

PESTICIDI I DRUGI PERZISTENTNI ORGANOKLOROVI SPOJEVI U OKOLIŠU U NAS

VLASTA DREVENKAR I SANJA FINGLER

*Institut za medicinska istraživanja i
medicinu rada, Zagreb*

Primljeno studeni 1999.

Istraživanja podrijetla i raspodjele postojećih organoklorovih (OC) spojeva u okolišu u nas uključuju organoklorove (OC) pesticide, poliklorirane bifenile (PCB), poliklorirane dibenzo-p-dioksine (PCDD) i poliklorirane dibenzofurane (PCDF). Njihove razine ispituju se u površinskim, podzemnim i pitkim vodama, moru, riječnim i morskim sedimentima, tlu, zraku, oborinama te iglicama crnogoričnog drveća. U vodama su u proteklih dvadesetak godina najčešće detektirani pesticidi bili p,p'-DDT i njegovi metaboliti, γ -heksaklorcikloheksan (γ -HCH) i heksaklorbenzen. Najviše razine PCB-a izmjerene su u vodama krškog područja. Malobrojni podaci o OC spojevima u tlu/sedimentima upućuju na povišene razine PCB-a u tlu uz oštećene trafostanice i unutar zračnih luka. Razine PCDD-a i PCDF-a oko 50 puta više od onih tipičnih za seoska i urbana područja izmjerene su u tlu neposredno uz postrojenje kloralkalne elektrolize. OC pesticidi i PCB-i detektirani su u oborinama i zraku na području Zagreba te u iglicama crnogoričnog drveća na različitim lokacijama. Uočen je skorašnji unos γ -HCH i p,p'-DDT-ja u atmosferu. Najviše razine PCDD/PCDF-a u zraku na području Zagreba izmjerene su u industrijskom dijelu grada.

Ključne riječi:
iglice crnogorice, more, oborine, organoklorovi pesticidi,
PCB, PCDF, PCDD, sediment, tlo, voda, zrak

Raspodjela i sudbina organskih mikrozagađivala u okolišu određene su njihovim fizičko-kemijskim svojstvima i brojnim procesima u okolišu. Hlapljivost spojeva, topljivost u vodi, lipofilnost, postojanost i sklonost biokoncentriranju određuju razinu zagađivala u zraku, vodi, tlu/sedimentu i živim organizmima. Među najrasprostranjenija zagađivala okoliša diljem svijeta ubrajaju se postojani organoklorovi (OC) spojevi u koje pripadaju organoklorovi pesticidi, poliklorirani bifenili (PCB) te poliklorirani dibenzo-p-dioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF). Zajednička su im svojstva izrazita hidrofobnost, slaba topljivost u vodi i niska hlapljivost. Vrlo se brzo i jako sorbiraju u većini

tala, dok se u vodenim sustavima vežu za sedimente. Zračnim strujanjima, taloženjem čestica na kojima su sorbirani i ispiranjem iz zraka oborinama prenose se na velike udaljenosti od primarnog izvora onečišćenja. Stoga se tragovi ovih spojeva redovito detektiraju u različitim dijelovima okoliša ne samo kao posljedica lokalnih izvora onečišćenja već i kao rezultat globalnog onečišćenja okoliša (1).

OC pesticidi su se nakon Drugoga svjetskog rata intenzivno primjenjivali kao insekticidi i fungicidi u poljoprivredi, za zaštitu drvene građe te u javnom zdravstvu u prvome redu za suzbijanje prenositelja malarije i tifusa.

PCB su skupina sintetskih aromatskih spojeva niske električne i relativno visoke toplinske provodljivosti, otpornih na toplinsku razgradnju i kemijski izrazito postojanih (2). Čini ih 209 mogućih kongenera. Komercijalno su se počeli proizvoditi 1929. godine i nikad se nisu upotrebljavali kao pojedinačni spojevi, već uvijek u komercijalnim smjesama koje se međusobno razlikuju po sadržaju klora. Upotrebljavali su se posebice u elektroindustriji i kemijskoj industriji kao dielektrične tekućine u transformatorima i impregnatori u kondenzatorima. Osim u zatvorenim sustavima primjenjivali su se i u otvorenim hidrauličnim sustavima, kao dodaci mazivima i voskovima, kao plastifikatori u bojama, dodaci papiru za kopiranje te kao usporivači gorenja.

PCDD i PCDF su dvije skupine tricikličkih planarnih organoklorovih spojeva od kojih prvu čini 75, a drugu 135 mogućih kongenera (2, 3). Nikada nisu imali nikakvu primjenu. Glavni izvori PCDD-a i PCDF-a u okolišu su različiti procesi spaljivanja uključujući spaljivanje otpada, kućna ložišta, izgaranje benzina u automobilima i požare, i to osobito ako u njima izgaraju materijali koji sadržavaju PCB ili polivinilklorid. Pojavljuju se i kao neželjeni popratni produkti u kemijskoj industriji, industriji papira, metalurškim procesima te ih kao onečišćenja sadržavaju neke pesticidne i druge kemijske formulacije. Kongeneri s do tri atoma klora u molekuli smatraju se netoksičnima, a najtoksičniji je 2,3,7,8-tetraklordibenzo-p-dioksin (2,3,7,8-TCDD) koji se razgrađuje tek pri temperaturama višim od 750 °C.

Visoka postojanost, toksičnost i potvrđena karcinogena i teratogena svojstva OC pesticida (4) i PCB-a (2, 5) bila su povod ograničenju ili zabrani njihove proizvodnje i primjene u mnogim, u prvome redu razvijenim zemljama, ali se još primjenjuju u nerazvijenim zemljama. U našoj zemlji primjena OC pesticida heksaklorobenzena (HCB) zabranjena 1978. godine, dok je upotreba DDT-ja strogo ograničena još 1972. godine. PCB se u nas smiju upotrebljavati samo do njihove konačne zamjene u još postojećim zatvorenim sustavima.

Široka rasprostranjenost postojanih organoklorovih mikrozagađivala u okolišu, toksičnost i štetno djelovanje na zdravlje ljudi i drugih organizama nametnuli su još prije više od dva desetljeća potrebu ispitivanja razina, podrijetla i raspodjele ovih spojeva u raznovrsnim uzorcima okoliša. U našoj se zemlji kasnih sedamdesetih i početkom osamdesetih započelo s ispitivanjem razina OC pesticida i PCB-a u površinskim, podzemnim i pitkim vodama (6–11) te u moru i morskim sedimentima (12–16), iako ne podjednako sustavno u svim područjima. Nešto kasnije ispitivanja su uključila i riječne sedimente (7, 8, 17, 18), a tek je posljednjih godina za sada mali broj istraživanja obuhvatio postojane OC spojeve u tlu (7, 17–20), zraku (21–23), oborinama (13, 14, 24) te lišću drveća, u prvome redu iglicama crnogoričnog drveća (22). Skorašnja istraživanja usmjerena su osim na ispitivanje OC pesticida i ukupnih ili pojedinačnih kongenera PCB-a i na utvrđivanje razina PCDD-a i PCDF-a kako bi se stekao uvid u izvore i razine ovih visokotoksičnih spojeva u okolišu u nas (20, 23, 24).

ORGANOKLOROVI PESTICIDI I POLIKLORIRANI BIFENILI U POVRŠINSKIM, PODZEMNIM I PITKIM VODAMA

Podaci o razinama OC pesticida u površinskim i podzemnim vodama u nas počeli su se prikupljati još u kasnim sedamdesetim godinama. Tako su u razdoblju od 1980. do 1983. godine ispitivane razine OC pesticida u podzemnim vodama kao potencijalnim izvorima pitke vode na nekoliko lokacija u istočnoj Slavoniji, uključujući i područje grada Osijeka (6). Najčešće i u najvišim koncentracijama detektirani spojevi bili su γ -heksaklorocikloheksan (γ -HCH) (do 28 ng/dm³), DDT i njegovi metaboliti (do 25 ng/dm³) i HCB (do 3 ng/dm³). Prema podacima iz godišnjih izvještaja Zavoda za javno zdravstvo Istarske županije u razdoblju od 1980. do 1984. najviše koncentracije spojeva tipa DDT-ja dosezale su u vodi rijeka na području Istre (Boljunčica, Mirna, Raša, Pazinčica) vrijednosti od 500 do čak 8800 ng/dm³, da bi se u kasnijim godinama (1986.-1994.), u skladu s ograničavanjem primjene p,p'-DDT-ja, značajno snizile (<100 ili <50 ng/dm³) (6). Tijekom istog razdoblja uočen je u vodi istarskih rijeka i pad koncentracija γ -HCH. Dok su u razdoblju 1980.-1984. najviše koncentracije γ -HCH određene u vodi Boljunčice i Raše bile oko 50, Mirne oko 30 te Pazinčice oko 200 ng/dm³, u razdoblju 1991.-1994. najviše su koncentracije u prve tri rijeke bile ispod 10, a u Pazinčici oko 100 ng/dm³.

Prema podacima iz godišnjih izvještaja Zavoda za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije najviše koncentracije spojeva tipa DDT-ja u dalmatinskim rijekama izmjerene od 1988. do 1993. godine bile su u rasponu od 20 ng/dm³ (rijeka Jadro 1993.) do 195 ng/dm³ (rijeka Krka 1988./89.) (6). Najviša koncentracija γ -HCH od 56 ng/dm³ izmjerena je u rijeci Čikoli 1988./89. Međutim, u uzorcima vode rijeke Jadra, Cetine, Žrnovnice i Pantane skupljenim tijekom 1993. i 1994. godine detektirani su HCB, α - i γ -HCH i spojevi tipa DDT-ja u vrlo niskim koncentracijama: od <0,5 do najviše 2 ng/dm³ (17).

Najviše koncentracije spojeva tipa DDT-ja određene u nekoliko rijeka u kontinentalnoj Hrvatskoj (Sava, Drava, Korana, Dobra, Kupa) u razdoblju od 1979. do 1989. godine bile su uvijek niže od 1 ng/dm³ (10). Međutim, objavljeni su i podaci prema kojima je u razdoblju 1988./89. u nekoliko uzoraka vode rijeke Kupe skupljenih blizu ili na području Siska detektiran p,p'-DDT i njegovi metaboliti u koncentracijama do 6 ng/dm³ (9). U okviru ovih ispitivanja zabilježene su u vodi rijeke Kupe kod Siska najviše koncentracije za γ -HCH (1 do 17 ng/dm³), koji je detektiran u svim uzorcima. Drugi po redu najučestalije u vodi Kupe detektirani OC pesticid bio je HCB u koncentracijama do 3 ng/dm³. Ispitivanje razina OC pesticida u rijeci Savi, potocima, jezerima i podzemnim vodama na području Zagreba u razdoblju od 1992. do 1995. godine potvrdilo je učestalost prisutnosti tragova γ -HCH i povremeno pojavljivanje vrlo niskih koncentracija ostalih spojeva (11).

OC pesticidi nađeni su i u pitkim vodama. Učestalost njihova pojavljivanja u vodovodnoj vodi u Sisku bila je tijekom 1988./89. slična onoj u vodi rijeke Kupe obradom koje je pitka voda pripravljena (9). Koncentracije γ -HCH bile su rasponu od 1 do 59 ng/dm³. Istodobnim ispitivanjem razina OC pesticida u pitkoj vodi u Zagrebu i Labinu također je utvrđena redovita prisutnost tragova γ -HCH, dok su ostali spojevi detektirani povremeno (9). U Zagrebu se pitka voda priprema iz podzemnih voda, koje se pročišćavaju prirodnim filtriranjem kroz slojeve sedimenta, dok se u Labinu kao izvori pitke vode rabe krški izvori kod kojih takvo pročišćavanje izostaje. Na čistoću

krške izvorske vode može u velikoj mjeri utjecati prijenos mikrozaagađivala na velike udaljenosti od izvora onečišćenja putem povezanih krških podzemnih i površinskih vodotokova. Tako su u razdoblju od 1981. do 1990. godine koncentracije ukupnih OC pesticida u sirovoj vodi krških izvora iz kojih se pripravlja pitka voda na području Labina bile 7–574 ng/dm³, na području Buzeta 11–260 ng/dm³, a na području Pule 1–180 ng/dm³ (7).

Podataka o razinama OC pesticida u riječnim sedimentima u našoj zemlji vrlo je malo, iako se zbog sklonosti sorpciji i biokonzentriranju u ovim medijima mogu očekivati više razine nego u vodi. U sedimentima srednjodalmatinskih rijeka (Jadro, Cetina, Pantana, Žrnovnica) detektirani su tragovi HCB-a, α - i γ -HCH-a te DDT-ja i njegovih metabolita, koji se mogu pripisati globalnom onečišćenju okoliša (17).

Izvori onečišćenja vodenog okoliša PCB-ima najčešće su direktni ispusti nepročišćenih otpadnih voda i nekontrolirano odlaganje otpada, u prvome redu otpadnih ulja. U tablici 1. uspoređene su razine ovih spojeva određene u proteklih dvadeset godina u nekim riječnim i pitkim vodama i u riječnim sedimentima. Slično kao i za OC pesti-

Tablica 1. Razine polikloriranih bifenila u riječnim i pitkim vodama (ng/dm³) i u riječnom sedimentu (μ g/kg suhog uzorka)

Uzorak (N)	Razdoblje uzorkovanja	Raspon koncentracija/masениh udjela	Literatura (broj referencije)
Riječne vode			
Sava (9)	1992./95.	<1–25	(11)
Kupa (24)	1985.	<1–52	(8)
Kupa (6)	1985./86.	2–16	(10)
Kupa (24)	1988./89.	<1–8	(9)
Drava (8)	1981./82.	<1–7	(10)
Cetina (7)	1993./94.	2–8	(17)
Jadro (7)	1993./94.	3–13	(17)
Riječni sedimenti			
Kupa (8)	1985.	<1–39	(8)
Jadro (8)	1993./94.	2–507	(17)
Cetina (18)	1993./94.	<1–7	(17)
Pitke vode (krški izvori prije obrade)			
Labin	1980./90.	2–48	(7)
Pula	1980./90.	4–176	(7)
Buzet	1980./90.	4–50	(7)
Pitke vode (nakon obrade)			
Zagreb (10)	1988.	<1–5	(9)
Sisak (16)	1988./89.	<1–5	(9)
Labin (10)	1989.	<1–3	(9)

N=broj analiziranih uzoraka

cide najviše razine PCB-a izmjerene su u krškim vodama gdje izostaje djelotvorno pročišćavanje voda prirodnim filtriranjem kroz slojeve tla. Razine ukupnih PCB-a određene u riječnim vodama i sedimentima upućuju na umjerenu onečišćenost ispitivanih vodotokova ovim spojevima. Onečišćenost vode i sedimenta rijeke Cetine, uključujući i uzorke skupljene u akumulaciji »Peruča«, na razini je globalnog onečišćenja okoliša, što upućuje na to da oštećenje hidroelektrane »Peruča« i rušenje obližnje transformatorske stanice tijekom Domovinskog rata nije uzrokovalo značajnije onečišćenje Cetine PCB-ima. Najviši maseni udjel određen je u jednom uzorku sedimenta rijeke Jadro koji je skupljen u blizini industrijskog područja.

Jedan od izvora onečišćenja rijeke Kupe PCB-ima je dugogodišnje nekontrolirano odlaganje industrijskog otpada na području Bele Krajine u susjednoj Sloveniji (25). Ispiranjem onečišćenog krškog terena PCB-i su prodrli u podzemne vode i krške izvore te je onečišćenje putem pritoka s tog područja prošireno i na rijeku Kupu. Rezultati u tablici 1. prikazuju razine PCB-a određene u vodi i sedimentu Kupe na dijelu njezina toka do 200 km nizvodno od utoka onečišćene slovenske riječice Lahinje. Na suspendiranim česticama izoliranim iz vode rijeke Kupe maseni udjeli PCB-a bili su 1985. godine 50–190 $\mu\text{g}/\text{kg}$ suhog uzorka, što je potvrdilo da su suspendirane čestice važan put prenošenja ovih spojeva na velike udaljenosti od primarno kontaminiranog područja (8). U vodovodnoj vodi grada Siska, koja se priprema obradom vode rijeke Kupe koncentracije PCB-a izmjerene tijekom 1988. i 1989. bile su usporedive s koncentracijama izmjerenim u pitkoj vodi u Zagrebu i Labinu, ali je učestalost njihova pojavljivanja bila veća i usporediva s učestalosti pojavljivanja u vodi rijeke Kupe (9).

ORGANOKLOROVI PESTICIDI I POLIKLORIRANI BIFENILI U MORSKOJ VODI I MORSKIM SEDIMENTIMA

Najviše podataka o razinama postojanih OC insekticida i PCB-a u našem moru prikupljeno je višegodišnjim istraživanjem podrijetla i sudbine p,p'-DDT-ja i njegovih metabolita p,p'-DDE-a i p,p'-DDD-a, zatim dieldrina i PCB-a u Riječkom zaljevu (12–14). Riječki je zaljev relativno zatvorena i izdvojena vodena i ekološka cjelina, koju karakteriziraju slabe morske struje i spora izmjena vodene mase. U najznačajnije izvore onečišćenja riječkog akvatorija postojanim OC spojevima ubrojene su urbane i industrijske otpadne vode, ispiranje priobalnog zemljišta te remont i izgradnja plovila i druge pomorske aktivnosti. Jedan dio zagađivala unosi se u riječki akvatorij i padalinama iz atmosfere kao posljedica globalnog onečišćenja okoliša (13, 14). Koncentracije OC spojeva u otpadnim vodama grada Rijeke zabilježene u razdoblju od 1979. do 1981. godine te 1986. godine bile su u rasponu od $<0,2$ do $256,3 \text{ ng}/\text{dm}^3$ za p,p'-DDT, od $<0,1$ do $397,9 \text{ ng}/\text{dm}^3$ za p,p'-DDE, od $<0,1$ do $229,2 \text{ ng}/\text{dm}^3$ za p,p'-DDD i od $<0,5$ do $9115,5 \text{ ng}/\text{dm}^3$ za ukupne PCB (14). Određivanjem spojeva u vodenoj otopini i na česticama suspendiranim u otpadnoj vodi uočeno je da je na česticama bilo koncentrirano oko 50% ukupne količine spojeva tipa DDT-ja i oko 80% PCB-a. Usporedbom razina zabilježenih u otpadnim vodama u razdoblju 1979./81. i 1986. godine opaženo je značajno smanjenje koncentracija DDT-ja i njegovih metabolita tijekom vremena, ali ne i PCB-a.

Sustavna istraživanja OC spojeva u uzorcima površinskog mikrosloja i morske vode skupljene na dubini od 1 m na nekoliko postaja smještenih u Riječkom zaljevu provedena su u razdoblju od 1977. do 1987. godine (14). Iz rezultata određivanja OC spojeva u morskoj vodi (tablica 2) vidljivo je da su više koncentracije zabilježene u

Tablica 2. Razine organoklorovih spojeva u vodi (ng/dm^3) i površinskom sloju sedimenta ($\mu\text{g/kg}$ suhog uzorka) istočnog Jadrana (14, 16)

Lokacija (razdoblje)	Uzorak	DDT+metaboliti		PCB	
		Raspon	Medijan (N)	Raspon	Medijan (N)
Riječki zaljev (1977.–1981.)	priobalno more				
	voda	0,07 – 104,9	0,98 (24)	0,2 – 17,0	3,6 (23)
	površinski mikrosloj	3 – 25,3	4,8 (7)	28 – 597	112 (7)
	otvoreno more				
	voda	<0,06 – 0,99	0,21 (10)	<0,2 – 1,7	0,6 (10)
	površinski mikrosloj	0,75 – 4,2	1,3 (10)	1 – 52	6 (10)
Umag – Dubrovnik* (1976.–1990.)	sediment	<0,1 – 93,9	1,6 (142)		
	priobalnog mora (0 – 3 cm)			<0,5 – 294	5,5 (141)

N=broj uzoraka

* Umag, Poreč, Rovinj, Pula, Rijeka, Šibenik, Dubrovnik

površinskom mikrosloju, što je posljedica koncentriranja ovih lipofilnih spojeva u površinskom lipidnom filmu. Udaljavanjem od priobalja koncentracije istraživanih spojeva u morskoj vodi su opadale. Koncentracije DDT-ja i njegovih metabolita i PCB-a u morskoj vodi Riječkog zaljeva bile su usporedive s koncentracijama određenim u drugim dijelovima Mediterana. Tijekom promatranog razdoblja uočen je, kao i širom Mediterana, pad koncentracija OC spojeva pa su u uzorcima morske vode skupljenim 1987. godine koncentracije PCB-a bile vrlo blizu, a spojeva tipa DDT-ja ispod granice detekcije analitičke metode.

Maseni udjeli ukupnih spojeva tipa DDT-ja i ukupnih PCB-a, određeni analizom površinskog morskog sedimenta skupljenog uz istočnu obalu Jadranskog mora u razdoblju od 1976. do 1990. godine (13, 15, 16) sažeti su u tablici 2. Razine su bile usporedive ili niže od razina istih spojeva određenih u sedimentima skupljenim u drugim dijelovima Jadranskog mora i Mediterana. U Riječkom zaljevu zabilježeni su značajno viši maseni udjeli DDT-ja i njegovih metabolita (do $25,5 \mu\text{g/kg}$ suhog uzorka) i PCB-a (do $24,5 \mu\text{g/kg}$ suhog uzorka) u sedimentima skupljenim na postajama smještenim neposredno ispred sjeveroistočne obale u usporedbi s udaljenijim postajama koje nisu

direktno izložene izvorima onečišćenja. Najviši maseni udjeli PCB-a zabilježeni su u uzorcima sedimenta skupljenim u priobalju Rovinja (medijan 37,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ suhog uzorka; broj analiziranih uzoraka: 16), Pule (medijan 47,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ suhog uzorka; broj analiziranih uzoraka: 12) i Dubrovnika (medijan 63,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ suhog uzorka broj analiziranih uzoraka: 7) (16). Vrijednosti medijana masenih udjela spojeva tipa DDT-ja bile su najviše u uzorcima skupljenim u priobalju Pule (9,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ suhog uzorka) i Dubrovnika (4,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ suhog uzorka). Linearnom regresijom ukupnih masenih udjela DDT-ja i njegovih metabolita i masenih udjela PCB-a dobiveni su pozitivni koeficijenti korelacije na temelju čega je zaključeno da su izvori onečišćenja morskog sedimenta ovim spojevima jednaki ili vrlo bliski te da je njihova raspodjela i sudbina u određenim područjima priobalja istočnog Jadrana slična (16).

ORGANOKLOROVI SPOJEVI U TLU

O razinama postojanih OC spojeva u tlu u našoj zemlji malo je podataka, jer se do nedavno nisu provodila sustavna ispitivanja. Razine ukupnih PCB-a određivane su u uzorcima površinskih tala skupljenih uz nekoliko industrijskih i elektropostrojenja (18–20), zatim unutar zračnih luka (17, 20) te u gradskim i seoskim područjima koja se nalaze

Tablica 3. Maseni udjeli ($\mu\text{g}/\text{kg}$ suhog uzorka) polikloriranih bifenila u tlu

Lokacija	Razdoblje uzorkovanja	Raspon (N)	Literatura (broj referencije)
Zračne luke	1994./96.	3 – 41.327 (18)	(17, 20)
Uz industrijska postrojenja	1997.	21 – 1.207 (7)	(20)
Uz trafostanice razorene tijekom rata			
Konjsko (Split)	1993.	7 – 166 (17)	(17)
Komolac (Dubrovnik)	1996.	1.640 (2)	(19)
Zadar	1996.	173 – 204.823 (6)	(19)
Šibenik	1996.	470.320 – 2.094.151 (3)	(19)
Delnice	1996.	21 (1)	(19)
Gradska i seoska područja	1994./97.	<1–39 (18)	(20)

N=broj uzoraka

u blizini takvih mogućih izvora onečišćenja (17, 20). U tablici 3. sažeti su rezultati ovih ispitivanja. U većini uzoraka skupljenih u gradskim i seoskim područjima maseni udjeli PCB-a bili su karakteristični za globalno onečišćenje okoliša (<10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ suhog uzorka). Više vrijednosti određene su u tlu u neposrednoj blizini transformatorskih stanica, osobito onih razorenih tijekom Domovinskog rata (19), zatim aerodroma (17, 20) i u industrijskim područjima (20).

Alarmantne su vrijednosti određene na području razorene trafostanice u Šibeniku koje upućuju na znatne životne rizike za osobe koje bi se dulje vrijeme zadržavale u blizini lokaliteta razorene kondenzatorske baterije (19). Ove vrijednosti su najviše razine onečišćenja tla PCB-ima od svih istraživanih područja oštećenih tijekom rata na krškom području Hrvatske. Rizične su vrijednosti, uzrokovane rasipanjem kondenzatorskog ulja, zabilježene i na nekoliko lokacija u blizini oštećene trafostanice u Zadru.

Najviši maseni udjeli PCB-a u tlu unutar zračnih luka opaženi su u uzorcima skupljenim neposredno uz stajanku za zrakoplove i uz uzletno-sletnu stazu, što bi moglo biti posljedica nekadašnjeg nekontroliranog ispuštanja ovih spojeva u okoliš iz električnih i hidrauličnih sustava zrakoplova (20). Činjenica da su u okolici zračnih luka razine PCB-a bile redovito na razini globalnog onečišćenja okoliša upućuje na postojanje lokalnih izvora onečišćenja unutar zračnih luka.

Jedini do sada objavljeni podaci o razinama PCDD-a i PCDF-a u tlu dobiveni su analizom tla skupljenog unutar zračne luke u kojem je maseni udjel PCB-a bio viši od 5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ te analizom tala skupljenih u neposrednoj blizini nekadašnjeg postrojenja kloralkalne elektrolize. Razina ukupnih PCDD-a i PCDF-a u tlu skupljenom unutar aerodroma (843,4 ng/kg suhog uzorka) s i-TEQ vrijednošću (i-TEQ je toksični ekvivalent izračunan s pomoću internacionalnih faktora ekvivalentne toksičnosti koji se temelje na toksičnosti 2,3,7,8-tetraklordibenzo-p-dioksina) od 9,7 ng i-TEQ/kg suhog uzorka bila je u okviru vrijednosti tipičnih za urbana i seoska područja (<10 ng i-TEQ/kg suhog uzorka). U tlu skupljenom u blizini nekadašnjeg postrojenja kloralkalne elektrolize zabilježene su pedesetak puta više i-TEQ vrijednosti: 493 i 549 ng i-TEQ/kg suhog uzorka pri čemu su maseni udjeli ukupnih PCDD-a i PCDF-a bili viši od 17 000 ng/kg suhog uzorka. Međutim i u ovim tlima izračunane vrijednosti i-TEQ bile su daleko ispod vrijednosti od 10 000 ng i-TEQ/kg suhog uzorka, zakonom propisane granične vrijednosti u Njemačkoj iznad koje se mora provesti sanacija onečišćenih industrijskih područja.

ORGANOKLOROVI SPOJEVI U KIŠNICI/SNIJEGU, ZRAKU I IGLICAMA CRNOGORIČNOG DRVEĆA

Organoklorovi pesticidi i poliklorirani bifenili

Malobrojni rezultati određivanja OC pesticida i PCB-a u uzorcima kiše ili snijega skupljenim u našoj zemlji sažeti su u tablici 4. Rasponi koncentracija prikazani za OC pesticide odnose se na pojedinačne spojeve. Tragovi dieldrina, p,p'-DDT-ja i njegovih metabolita te PCB-a zabilježeni su još 1979. i 1980. godine u uzorcima kišnice skupljenim u Rijeci (13, 14). U razdoblju od 1990. do 1992. godine mjereni su OC spojevi u kišnici i snijegu na području Zagreba i njegove okolice (24). γ -HCH bio je jedini OC pesticid detektiran u svim uzorcima kiše i snijega, a vrlo učestalo detektirani su i α - i β -HCH, HCB i aldrin. Razine većine spojeva bile su u rasponu <1–8 ng/dm³. Jedini izuzetak bio je γ -HCH čije su koncentracije u kiši bile u rasponu od 2 do 38 ng/dm³. Značajno više koncentracije γ -HCH u kiši nego u snijegu upozorile su na povećane koncentracije ovog spoja u atmosferi za vrijeme toplijih mjeseci u godini, što može biti posljedica njegove učestale lokalne primjene tijekom sezone poljoprivrednih radova i povećanog hlapljenja s tretiranih površina pri višim temperaturama. U uzorci-

Tablica 4. Organoklorovi pesticidi i poliklorirani bifenili u kišnici i snijegu: raspon koncentracija (ng/dm³) u vodenoj fazi i masenih udjela (ng/g suhog uzorka) u česticama

Uzorak	N	Lokacija (razdoblje uzorkovanja)	Organoklorovi pesticidi	Ukupni poliklorirani bifenili	Literatura (broj referencije)
Kiša vodena faza	10	Rijeka (1979./80.)*	<1 – 2	1 – 12	(14)
Kiša vodena faza	12	Zagreb (1990./92.)**	<1 – 38	2 – 205	(24)
čestice	14		1 – 512	40 – 4.155	
Snijeg vodena faza	12	Zagreb (1990./92.)**	<1 – 6	4 – 50	(24)
čestice	12		1 – 242	306 – 4.082	

N=broj uzoraka

* Analizirani OC pesticidi: dieldrin, p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD

** Analizirani OC pesticidi: α -, β - i γ -HCH, HCB, aldrin, p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD

ma čestica izoliranih iz kišnice ili snijega zabilježena je uz γ -HCH i visoka učestalost pojavljivanja spojeva tipa DDT-ja. PCB su detektirani u svim uzorcima kišnice i snijega kako u vodenoj fazi tako i na izoliranim česticama. Izračunano je da se tijekom promatranih kišnih razdoblja kišom iz zraka na površinu tla ispralo 17–361 ng/m² γ -HCH i 16–511 ng/m² PCB-a.

Jedini podaci o razinama OC pesticida i PCB-a u zraku u našoj zemlji objavljeni su za uzorke skupljene na području Zagreba tijekom 1997. godine (21, 22). Uzorci su skupljani na dvije lokacije: jednoj smještenoj na sjevernom rubu grada i drugoj smještenoj u selu Jakuševac na južnom rubu grada. U svim su uzorcima detektirani OC pesticidi: HCB, α -, β - i γ -HCH, p,p'-DDT i njegovi metaboliti p,p'-DDE i p,p'-DDD, kao i šest kongenera PCB-a: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 i PCB-180. Raspon koncentracija određenih u zraku skupljenom u sjevernom dijelu grada bio je za OC pesticide od 0,5 do 77 pg/m³, a za kongenere PCB-a 1–58 pg/m³. U uzorcima skupljenim u selu Jakuševac koncentracije OC pesticida bile su u rasponu 3–88 pg/m³, a kongenera PCB-a 4–94 pg/m³. Na obje su lokacije od OC pesticida najviše koncentracije zabilježene za γ -HCH, a od PCB-a za kongener PCB-28. Koncentracije svih spojeva osim p,p'-DDD-a i p,p'-DDT-ja bile su više u uzorcima skupljenim u Jakuševcu, što je protumačeno utjecajem smetišta smještenog u neposrednoj blizini. Raspodjela spojeva u uzorcima zraka u Zagrebu bila je slična kao i u drugim zemljama.

Prisutnost OC pesticida i PCB-a u zraku u nas odražavaju i rezultati ispitivanja ovih spojeva u uzorcima lišća drveća, osobito u iglicama crnogorice (22). Bilje, a posebno crnogorično drveće smatra se dobrim pokazateljem onečišćenja okoliša na određenoj lokaciji. Iglice crnogoričnog drveća prekrivene su voskom pa se lipofilni OC spojevi nošeni zračnim masama na njima sorbiraju. Kako je na jednom stablu crnogoričnog drveća prisutno više generacija iglica, moguće je odrediti onečišćenje šire regije i/ili dotičnog mjesta tijekom jedne i više godina (26). Tijekom 1997. i 1998. određivani su HCB, izomeri HCH, spojevi tipa DDT-ja i šest kongenera PCB-a u uzorcima jednogodišnjih i dvogodišnjih iglica borovca i crnog bora skupljenim na području Zagreba, Ludbrega,

Karlovca, Osijeka, Našica, Požege, Vinkovaca i Šibenika (22). U svim iglicama detektirani su svi analizirani spojevi. Raspon masenih udjela pojedinih pesticida bio je 0,15–4,91 ng/g, dok je zbroj masenih udjela određivanih kongenera PCB-a bio rasponu od 8,15 do 22,49 ng/g. Najviši maseni udjeli bili su u pravilu udjeli γ -HCH (0,98–4,91 ng/g) i kongenera PCB-52 (2,8–8,31 ng/g). Najviše razine ukupnih kongenera PCB-a određene su na području Osijeka i Požege što je povezano s činjenicom da je to područje bilo u žarištu nedavnih ratnih razaranja, a Osijek je i najveći grad te regije s bogatom industrijom.

Omjer koncentracija izomera α -HCH/ γ -HCH u zraku, oborinama pa tako i u lišću drveća, dobar je pokazatelj upotrebe određenog izomera HCH-a u nekom području i udaljenosti izvora onečišćenja. U područjima u kojima se redovito upotrebljava γ -HCH njegove su razine više od razina α -HCH pa niske vrijednosti omjera α -HCH/ γ -HCH upućuju na to da je mjesto uzorkovanja u blizini izvora onečišćenja. S vremenom se γ -HCH pregrađuje u stabilniji α -izomer čime se omjer koncentracija dvaju izomera povećava. Smatra se da omjer koncentracija α -HCH/ γ -HCH od 3/1 u kiši upućuje na to da su razine ovih spojeva u atmosferi odraz globalnog onečišćenja okoliša (27). Iz rezultata prikazanih u tablici 5. vidljivo je da je u svim uzorcima kiše i snijega i u svim

Tablica 5. Omjeri α -HCH/ γ -HCH i p,p' -DDE/ p,p' -DDT u uzorcima kiše (14, 24), snijega (24), zraka (22) i iglica crnogorice (22)

Uzorak	Lokacija (razdoblje uzorkovanja)	α -HCH / γ -HCH		p,p' -DDE / p,p' -DDT	
		Raspon	Medijan (N)	Raspon	Medijan (N)
Kiša	Rijeka (1979./80.)	NO		0,07 – 1,86	0,25 (10)
Kiša	Zagreb (1990./92.)				
vodena faza		0 – 0,56	0,18 (12)	0,50	(1)
čestice		0 – 0,92	0,19 (11)	0 – 1,69	0,61 (8)
Snijeg					
vodena faza		0 – 0,65	0,39 (12)	ND	
čestice		0 – 0,54	0,06 (12)	0,29 – 1,98	0,70 (10)
Zrak	Zagreb (1997.)	0,26 – 1,32	0,60 (23)	0,23 – 6,54	1,05 (21)
Iglice borovca	Osijek, Požege, Našice, Karlovac, Šibenik, Ludbreg i Zagreb (1997./98.)	0,09 – 0,48	0,28 (7)	0,38 – 1,65	1,07 (7)
Iglice crnog bora	Zagreb i Vinkovci (1998.)	0,14 – 0,27	0,26 (3)	0,24 – 1,24	0,27 (3)

N=broj uzoraka; NO=nisu određivani; ND=nisu detektirani.

osim u jednom uzorku zraka s područja Zagreba, kao i u svim uzorcima iglica crnogoričnog drveća skupljenim na različitim lokacijama u Hrvatskoj, omjer α -HCH/ γ -HCH bio manji od jedinice. To potvrđuje povećani unos γ -izomera u atmosferu, što je posljedica redovite upotrebe insekticida s ovim izomerom kao aktivnim sastojkom u našoj zemlji.

Na sličan je način omjer koncentracija p,p'-DDE-a i p,p'-DDT-ja u zraku i oborinama dobar pokazatelj lokacije i učestalosti upotrebe pesticida čiji je aktivni sastojak p,p'-DDT. U područjima gdje se p,p'-DDT redovito upotrebljava njegova koncentracija u atmosferi je viša od koncentracije njegova produkta razgradnje pa niske vrijednosti omjera p,p'-DDE/p,p'-DDT upućuju na to da je mjesto uzorkovanja u blizini izvora onečišćenja. Najveći dio p,p'-DDT-ja primijenjenog u prošlosti transformirao se u okolišu u stabilniji p,p'-DDE pa bi omjer koncentracija p,p'-DDE/p,p'-DDT trebao rasti s vremenom proteklom od primjene DDT-ja. U srednjoj Europi izmjerene su u zraku koncentracije p,p'- DDT-ja do 1 pg/m^3 , a p,p'-DDE-a do 4 pg/m^3 (1). Međutim, omjer koncentracija p,p'-DDE/p,p'-DDT određen u uzorcima oborina skupljenim u Rijeci (14) i Zagrebu i njegovoj okolini (24) bio je u pravilu manji od jedinice (tablica 5). Sličan omjer zabilježen je i u većini analiziranih uzoraka zraka (21, 22) i iglica crnogorice (22) iako se p,p'-DDT u Hrvatskoj ne upotrebljava već više od dvadeset godina (tablica 5). Dobiveni omjeri očito su posljedica onečišćenja atmosfere uzrokovanog pritjecanjem zračnih masa iz onih, po svojoj prilici tropskih područja, gdje je ovaj insekticid još u upotrebi.

Poliklorirani dibenzo-p-dioksini i poliklorirani dibenzofurani

Pored OC pesticida i PCB-a u uzorcima kišnice i snijega skupljenim na području Zagreba u razdoblju od 1990. do 1992. godine detektirani su i tragovi PCDD-a i PCDF-a (24). Od pojedinih kongenera identificirani su i u kiši i u snijegu 2,3,7,8-tetra-CDF (1 pg/dm^3), 1,2,3,4,6,7,8-hepta-CDF (1 pg/dm^3), okta-CDF (2 pg/dm^3), 1,2,3,4,6,7,8-hepta-CDD (1 pg/dm^3) i okta-CDD (2 pg/dm^3 u snijegu i 6 pg/dm^3 u kiši). Ove su razine bile, ovisno o kongeneru, niže ili usporedive s razinama određenim u uzorcima kiše skupljenim u razvijenim zemljama svijeta.

Izgradnja pokretnog uređaja za termičku obradu otpada na smetištu Jakuševac potakla je 1997. i 1998. godine mjerenje PCDD-a i PCDF-a u zraku skupljenom na različitim lokacijama u Zagrebu: na lokaciji postrojenja za spaljivanje otpada, u južnom dijelu Zagreba u selu Jakuševac smještenom u blizini tog postrojenja, u centru Zagreba gdje razina PCDD/PCDF-a u zraku može ovisiti o prometu i drugim nespecifičnim izvorima, u industrijskoj zoni u istočnom dijelu Zagreba te u sjevernom rubnom dijelu Zagreba (23). Razine spojeva izražene kao toksični ekvivalent izračunan s pomoću internacionalnih faktora ekvivalentne toksičnosti koji se temelje na toksičnosti 2,3,7,8-tetraklordibenzo-p-dioksina, bile su u rasponu $9\text{--}47 \text{ fg i-TEQ/m}^3$ u uzorcima skupljenim 1997. godine i $17\text{--}308 \text{ fg i-TEQ/m}^3$ u uzorcima skupljenim 1998. godine. Općenito su koncentracije u uzorcima zraka skupljenim u proljeće bile značajno ispod u Njemačkoj preporučene prihvatljive vrijednosti od 150 fg i-TEQ/m^3 , dok su u nekim uzorcima skupljenim tijekom zime zabilježene i više vrijednosti. Tijekom zime je viša koncentracija izmjerena u industrijskom dijelu grada (308 fg i-TEQ/m^3), što je upozorilo na moguće lokalne izvore PCDD/PCDF-a u blizini mjesta uzorkovanja, ali i u središtu Zagreba (169 fg i-TEQ/m^3), što je pripisano utjecaju prometa. Koncentracije izmjerene u sjevernom dijelu Zagreba od oko 10 fg i-TEQ/m^3 u proljeće do 70 fg i-TEQ/m^3 u zimi mogu se smatrati osnovnim vrijednostima karakterističnim za zagrebačko područje.

ZAKLJUČCI

Praćenje postojanih OC spojeva u različitim dijelovima okoliša u nas ne provodi se kontinuirano pa su podaci o njihovim razinama i raspodjeli ograničeni. Najviše podataka prikupljeno je u posljednjih dvadesetak godina redovitim ili povremenim određivanjem OC pesticida i PCB-a u površinskim, podzemnim i pitkim vodama. Skorašnja mjerenja pokazuju da su koncentracije OC pesticida, uključujući i najčešće i u najvišim koncentracijama detektirani γ -HCH, u većini uzoraka voda u okviru ekotoksikološki prihvatljivih i zakonom propisanih granica. Međutim, i nadalje postoji opasnost od onečišćavanja površinskih i podzemnih voda nepročišćenim industrijskim i otpadnim vodama naselja, nekontroliranim i neprikladnim odlaganjem otpada i ispiranjem onečišćenog zemljišta. Takva je opasnost osobito izražena na krškim terenima s kojih se zbog nedjelotvorne sorpcije u tlu zagađivala lako ispiru u površinske i podzemne vodotokove. Podataka o postojanim OC spojevima u tlu i riječnim sedimentima u našoj zemlji je malo, ali već i postojeći rezultati upućuju na nužnost provođenja sustavnih ispitivanja osobito u područjima ugroženim zbog posljedica nedavnih ratnih razaranja ili blizinom industrijskih postrojenja i drugih potencijalnih izvora onečišćenja. Također nedostaju podaci o razinama postojanih OC spojeva u tlu/sedimentima, zraku i bilju, koje se mogu pripisati globalnom onečišćenju okoliša u nas. Preliminarni rezultati određivanja OC spojeva u zraku na području Zagreba upućuju na potrebu kontinuiranog praćenja na više lokacija u Hrvatskoj da bi se ocijenile sezonske i geografske razlike u razinama ovih spojeva u atmosferi. Prednost mjerenja OC spojeva u bilju jest mogućnost sigurnije ocjene onečišćenja okoliša, a time i izloženosti ljudi, na određenoj lokaciji pa je i ta istraživanja nužno sustavno nastaviti i proširiti.

LITERATURA

1. Ballschmiter K, Wittlinger R. Interhemisphere exchange of hexachlorocyclohexanes, hexachlorobenzene, polychlorobiphenyls, and 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane in the lower troposphere. *Environ Sci Technol* 1991;25:1103–11.
2. Kimbrough RD, Jensen AA, ur. Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. Amsterdam: Elsevier; 1989.
3. Safe S, Hutzinger O, Hill TA, ur. Environmental Toxin Series 3. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans (PCDDs/PCDFs): Sources and environmental impact, epidemiology, mechanisms of action, health risks. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 1990.
4. Dich J, Hoar Zahm S, Hanberg A, Adami HO. Pesticides and cancer. *Cancer Causes Control* 1997;8:420–43.
5. Hayes MA. Carcinogenic and mutagenic effects of PCBs. U: Safe S, Hutzinger O, ur. Environmental Toxin Series 1. Polychlorinated biphenyls (PCBs): Mammalian and Environmental Toxicology. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 1987. str. 77–95.
6. Vidaček Ž, Drevenkar V, Prpić M, Raspor B, Urumović K, Dadić Ž. Quality of surface and ground water in Croatia. *Hrvatske vode* 1995;12:215–35.

7. Drevenkar V, Fingler S, Fröbe Z. Some organochlorine pollutants in the water environment and their influence on drinking water quality. U: Richardson M, ur. Chemical Safety. International Reference Manual. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft; 1994. str. 297–310.
8. Šmit Z, Drevenkar V, Kodrić Šmit M. Polychlorinated biphenyls in the Kupa river, Croatia, Yugoslavia. Chemosphere 1987;16:2351–8.
9. Fingler S, Drevenkar V, Tkalčević B, Šmit Z. Levels of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and chlorophenols in the Kupa river and in drinking waters from different areas in Croatia. Bull Environ Contam Toxicol 1992;49:805–12.
10. Picer M, Perkov S, Picer N. Contamination of Bela Krajina, Slovenia, with polychlorinated biphenyls. 1. Levels of some high molecular chlorinated hydrocarbons in the water and fish of the Kupa river in Croatia. Wat Air Soil Pollut 1995;82:559–81.
11. Fingler S. Klorfenoli u vodama okoliša i njihova sorpcija na prirodnim sorbensima [disertacija]. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 1998.
12. Picer M, Picer N, Nazansky B. Persistent chlorinated hydrocarbons in the Rijeka Bay. Thal Jugosl 1981;17:225–36.
13. Šilipetar-Picer N. Klorirani insekticidi i poliklorirani bifenili u akvatoriju Riječkog zaljeva [disertacija]. Zagreb: Institut Ruđer Bošković, Sveučilište u Zagrebu; 1989.
14. Picer N, Picer M. Inflow, levels and the fate of some persistent chlorinated hydrocarbons in the Rijeka Bay area of the Adriatic Sea. Wat Res 1992;26:899–909.
15. Picer M, Picer N. Long-term trends of DDTs and PCBs in sediment samples collected from the Eastern Adriatic coastal waters. Bull Environ Contam Toxicol 1991;47:864–73.
16. Picer M, Picer N. Levels of some high molecular chlorinated hydrocarbons in sediment samples from the Eastern Adriatic coastal waters. Wat Air Soil Pollut 1993;68:435–47.
17. Periš N. Određivanje polikloriranih bifenila u tlu i riječnom sedimentu [magistarski rad]. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 1996.
18. Drevenkar V, Fingler S, Fröbe Z, Vasilčić Ž. Persistent organochlorine compounds in water and soil environments. Environ Manage Health 1996;7:5–8.
19. Picer M, Picer N. Ratna razaranja i ugrožavanje vode na krškom području Hrvatske. I. Istraživanje razina polikloriranih bifenila na tlu i u otpadnom ulju ratom oštećenih trafostanica krškoga područja Hrvatske. Hrvatska vodoprivreda 1998;73:10–14.
20. Vasilčić Ž, Drevenkar V. Polychlorinated biphenyls, dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil samples from selected industrial and airport areas in Croatia [sažetak]. U: Book of Abstracts of the SECOTOX 6th Meeting of the Central and Eastern European Regional Section in Conjunction with the Annual Meeting of the Union of Hungarian Toxicologists »Organochlorine Pollution in Central and Eastern Europe – Hazard and Risk for Humans and the Environment«; 19–23 Sept 1999; Balatonföldvár, Mađarska. 1999. str. 86.
21. Herceg Romanić S, Krauthacker B. Raspodjela organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila (PCB) u zraku sakupljenom u Zagrebu. U: Valić F, Šega K, ur. Zbornik radova Drugoga Hrvatskog znanstveno-stručnog skupa »Zaštita zraka '99«, 22.–25. rujana 1999, Šibenik. Zagreb: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka 1999;499–503.
22. Herceg S. Određivanje organoklorovih spojeva u lišću drveća i zraku [magistarski rad]. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 1999.
23. Krauthacker B, Wilken M, Milanović Z, Herceg S. Ambient air measurements for determination of PCDD and PCDF in Zagreb. Gospodarstvo i okoliš 1998;35:571–4.
24. Fingler S, Tkalčević B, Fröbe Z, Drevenkar V. Analysis of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and chlorophenols in rain and snow. Analyst 1994;119:1135–40.

25. Zupančič-Kralj L, Jan J. PCB, PCN, and CBz concentrations and patterns in the environment of Bela Krajina. *Acta Chim Slov* 1994;41:447–56.
26. Tremolada P, Burnett V, Calamari D, Jones KC. A study of the spatial distribution of PCBs in the UK atmosphere using pine needles. *Chemosphere* 1996;32:2189–203.
27. Czuczwa J, Leuenberger C, Giger W. Seasonal and temporal changes of organic compounds in rain and snow. *Atmos Environ* 1988;22:907–16.

Summary

PESTICIDES AND OTHER PERSISTENT ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENT IN CROATIA

Studies of origin and distribution of persistent environmental organochlorine (OC) pollutants in Croatia have comprised three groups of compounds: OC pesticides, polychlorinated biphenyls (PCB), and more recently polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF). The use of OC pesticides in Croatia is restricted, and hexachlorobenzene is even forbidden. PCBs may be used in closed systems only. The main source of PCDD/PCDF in the environment is combustion, but these also occur as by-products in certain pesticide and other chemical formulations. Common to all those compounds are high hydrophobicity, poor solubility in water, and low volatility. They are rapidly and strongly sorbed by most soils and are often associated with bottom sediments in aquatic systems. Circulation of air masses, precipitation of particles onto which pollutants are sorbed, and wet depositions washing them out from the atmosphere may transport OC pollutants over long distances.

The levels of persistent OC micropollutants in Croatia were investigated in surface, ground, and drinking water, sea water, river and marine sediments, soil, air, wet depositions, and coniferous tree needles. Most data collected for the last 20 years concern regular or periodical determination of OC pesticides in water. The most often detected compounds were p,p'-DDT and its metabolites, γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH), and hexachlorobenzene. Recent measurements show that the concentrations of OC pesticides in different waters keep within the range of ecotoxicologically acceptable and legally prescribed values. The highest PCB levels (>100 ng/dm³) were measured in source and surface waters in karst areas where elimination of water pollutants by natural filtration through soil layers was almost negligible.

The data on persistent OC compounds in soil and sediments are rare although, due to sorption and bioconcentration tendency, OC compounds are more likely to show higher levels in these media than in water. The most frequently detected OC pesticides in soils/sediments were the DDT-type compounds and γ -HCH. In most analysed soils and sediments PCB mass fractions were characteristic for global environmental pollution. Higher PCB levels were determined in soils collected in the close vicinity of transformer stations, in the airport areas, and close to some industrial plants. PCDD/PCDF levels in the airport soil kept within the range typical for urban and rural areas, whereas they rose by about 50 times in soils collected near a chloralkali electrolysis plant.

Traces of OC pesticides and PCB were detected in wet depositions collected in urban and rural areas. The rain and snow samples collected in Zagreb contained traces of PCDD/PCDF and the highest concentrations at pg/dm³ level were measured for octa-CDD. The only data on OC pesticide, PCB and PCDD/PCDF levels in the ambient air were reported for air samples collected in 1997 and 1998 in the Zagreb city area. The highest pesticide concentrations were measured for γ -HCH. The highest PCDD/PCDF level was determined in the industrial zone of the city.

The level of environmental pollution in a certain location can be evaluated through measurement of OC compounds in coniferous tree needles. All needle samples collected in the 1991–1998 period in different regions of Croatia contained OC pesticides and PCB. The mass fraction ratio α -HCH/ γ -HCH < 1 found by the analysis of needle, air, and rain samples confirmed recent release of lindane in the environment as a consequence of its frequent local usage.

Key words:

air, coniferous tree needles, PCB, PCDD, PCDF, sea, soil/sediment, water, wet depositions

Requests for reprints:

dr. sc. Vlasta Drevenkar, dipl. ing. kemije
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada
p.p. 291, 10001 Zagreb
E-mail: Vlasta.Drevenkar@imi.hr