova je metoda, kao i bioremedijacija, jeftina i ekološki prihvatljiva. Postoji više mehanizama fitoremedijacije, a svaki mehanizam ima prefiks *fito*, ako je u pitanju nadzemni dio biljke ili *rizo* – mehanizam vezan za podzemni dio biljke.



Slika 4.3. Mehanizmi fitoremedijacije (Prelac, 2022)

Fitoakumulacija je mehanizam gdje odabrana biljka apsorbira onečišćujuću tvar, prenosi je iz korijena u nadzemni dio biljke, koji se poslije žanje, suši i odlaže na za to predviđeno mjesto.

Fitovolatilizacija se temelji na pretvorbi onečišćivača u hlapljivi oblik, koji zatim premještanjem tkivima do listova, isparava u atmosferu u niskim, bezopasnim koncentracijama.

Fitodegradacija podrazumijeva razgradnju onečišćujućih tvari biljnim enzimima.

Fitostabilizacijom se smanjuje dostupnost onečišćivača uslijed fizikalno-kemijskih procesa korjenovog sustava.

Rizodegradacija se temelji na otpuštanju određenih tvari iz korijena biljke koje razgrađuju onečišćivače.

Rizofiltracija je usvajanje onečišćivača iz tekućeg medija.

Phytopumping koristi biljke koje imaju ulogu organskih „pumpi“. Biljne vrste uvlače velike količine onečišćene vode u procesu transpiracije te se tako smanjuje onečišćenje podzemnih voda (Prelac, 2022).

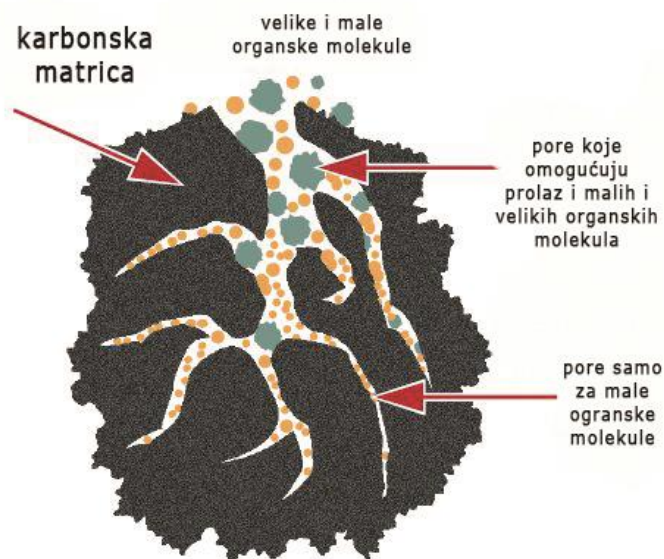
4.2. Fizikalno–kemijske metode uklanjanja

4.2.1. Membranska filtracija

Membrana je tanka porozna stijenka napravljena od različitih materijala. Predstavlja barijeru, sposobnu za selektivno odupiranje kretanju različitih sastojaka tekućine, čime se omogućuje razdvajanje sastojaka. U pročišćivanju vode i otpadnih voda koriste se različiti sustavi membranske filtracije kao što su mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza, a dijele se prema veličini pora i propusnosti membrane (Mojiri i sur., 2013). Glavni nedostatak membranskih procesa je čepljenje membrana i zbrinjavanje koncentrata te relativno visoka početna investicijska sredstva.

4.2.2. Adsorpcija

Adsorpcija je jedna od najjednostavnijih, najučinkovitijih, najbržih metoda široke primjenjivosti među različitim tehnologijama sanacije. Adsorpcija je proces u kojem se određena tvar prenosi iz tekuće faze na površinu krutine i postaje vezana fizikalnim i/ili kemijskim vezama (Mojiri i sur., 2013). Različiti adsorbensi, uključujući aktivni ugljen (Slika 4.4.), bentonit, kitozan, grafen, nanocijevi i zeolit, korišteni su za uklanjanje poliaromatskih ugljikovodika.



Slika 4.4. Adsorpcija aktivnim ugljenom (<https://m-kvadrat.ba/adsorpcija-aktivnog-uglja/>)

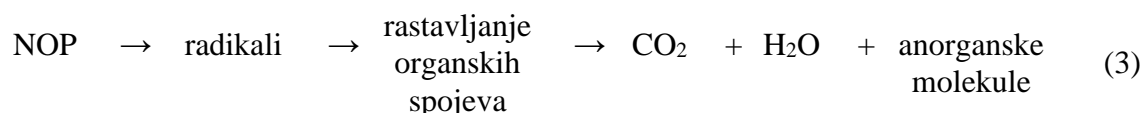
Recikliranje adsorbensa i kasnija obrada poliaromatskih ugljikovodika je otežana te postoji određena opasnost od sekundarne kontaminacije. Međutim, adsorpcija je relativno jednostavna i prikladna u usporedbi s drugim metodama smanjenja sadržaja PAU-a, a osim toga, adsorpcijskim sustavima može se upravljati uz vrlo malo tehničkog znanja i iskustva (Smol i Włodarczyk-Makuła, 2017).

Provedena su istraživanja djelotvornosti različitih adsorbensa kao što je koštani ugljen, tresetna mahovina, aktivni ugljen u prahu, aktivirana rižina ljuska i ostatci pirolize za uklanjanje poliaromatskih ugljikovodika. Utvrđena je visoka adsorpcijska sposobnost rižine ljuske te je usporediva s nekim klasičnim adsorbensima. Rižina ljuska inače ima malu ekonomsku vrijednost i često stvara problem zbrinjavanja za lokalni okoliš. Korištenje ovakvog neiskoristivog resursa u svrhu alternativnog adsorbensa i više je nego poželjno (Yakout i Daifullah, 2013).

4.2.3. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi – NOP (eng. *Advanced oxidation process* – AOP) koji koriste kombinacije oksidansa, katalizatora i ultraljubičastog zračenja za stvaranje hidroksidnih radikala ($\cdot\text{OH}$) u otopinama, koriste se za razgradnju opasnih organskih spojeva u otpadnim vodama. Neki od oksidacijskih procesa, koji su primijenjeni za oksidaciju organskih onečišćivača, pretvaraju izvorne spojeve u bezopasnije i biorazgradivije proizvode (Vagi i Petsas, 2017).

Unatoč upotrebi različitih reagensa u oksidacijskim procesima, u suštini svi proizvode reaktivne radikale koji „napadaju“ većinu organskih molekula, što pokazuje sljedeća jednadžba:



Napredni oksidacijski procesi dijele se na fotokemijske i nefotokemijske. Pod fotokemijske spadaju: izravna fotoliza UV svjetlom, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/TiO₂, foto-Fenton proces, a pod nefotokemijske: ozonizacija, Fenton process, elektrokemijska oksidacija i dr.

Ozon, O_3 , je nestabilan u vodenim medijima, naročito ako je $pH > 7$, stoga se njegove molekule spontano degradiraju stvaranjem hidroksidnih radikala (jednadžbe (4)-(6)), koji napadaju molekule organskih onečišćivača, odnosno poliaromatske ugljikovodike (Vagi i Petsas, 2017).



UV/ O_3 mehanizam uklanja PAU-ove na način da ozon u vodenoj otopini u prisutnosti UV zračenja otpušta atom kisika, koji reagira s vodom i stvara vodikov peroksid (jednadžbe od (7) do (13)):



Vodikov peroksid pod utjecajem fotolize stvara hidroksidne radikale:



ili disocira dajući anion:



Ionski oblik vodikovog peroksida nastaje reakcijom ozona i hidroksidnog aniona:



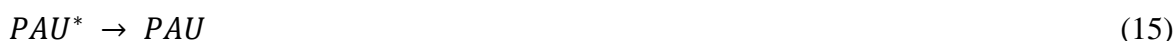
koji zatim reagira s ozonom, dajući radikal vodikovog peroksida i radikal ozonidnog aniona:



Kada se poliaromatski ugljikovodici uvedu u ovaj sustav, mogu se podvrgnuti oksidaciji na tri sljedeća načina (oksidacijom ozonom, elektromagnetskim zračenjem i hidroksidnim radikalom):



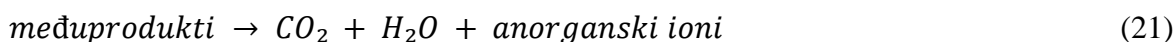
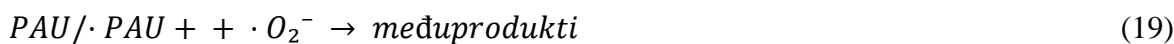
Razgradnja policikličkih aromatskih ugljikovodika foto-Fentonovim procesom sastoji se od njihove apsorpcije svjetlosti, što uzrokuje ekscitaciju istih (jednadžba (14)). Pobuđeni PAU se može ili vratiti u osnovno stanje i raspršiti svoju energiju (jednadžba (15)) ili se transformirati u radikalni kation ($\cdot\text{PAU}^+$) i hidratizirani elektron (e_{aq}) (jednadžba (16)).



U međuvremenu, O_2 iz vode reagirat će s e_{aq} pri čemu se stvara $\cdot\text{O}_2^-$ ili $^1\text{O}_2$ formacija (jednadžbe (17) i (18)):



Navedene vrste kisika mogu reagirati s organskom molekulom kako bi formirale međuprodukte i podvrgnule se daljnjoj oksidaciji, uzrokujući mineralizaciju primarnog spoja (jednadžbe (19), (20) i (21)) (Manan i sur., 2019).



4.2.4. Koagulacija

Koagulacija je postupak uklanjanja naboja koloidnim česticama, što se postiže dodavanjem određenih elektrolita (primarnih koagulanata) u otopinu. Tako neutralizirane čestice se međusobno ne odbijaju i mogu ostati okupljene (Hrvatska enciklopedija).

Flokulacija je postupak taloženja koaguliranih čestica u veće nakupine ili flokule. Pomoćni koagulansi su supstance koje se dodaju u destabiliziranu otopinu u svrhu ubrzanja flokulacije ili kako bi ojačale postojeće flokule (Hrvatska enciklopedija).

Koagulacija se koristi za uklanjanje koloidnih suspenzija i smanjenje sadržaja organskih spojeva, poput poliaromatskih ugljikovodika, u vodenim otopinama. Koagulacija praćena

procesom kemijskog taloženja, često se koristi u visokoučinkovitim tehnologijama za pročišćavanje vode i otpadnih voda (Smol i Włodarczyk-Makuła, 2017). Na slici 4.5. prikazan je primjer koagulacije i flokulacije otpadne vode.



Slika 4.5. Proces koagulacije i flokulacije otpadne vode (<https://aquavmv.hr/flokulanti/>)

Glavni nedostatak primjene metode koaguliranja za pročišćavanje otpadnih voda je formiranje visokog truležnog mulja i velik operativni trošak dodatnih kemikalija.

5. ZAKONSKA REGULATIVA

Hrvatska je, kao punopravna članica Europske unije, obvezna provoditi direktive Europske unije. Razmotreni su neki važniji zakoni i pravilnici koji se tiču policikličkih aromatskih ugljikovodika.

- Prema članku 15. stavak 2. Zakona o hrani, Ministarstvo zdravstva, uz suglasnost Ministarstva poljoprivrede Republike Hrvatske, donijelo je Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, kojim količina PAU-ova u vodi za piće ne prelazi vrijednost od 0,1 µg/L (NN, 47/08).
- Uredbom EU komisije br. 835/2011 izmijenjena je uredba br. 1881/2006 u pogledu najveće dopuštene količine poliaromatskih ugljikovodika u hrani, prema kojoj najveća dopuštena količina benzo[a]pirena, benz[a]antracena, benzo[b]fluorantena i krizena u zbroju: u uljima i mastima 10 µg/L; u dimljenom mesu i dimljenim mesnim proizvodima 12 µg/L; u prerađenoj hrani na bazi žitarica, hrani za dojenčad i malu djecu 1 µg/L; u toplinski obrađenim mesnim proizvodima 30 µg/L (EUR-Lex, 835/2011).
- Prema članku 70. stavka 4. Zakona o vodama, Ministarstvo zaštite okoliša i energetike, donijelo je Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, koji propisuje granične vrijednosti emisija u tehnološkim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u površinske vode. Granične vrijednosti emisija otpadnih voda koje se ispuštaju u površinske vode ili u sustav javne odvodnje, utvrđuju se opterećenjima u otpadnim vodama i/ili dozvoljenim koncentracijama onečišćujućih tvari, a kod ispuštanja pročišćenih komunalnih otpadnih voda u površinskim vodama. Potrebno je još dodatno utvrditi i postotak smanjenja opterećenja na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda (NN, 26/20). Granične vrijednosti PAU-a u otpadnim vodama prikazane su u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Granične vrijednosti PAU-a u otpadnim vodama (NN, 26/20)

Pokazatelji	Granična vrijednost [mg/L]
Antracen	0,01
Naftalen	0,01
Fluoranten	0,01
Benzo[a]piren	0,005
Benzo[b]fluoranten	0,003
Benzo[k]fluoranten	0,003
Benzo[g,h,i]perilen	0,0002
Indeno[1,2,3-cd]piren	0,0002

6. ZAKLJUČAK

Policiklički aromatski ugljikovodici su organski spojevi s dva ili više kondenzirana benzenska prstena. Nastaju prirodnim procesima i antropogenim, odnosno ljudskim, dominantnijim utjecajem. Povećanjem broja benzenskih prstena povećava im se molekulska masa, čime se povećava i hidrofobnost ovih spojeva, što znači da se sa svakim benzenskim prstenom otežava biorazgradivost istih. Inertni su i kemijski stabilni zbog čega se zadržavaju u okolišu.

Budući da su poliaromatski ugljikovodici hidrofobni, lako se vežu na čestice tla i zraka te se tako transportiraju u područja udaljenija od samog izvora nastanka. Mogu se bioakumulirati u masnom tkivu i biti potencijalna opasnost za ljudsko zdravlje.

Vrlo je važno provoditi monitoring, odnosno kontinuirano mjeriti koncentracije PAU-a u površinskim vodama. U mnogim zemljama vodeni resursi nedovoljno su zaštićeni, zbog čega se zakonskim regulativama (kroz uvođenje određenih mjera i ograničenja, sustava informiranja o kakvoći vode) nastoji smanjiti ljudski utjecaj na vodene resurse i postići prihvatljive koncentracije PAU-a u površinskim vodama, a to je 0,1 µg/L.

Zahvaljujući brojnim istraživanjima i visokoj tehnologiji, razvijene su mnoge metode za njihovo učinkovito izdvajanje iz vode.

7. LITERATURA

Rocha, A. C., & Palma, C. (2018). Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil sediments: Application of different methods. *Science of The Total Environment*, pristupljeno 29.08.2022. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004896971833883X?via%3Dihub>

WHO (World Health Organization) (2003). Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water. Background Document for the Development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/59, pristupljeno 29.08.2022. URL: <https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/polyaromahydrocarbons.pdf>

United States Environmental Protection Agency (Agencija za zaštitu okoliša SAD-a), pristupljeno 29.08.2022. URL: <https://www.epa.gov>

Hrvatska enciklopedija. Mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža (2021), pristupljeno 29.08.2022. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=42763>

Zettergerb, L.A. & Maurer, B.M. (2015). Fluoranthene and phenanthrene, two predominant PAHs in heat-prepared food, do not influence the frequency of micronucleated mouse erythrocytes induced by other PAHs. *Toxicology Reports*, pristupljeno 30.08.2022. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214750015300366?via%3Dihub>

National Center for Biotechnology Information. U.S. National Library of Medicine, pristupljeno 30.08.2022. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>

Mandal, S.K. & Das, N. (2017). Biodegradation of perylene and benzo[ghi]perylene (5-6 rings) using yeast consortium: kinetic study, enzyme analysis and degradation pathway. *J. Environ. Bio.* 39, 5–15., pristupljeno 31.08.2022. URL: <https://doi.org/10.22438/jeb/39/1/MRN-540>

- Han, H., Li, A., Li, H., Hu, S., Wang, Y., He, L., Xu, J., Hu, X., Su, S., Xiang, J. (2021). Roles of calcium oxide on the evolution of substituted polycyclic aromatic hydrocarbons released from sewage sludge pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, pristupljeno 01.09.2022. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652621025385#:~:text=Substituted%20polycyclic%20aromatic%20hydrocarbons>
- Pašková, V., Hilscherová, K., Feldmannová, M., Bláha, L. (2009). Toxic effects and oxidative stress in higher plants exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons and their N-heterocyclic derivatives. *Environmental Chemistry*, pristupljeno 01.09. 2022. URL: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1897/06-162R.1>
- Wilcke, W., Bigalke, M., Wei, C., Han, Y., Musa Bandowe, B.A. (2021). Global distribution of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in mineral topsoils. *Journal of Environmental Quality*, pristupljeno 02.09.2022. URL: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jeq2.20224#:~:text=>
- Adeniji, A. O. , Okoh, O. O. , Okoh, A. (2017). Analytical Methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Global Trend of Distribution in Water and Sediment: A Review'. *Recent Insights in Petroleum Science and Engineering*, pristupljeno 03.09.2022. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/57237>
- Domanovac, M.V., Runjavec, M.Š., Janton, N., Grgić, D.K. (2019). Bioremedijacija farmaceutske otpadne vode. *Zavod za industrijsku ekologiju. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije*, pristupljeno 03.09.2022. URL: https://www.researchgate.net/publication/336314211_Bioremedijacija_farmaceutske_otpadne_vode
- <https://hr.weblogographic.com/what-is-difference-between-gas> pristupljeno 03.09.2022.
- El Sabeh, K., Gaurina Međimurec, N., Novak Mavar, K. (2019). Bioremedijacija zauljenog otpada iz procesa naftnog rudarstva. *Nafta i Plin*, 39, 123-131, pristupljeno 04.09.2022. URL: <https://hrcak.srce.hr/227200?lang=en>

Behera, B.K., Das, A., Sarkar, D.J., Weerathunge, P., Parida, P.K., Das, B.K., Thavamani, P., Ramanathan, R., Bansal, V. (2018). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in inland aquatic ecosystems: perils and remedies through biosensors and bioremediation. *Environ. Pollut.* 241, 212–233, pristupljeno 04.09.2022. URL: <https://sci-hub.se/https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749118306493?via%3Dihub>

Prelac, M. (2022). Što je fitoremedijacija. *Gospodarski list*, pristupljeno 05.09.2022. URL: <https://gospodarski.hr/rubrike/nove-tehnologije/sto-je-fitoremedijacija/>

Mojiri, A., Aziz, H.A., Aziz, S.Q. (2013). Trends in Physical-Chemical Methods for Landfill Leachate Treatment, pristupljeno 05.09.2022. URL: https://www.researchgate.net/publication/235699865_Trends_in_Physical-Chemical_Methods_for_Landfill_Leachate_Treatment

Smol, M., Włodarczyk-Makuła, M., Włóka, D. (2014). Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS) from Aqueous Solutions on Different Sorbents, pristupljeno 05.09.2022. URL: <https://www.sciendo.com/article/10.2478/ceer-2014-0017>

Smol, M. & Włodarczyk-Makuła, M. (2017). The Effectiveness in the Removal of PAHs from Aqueous Solutions in Physical and Chemical Processes: A Review. *Polycyclic Aromatic Compounds*, pristupljeno 05.09.2022. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10406638.2015.1105828>

Yakout, S.M. & Daifullah, A.A.M. (2013). Removal of selected polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution onto various adsorbent materials. *Desalination and Water Treatment*, pristupljeno 05.09.2022. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2013.769916>

Miller, J. S., & Olejnik, D. (2004). Ozonation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Solution. *Ozone: Science & Engineering*, pristupljeno 06.09.2022. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510490507766>

Vagi, M.C. & Petsas, A.S. (2017). Advanced Oxidation Processes for the Removal of Pesticides from Wastewater: Recent Review and Trends. 15th International Conference on Environmental Science and Technology, pristupljeno 06.09.2022. URL: https://cest2017.gnest.org/sites/default/files/presentation_file_list/cest2017_01225_oral_paper.pdf

Badawy, M.I., Ghaly, M.Y., Gad-Allah, T.A. (2005). Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater, pristupljeno 02.09.2022. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916406003705?via%3Dihub>

Manan, T. S. B. A., Khan, T., Sivapalan, S., Jusoh, H., Sapari, N., Sarwono, A., ... Malakahmad, A. (2019). Application of response surface methodology for the optimization of polycyclic aromatic hydrocarbons degradation from potable water using photo-Fenton oxidation process. Science of The Total Environment, pristupljeno 5.9.2022. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004896971930539X?via%3Dihub>

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Narodne novine. 2020, br. 26, pristupljeno 04.09.2022., dostupno na: </eli/sluzbeni/2020/26/622>

Uredba Komisije (EU) br. 835/2011 o izmjeni Uredbe (EZ) br. 1881/2006 u pogledu najvećih dopuštenih količina za policikličke aromatske ugljikovodike u hrani. 2011, pristupljeno 04.09.2022., dostupno na: <http://data.europa.eu/eli/reg/2011/835/oj>

Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Narodne novine. 2008, br. 47, pristupljeno 04.09.2022., dostupno na: </eli/sluzbeni/2008/47/1593>

Vukić, P. (2015). Biosorpcijski potencijal aktivnog mulja u obradi farmaceutskih otpadnih voda. Diplomski rad. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, pristupljeno 12.09.2022. URL: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:869990>

Janton, N. (2017). Bioremedijacijski potencijal aktivnog mulja u obradi farmaceutske otpadne vode. Diplomski rad. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, pristupljeno 12.09.2022. URL: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:072964>

Luterotti, S. (2002). Uvod u kemijsku analizu. Farmaceutsko-Biokemijski fakultet, pristupljeno 13.09.2022. URL: http://free-zg.htnet.hr/Svjetlana_Luterotti

National Research Council (U.S.). Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants (1972). Particulate polycyclic organic matter. National Academy of Sciences, pristupljeno 13.09.2022. URL:

https://archive.org/details/bub_gb_mVwrAAAAYAAJ/mode/2up

<https://vichemic.pl/en/produkt/acenaften-95-83-32-9/>, pristupljeno 13.09.2022.

<https://www.laboratuvar.com/en/gida-analizleri/kimyasal-analizler/pah-polyaromatik-hidrokarbonlar-analizi>, pristupljeno 13.09.2022.