

# POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U ZRAKU

Ivana JAKOVLJEVIĆ i Silva ŽUŽUL

*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb*

Primljeno u veljači 2011.

CrossCheck provjera u listopadu 2011.

Prihvaćeno u listopadu 2011.

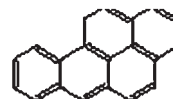
Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) spojevi su koji se sastoje od dva ili više kondenziranih aromatskih prstenova. Nastaju prilikom nepotpunog izgaranja ili pirolize organskih tvari. Dokazano je da neki PAU imaju kancerogena, a neki mutagena svojstva, pa je stoga potrebno kontinuirano pratiti koncentracije PAU u zraku, vodi i tlu, te pokušati sanirati izvore PAU. PAU s dva ili tri aromatska prstena postojani su u plinovitoj fazi, dok se PAU s više aromatskih prstenova nalaze u zraku uglavnom vezani na čestice. Visoke koncentracije PAU prisutne su u atmosferi urbanih područja, a najviše su zimi kada su pojačane emisije iz kućnih ložišta. U ljetno doba koncentracije su niže jer je većina policikličkih aromatskih ugljikovodika nestabilna na visokim temperaturama, a osim toga dolazi do njihove oksidacije i fotooksidacije. Metode mjerenja PAU u zraku uključuju uzorkovanje prosisavanjem na filterski papir ili kruti adsorbens, ekstrakciju i kromatografsku analizu. U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja benzo[a]pirena (BaP) kao glavnog predstavnika PAU na nekim lokacijama u svijetu. Razine BaP u svijetu uspoređene su s rezultatima mjerenja provedenim do sada u Hrvatskoj.

**KLJUČNE RIJEČI:** benzo[a]piren, fotooksidacija, GC, LC, oksidacija, ruralno, urbano

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU ili PAH od engl. riječi *polycyclic aromatic hydrocarbons*) čine veliku skupinu organskih spojeva koji sadržavaju dva ili više kondenziranih aromatskih prstenova. Mnogi policiklički aromatski ugljikovodici nemaju sistematizirana imena jer je njihovo istraživanje i proučavanje započelo prije uvođenja sistematske nomenklature. Imena koja su dobili prema svojim karakteristikama - boji (fluoranten i krizen), imenu spoja iz kojeg su izolirani (npr. iz katrana kamenog ugljena naftalen i piren) ili obliku molekule (koronen), zadržali su do danas (1).

PAU nastaju za vrijeme nepotpunog izgaranja ili pirolize organskih tvari te tijekom industrijskih procesa i drugih ljudskih aktivnosti. Također nastaju kao posljedica prirodnih procesa kao što je karbonizacija. Mogu se pronaći u zraku, tlu, vodi, vegetaciji, hrani i sedimentu (1). U zraku je pronađeno

više od pet stotina PAU. Najpoznatiji je i najviše proučavan benzo[a]piren (BaP) koji se često rabi kao indikator za prisutnost PAU u hrani i zraku (1, 2). BaP (slika 1) nije nužno i najzastupljeniji spoj, ali se uvijek javlja kad su prisutni PAU (3).



**Slika 1** Strukturna formula benzo[a]pirena,  $C_{20}H_{12}$

Istraživanja su pokazala da su PAU s dva ili tri aromatska prstena postojani u plinovitoj fazi te njihova koncentracija u zraku raste s porastom temperature. PAU s više aromatskih prstenova nalaze se u zraku uglavnom vezani na čestice (4-7). Današnja istraživanja u svijetu (8, 9) usmjerena su na proučavanje PAU

vezanih na čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10  $\mu\text{m}$ , 2,5  $\mu\text{m}$  i 1  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{PM}_1$ ), s obzirom na to da je dokazano da se takve čestice duže zadržavaju u atmosferi, prodiru dublje u dišni sustav i bolje se povezuju sa štetnim učincima na zdravlje ljudi (10).

Istraživanja štetnosti PAU na zdravlje ljudi započela su još u 18. stoljeću kada se uvidjelo da dimnjačari i radnici zaposleni u preradi parafina i katrana kamenog ugljena češće obolijevaju od raka kože. Epidemiološke su se studije temeljile na promatranju radnika zaposlenih u industriji koksa i proizvodnji asfalta, u ljevaonicama, u proizvodnji aluminijske, kao i ljudi koji su izloženi ispušnim plinovima dizelskih goriva (11, 12). Premda su radnici gore navedenih tvornica osim policikličkim aromatskim ugljikovodicima bili izloženi i drugim više ili manje opasnim kemikalijama, pronađena je direktna veza između izloženosti PAU i obolijevanja od raka pluća (13). Neki PAU kao na primjer benzo[a]piren, krizen, indeno[1,2,3-cd]piren imaju izraženo kancerogeno i mutageno djelovanje (14). Američka Agencija za toksične spojeve i registar bolesti (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, ATSDR, SAD) objavila je 1995. godine listu 17 "prioritetnih" PAU. Oni su odabrani jer je o njima bilo najviše podataka, pretpostavljalo se da su štetniji za zdravlje od drugih PAU, uzrokovali su posljedice koje su dobro simulirale općenitu izloženost PAU, pojavljivali su se u višim koncentracijama i bila je veća vjerojatnost izloženosti tim PAU od ostalih. Osim benzo[j]fluorantena isti su spojevi bili poznati i kao 16 US EPA (Američka agencija za zaštitu okoliša) prioritetni PAU (15). U siječnju 2008. godine EPA je objavila novu, proširenu listu od 28 prioritetnih PAU (16).

U Hrvatskoj, prema Zakonu o zaštiti zraka, Zakonu o izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti zraka (17, 18) te Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (19) propisane su granične vrijednosti (GV) i tolerantne vrijednosti (TV), na temelju kojih su utvrđene ove kategorije kakvoće zraka:

I. kategorija - čisti ili neznatno onečišćeni zrak: nisu prekoračene GV i dugoročni ciljevi za ozon.

II. kategorija - umjereno onečišćen zrak: prekoračene su GV i dugoročni ciljevi za ozon, a nisu prekoračene TV i ciljne vrijednosti za ozon.

III. kategorija - prekomjerno onečišćen zrak: prekoračene su TV i ciljne vrijednosti za ozon.

Prema Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (19) za benzo[a]piren u frakciji  $\text{PM}_{10}$  propisane su GV i TV za vrijeme usrednjavanja od 1 godine. Sukladno propisima

Europske Unije (EU Directive 2004/107/EC) GV za BaP je 1  $\text{ng m}^{-3}$ , a TV iznosi 2  $\text{ng m}^{-3}$ , s tim da se od 2006. do 2012. svake godine TV smanjuje za 0,143  $\text{ng m}^{-3}$ . Granične vrijednosti za BaP donesene su na temelju preporuka Svjetske zdravstvene organizacije (2).

## IZVORI PAU

Najvažniji izvori policikličkih aromatskih ugljikovodika povezani su s ljudskom aktivnošću premda u okoliš mogu dospjeti i prirodnim putem prilikom velikih šumskih požara i vulkanskih erupcija (20). PAU se emitiraju u okoliš tijekom brojnih procesa kao što su proizvodnja ugljena, sirove nafte, benzina i drugih goriva, prirodnog plina te proizvodnja teških i lakih metala (željeza, čelika, aluminijske). PAU nastaju i prilikom spaljivanja otpada i raznih plastičnih masa u nedopuštenim i nekontroliranim uvjetima, a prisutni su i u ispušnim plinovima motornih vozila. Emisije PAU iz motornih vozila ovise o vrsti motora, njegovu radu i opterećenju, sastavu i vrsti goriva i ulja te starosti vozila. Dizelska goriva emitiraju većinom PAU manjih molekularnih masa, dok benzinski motori ispuštaju uglavnom PAU većih molekularnih masa kao što je benzo[ghi]perilen (BghiP) (21). Kućna ložišta često su jedan od glavnih izvora PAU u naseljima, osobito ako se kao gorivo rabe drvo ili ugljen (22).

Istraživanja su pokazala da je stanovništvo gusto naseljenih urbanih područja najizloženije djelovanju policikličkih aromatskih ugljikovodika (23). Unatoč brojnim mjerama poduzetim kako bi se reducirale razine onečišćenja u zraku, pri čemu su fosilna goriva zamijenjena npr. prirodnim plinom ili uljem za grijanje domaćinstava, koncentracije PAU i dalje rastu zbog porasta napučenosti stanovništva i porasta broja motornih vozila. Manoli i suradnici (24) ustanovili su da su čestice prisutne u ispušnim plinovima automobila manje od čestica koje se mogu naći prilikom izgaranja ugljena, pa su kao takve opasnije za ljudsko zdravlje jer ulaze dublje u dišni sustav.

Duhanski dim također sadržava policikličke aromatske ugljikovodike (25). Osim putem zraka, ljudi mogu biti izloženi policikličkim aromatskim ugljikovodicima i putem hrane. Povrće može biti kontaminirano PAU ako raste u kontaminiranom tlu, ili pak česticama iz zraka. Policiklički aromatski ugljikovodici mogu biti prisutni i u vodenim organizmima gdje se oni s godinama akumuliraju, a hranidbenim lancem PAU se prenose dalje sve do

čovjeka. Tijekom termičke obrade i pripreme hrane, kao što su pečenje, prženje, pečenje na žaru i dimljenje također dolazi do nastanka PAU koji se vežu na hranu (26, 27). Različiti načini pripreme jela, vrsta ulja i masnoća koje se rabe prilikom pripreme hrane, kao i razni začini također su izvor policikličkih aromatskih ugljikovodika (28). U područjima izvan industrijske zone i urbanih područja razine PAU u neobrađenoj hrani mogu biti povišene kao posljedica kontaminiranja česticama donesenim zrakom. U područjima u blizini industrijske zone razine PAU u povrću deset su puta više nego u ruralnom području (23). Pranjem povrća može se ukloniti 50 % PAU s površine proizvoda, dok se PAU koji su se adsorbirali u dublje dijelove teže uklanjaju (5).

## FIZIČKA I KEMIJSKA SVOJSTVA PAU

Većina PAU na sobnoj su temperaturi krutine, imaju niski tlak para i visoke temperature tališta i vrelišta. Slabo su topljivi u vodi i izrazito su hidrofobni. S porastom broja prstenova u molekuli smanjuje se hlapljivost i topljivost u vodi, a raste hidrofobnost (21, 29-31). Svojstva PAU određena su konjugiranim  $\pi$ -elektronima aromatskih prstenova koji daju ovim spojevima kemijsku stabilnost. Zbog visoko energetske  $\pi$ -vezne orbitale i relativno nisko energetske  $\pi^*$ -antivezne orbitale ovi spojevi mogu apsorbirati UV ili vidljivo zračenje pri čemu dolazi do prijelaza elektrona i nastajanja karakterističnih apsorpcijskih i fluorescencijskih spektara (1). Ovo svojstvo rabi se za kvalitativno i kvantitativno određivanje PAU pa se prilikom analize uzoraka tekućinskom kromatografijom upotrebljavaju UV ili fluorescencijski detektori.

Policiklički aromatski ugljikovodici široko su rasprostranjeni u okolišu zbog svoje kemijske stabilnosti i inertnosti. Osnovni put uklanjanja PAU iz okoliša jest mikrobiološka razgradnja pri čemu dolazi do enzimske oksidacije PAU. Abiotičkom razgradnjom može se ukloniti oko 2 % do 20 % PAU s dva ili tri aromatska prstena iz tla, dok su PAU s četiri ili više aromatskih prstena jače vezani na organsku tvar i čestice te se teže biološki razgrađuju (5). Zbog niskog tlaka para spojevi s manje aromatskih prstenova i manje molekulske mase kao npr. fenantren, u zraku se nalaze samo u plinovitoj fazi, dok su oni s više aromatskih prstenova i većom molekulskom masom kao npr. benzo[a]piren, adsorbirani na lebdeće čestice (6, 7, 15). S obzirom na kemijsku stabilnost

PAU su slabo podložni hidrolizi, ali su zato podložni kemijskoj oksidaciji i fotooksidaciji (32).

PAU se iz atmosfere uklanjaju i procesima suhog ili mokrog taloženja, ovisno o njihovim fizikalnim i kemijskim svojstvima (topljivosti u vodi, Henryjevoj konstanti i tlaku para) i meteorološkim uvjetima (temperaturi, količini i intenzitetu oborina) (1).

## REAKCIJE PAU U ZRAKU

Osnovni mehanizmi razgradnje PAU u atmosferi jesu oksidacija i fotooksidacija. Dušikovi oksidi ili nitratna kiselina mogu reagirati s PAU te pri tome nastaju nitroderivati PAU.

### 1. Reakcije fotooksidacije

U reakciji fotooksidacije policikličkih aromatskih ugljikovodika i aza-aromatskih ugljikovodika u otopini najčešće nastaju endoperoksidi. Na slici 2 prikazani su neki od primjera fotooksidacije: 9,10-dimetilantracen (1) koji prelazi u 9,10-endoperoksid (2) te 7,12-dimetilbenzo[a]antracen (3) i dibenz[b,h]akridin (5) koji fotooksidacijom prelaze u 7,12-endoperokside (4) i 1,4-endoperokside (6).

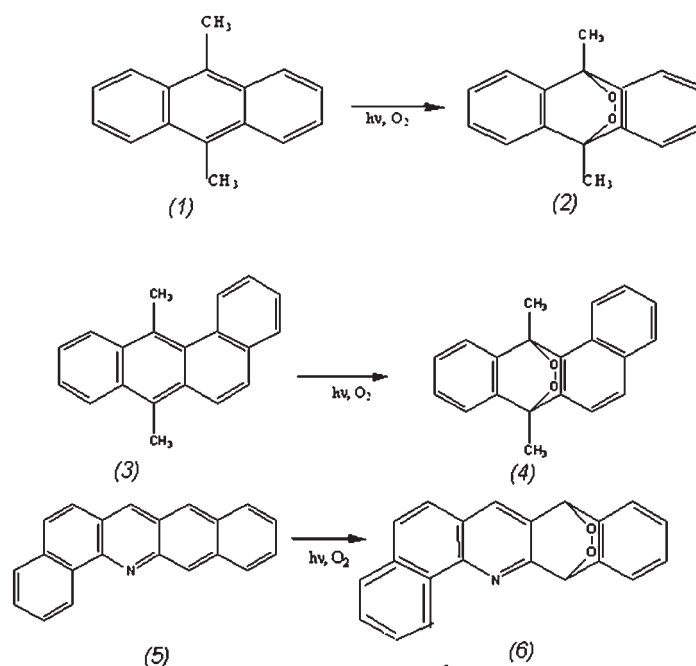
### 2. Reakcije oksidacije

Policiklički aromatski ugljikovodici brzo reagiraju s ozonom iz atmosfere pri čemu dolazi do cijepanja dvostrukih veza (slika 3) (33).

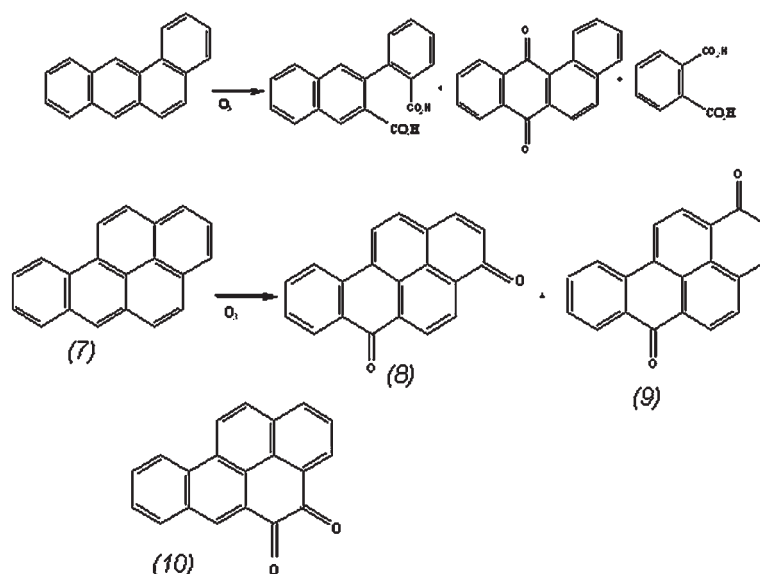
Reakcijom ozona i benzo[a]pirena nastaje smjesa 3,6-diona (8) i 1,6-diona (9) u omjeru 3:1, popraćena nastajanjem 4,5-diona (10) (33).

Razgradnju policikličkih aromatskih ugljikovodika na česticama aerosola izloženih ozonu, dušikovim oksidima, vodi, hidroksilnim i nitratnim radikalima može se opisati s pomoću K2-SURF-mehanizma (engl. *kinetic double-layer surface mode*). Ovisnost koncentracije i vremena za heterogene reakcije između PAU i  $O_3$  predočava se Langmuir-Hinshelwood mehanizmom (34). Pri sobnoj temperaturi  $NO_2$  neće razgraditi PAU, već će se ponašati kao katalizator za reakciju PAU i  $O_3$ .

PAU vezani na čestice čađe kemijski su postojani nekoliko minuta, dok oni vezani na organsku ili anorgansku čvrstu fazu mogu biti stabilni i po nekoliko sati. Najveću postojanost, do nekoliko dana, pokazuju PAU u tekućem stanju. PAU vezani na čestice čađe reagiraju s ozonom adsorbiranim na površini, dok PAU vezani na druge vrste čestica više preferiraju reakciju



Slika 2 Primjeri fotooksidacije policikličkih aromatskih ugljikovodika [prilagođeno prema (33)]



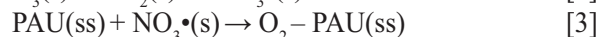
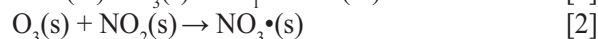
Slika 3 Reakcije PAU s ozonom iz zraka [prilagođeno prema (33)].

u plinovitoj fazi s radikalima OH ili  $NO_3$  (Eley-Rideal-type mehanizam). Prilikom proučavanja reakcija razgradnje policikličkih aromatskih ugljikovodika vezanih na čestice s ozonom, vodom, dušikovim dioksidom, hidroksilnim radikalima i nitratima potrebno je obratiti pozornost na difuziju kroz plinovitu fazu, prijenos mase iz plinovite faze do površine, reakciju na površini i reakciju na granici faza plinovito/čvrsto (34).

U reakciji na površini sudjeluju plinovi i sve druge komponente koje se adsorbiraju u kvazistatičkom sloju. Shiraiwa i suradnici (34) proučavali su reakciju nastajanja oksidiranih nehlapljivih policikličkih aromatskih ugljikovodika. Pretpostavili su da se reakcija odvija po Langmuir-Hinshelwood mehanizmu, po kojem ozon biva najprije adsorbiran na površinu te zatim reagira s policikličkim aromatskim ugljikovodicima u kvazistatičkome površinskom sloju



[1] (35-38). Druga reakcija koja se događa na površini jest reakcija ozona i dušikovog dioksida pri čemu nastaje visoko reaktivni  $\text{NO}_3$  radikal [2] koji može brzo reagirati s policikličkim aromatskim ugljikovodicima [3].



Brzina razgradnje L dana je relacijom:

$$L_{\text{PAU}} = k_{\text{PAU,O}_3} [\text{PAU}]_{\text{ss}} [\text{O}_3]_{\text{s}} + k_{\text{PAU,NO}_3} [\text{PAU}]_{\text{ss}} [\text{NO}_3]_{\text{s}} = k_{\text{s,PAU}} [\text{PAU}]_{\text{ss}}$$

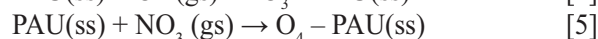
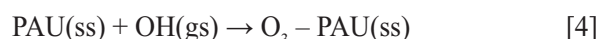
gdje je  $k_{\text{s,PAU}} = k_{\text{PAU,O}_3} [\text{O}_3]_{\text{s}} + k_{\text{PAU,NO}_3} [\text{NO}_3]_{\text{s}}$

k - konstanta brzine kemijske reakcije

Produkti reakcije [1] i [3] oksidirani su nehlapljivi policiklički aromatski ugljikovodici.

Na granici faza plinovito/čvrsto dolazi do reakcije između plinovite faze i molekula koje se nalaze na površini, a takva reakcija odvija se po Eley-Rideal mehanizmu (37, 38).

Shiraiwa i suradnici (34) pretpostavljaju dvije reakcije na granici plinovito/čvrsto:



Alebić-Juretić i suradnici (39) istraživali su kinetiku reakcija ozona i policikličkih aromatskih ugljikovodika adsorbiranih na silikagel. Zaključili su da su konstante brzina reakcije razgradnje PAU s ozonom i razgradnja ozona na silikagelu približno jednake kada je čitava površina prekrivena silikagelom osim u slučaju fluorantena i pirena. Kada je površina djelomično prekrivena silikagelom, favorizirana je reakcija razgradnje PAU, osim u slučaju fluorantena ili pirena kada prevladava reakcija razgradnje ozona na silikagelu (39).

Reakcijom peroksida i policikličkih aromatskih ugljikovodika nastaju produkti koji su podložni supstituciji ili daljnjoj oksidaciji (slika 3). Benzoilperoksid  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2]$  reagira s benzo[a]pirenom (11) pri čemu nastaju 6-benzoiloksi-derivati (12) koji su u prisutnosti kisika podložni daljnjoj oksidaciji (slika 4) (34).

Policiklički aromatski ugljikovodici podložni su nukleofilnoj supstituciji i oksidaciji. Antracen (13) oksidira se s razrijeđenom  $\text{HNO}_3$  ili s dušikovim oksidima u antrakinon (14). Dodatkom  $\text{NO}_2$  dolazi do supstitucije na antracenu i izdvajanja nitratne kiseline te nastaje produkt (16) prikazan na slici 5 (33).

Derivati policikličkih aromatskih ugljikovodika s kisikom mutageni su i sastavni su dio svih procesa izgaranja pri kojem nastaju policiklički aromatski

ugljikovodici. Također mogu nastati u reakcijama PAU s hidroksilnim radikalom, nitratnim radikalom i u reakciji s ozonom (40). Određivanje derivata PAU najčešće uključuje ekstrakciju i kromatografsku analizu. Andreou i suradnici (40) određivali su oksidativne derivate PAU ekstrahirajući ih u Soxhletovu aparatu s diklormetanom te su svaki od ekstrakata razdijelili u razrede (alifatske ugljikovodike, PAU, karbonilne komponente...) upotrebljavajući brzu (flash) kromatografiju. Daljnja analiza uzoraka provodila se plinskom kromatografijom uz spektrometar masa kao detektor (GC-MS). Nitroderivati PAU sastavni su dio ispušnih plinova motornih vozila, dima cigareta, i također se ubrajaju u mutagene spojeve. Ugradnjom ionskog izvora s elektronskim monokromatorom u sustav spektrometra masa nastala je vrlo osjetljiva i selektivna tehnika za detekciju nitroderivata PAU u kompleksnim matricama kao što su dizelska goriva (41). Dimashki i suradnici (42) određivali su nitro-derivate PAU ekstrahirajući ih u Soxhletovu aparatu s diklormetanom te je daljnja analiza provedena tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) i GC-MS-tehnikom.

## METODE ODREĐIVANJA PAU U ZRAKU

### 1. Uzorkovanje PAU

Kod uzorkovanja PAU potrebno je obratiti pozornost na fizikalna i kemijska svojstva, nestabilnost na svjetlu, mogućnost hlapljenja ili kemijsku razgradnju (40). Vrijeme između uzorkovanja i analize treba biti što kraće, ali ako to nije moguće, uzorke je potrebno čuvati na hladnom i tamnom mjestu. Uzorkovanje se najčešće provodi prisisavanjem zraka tijekom 24 sata kroz filtarski papir s pomoću uzorkivača s velikim ili malim protokom. Na filtru se zadrže lebdeće čestice, a nakon prolaska kroz filter zrak se usmjerava kroz neki kruti adsorbens (npr. poliuretanska pjena, XAD-2, Chromosorb, Tenax i dr.) na koji se adsorbiraju plinoviti PAU (6, 7, 43, 44). Najčešće se rabe filtri od staklenih ili kvarcnih vlakana jer imaju veliku efikasnost zadržavanja lebdećih čestica, dobru čvrstoću i pružaju malen otpor prolazu zraka (8, 45). Membranski filtri od celuloznih materijala također se mogu upotrebljavati, ali njihov je nedostatak što pružaju veći otpor prolasku zraka, pa se upotrebljavaju samo za uzorkovanje malih volumena zraka. Drugi je nedostatak tih filtera što se

ekstrakti obavezno moraju pročišćavati da bi se uklonile organske komponente koje mogu smetati kod daljnje analize (7). Nakon uzorkovanja uzorci se pohranjuju u Petrijeve zdjelice (8) ili u foliju (45) i čuvaju u zamrzivaču na temperaturi od  $-20^{\circ}\text{C}$  sve do njihove analize.

## 2. Priprava uzoraka za analizu

Nakon uzorkovanja policikličke aromatske ugljikovodike potrebno je ekstrahirati. Ekstrakcija se uglavnom provodi u Soxhletovu aparatu, a kao ekstrakcijsko sredstvo upotrebljavaju se pogodna organska otapala. Najčešće se rabe diklormetan, cikloheksan, toluen, acetonitril i smjese različitih omjera otapala. Osnovni nedostaci Soxhletove ekstrakcije jesu njezina dugotrajnost (10 h do 24 h), velika potrošnja organskih otapala (~ 300 mL po uzorku), a spojevi koji se ekstrahiraju moraju biti stabilni na temperaturi vrenja otapala za ekstrakciju (22, 40). Zbog velikog volumena ekstrakta uzorak je potrebno koncentrirati, najčešće uparavanjem. Problem trošenja velike količine otapala pokušao se riješiti uporabom automatske Soxhletove ekstrakcije. Premda se pri automatskoj ekstrakciji troši manje otapala, taj je volumen još uvijek velik (50 mL do 100 mL).

Ekstrakcija PAU može se učinkovito i znatno kraće provoditi u ultrazvučnoj kupelji (46). Ultrazvučna ekstrakcija osigurava djelotvorniju ekstrakciju od Soxhletove ekstrakcije. Uzrok većoj djelotvornosti ultrazvučne ekstrakcije jest mnogo bolji kontakt između čvrste tvari i otapala, pa se ultrazvučna ekstrakcija najčešće rabii za čvrste uzorke. Mikrovalna ekstrakcija, za razliku od Soxhletove ekstrakcije, omogućuje smanjenje vremena ekstrakcije i količine potrebnog otapala za ekstrakciju. Upotrebom mikrovalnog zračenja može se izbjeći i razgradnja uzorka zbog visoke temperature, a energija mikrovalova olakšava desorpciju analita iz matrice. Nedostaci mikrovalne ekstrakcije jesu potreba za razdvajanjem ekstrakta od uzorka dekantiranjem, filtriranjem ili centrifugiranjem, potreba za hlađenjem ćelije za mikrovalnu ekstrakciju nakon ekstrahiranja na sobnu temperaturu prije otvaranja, čime se gubi dio vremena koje se dobiva ovom brzom metodom ekstrakcije. Automatiziranom mikrovalnom ekstrakcijom moguće je istodobno ekstrahirati veći broj uzoraka. Castro i suradnici (47) i Slezakova i suradnici (25) ekstrahirali su PAU s teflonskih filtarskih papira mikrovalovima uz acetonitril kao otapalo.

Ekstrakcija čvrstom fazom također se koristi za pripravu uzoraka (48, 49). Prednosti ovog postupka u

odnosu prema uobičajenim postupcima priprave uzorka koje uključuju ekstrakciju otapalom jesu smanjenje vremena potrebnog za analizu, trošenje manje otapala i jednostavnost. Pri ekstrakciji čvrstom fazom rabe se malene kolone punjene raznim adsorbensima. Kolone mogu biti punjene uobičajenim anorganskim sorbensima (silikagel, aluminijevoksid, florosil) ili sorbensima modificiranim uvođenjem različitih funkcionalnih skupina i ionskoizmjenjivačkim smolama. Čestice sorbensa imaju veličinu od 30  $\mu\text{m}$  do 60  $\mu\text{m}$  i pakirane su u kolone od polietilena ili polipropilena visoke čvrstoće. Postupak se rabi za koncentriranje analita iz razrijeđenih otopina, a upotrebljava se i za uklanjanje interferencija iz koncentriranih ekstrakata. Analit može biti adsorbiran ili direktno propuštan kroz kolonu u kojoj se zadržavaju interferencije. Adsorbirani se analit nakon ispiranja najčešće eluira s kolone s nekoliko mililitara odgovarajućeg otapala i ta se otopina izravno nanosi na kromatografski sloj. Za eluiranje sastojaka rabe se brojna otapala različite jakosti i polarnosti (48, 49).

Ekstrakcija fluidom u superkritičnim uvjetima također je pogodna, selektivna i brza metoda za izolaciju i pročišćavanje uzoraka PAU (50). Plin ili kapljevina zagrijavaju se na temperaturu iznad kritične i kontinuirano tlače do tlaka iznad kritičnog te prelaze u superkritični fluid. Unutar granice kritičnog područja fluid pokazuje kombinaciju svojstava plina i kapljevine. Prednosti superkritičnog fluida u odnosu prema kapljevini za selektivnu ekstrakciju jesu malena viskoznost, odsutnost površinske napetosti fluida te veliki koeficijent difuzije fluida, što omogućava brzi prolaz kroz matricu uzorka. Djelotvornost ekstrakcije može se mijenjati promjenom temperature i tlaka, a kao modifikatori dodaju se malene količine organskih otapala. Velika selektivnot ekstrakcije postiže se ako postoji znatna razlika u fizikalnim svojstvima (molekulskoj masi, polarnosti) između matrice i analita. Većina fluida koji se rabe za ekstrakciju ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ) slaba su otapala, pa je ograničeno područje polarnosti i molekulske mase analita koji se mogu učinkovito ekstrahirati. Za ekstrakciju fluidom u superkritičnim uvjetima najčešće se kao osnovni fluid rabi  $\text{CO}_2$  zbog svojih svojstava (neotrovan, nezapaljiv, nije skup, klasificira se kao nepolarno otapalo, ali ima afinitet prema određenim otapalima i mnoge su velike organske molekule topljive u njemu). Prednosti ekstrakcije fluidom u superkritičnim uvjetima jesu znatno kraće vrijeme ekstrakcije, smanjena mogućnost zagađenja uzorka te je potrebna mnogo manja količina uzorka i otapala za ekstrakciju (50).

Nakon ekstrakcije, ekstrakt je najčešće potrebno pročitati filtriranjem ili centrifugiranjem da se uklone neotopljene krute čestice ili dijelovi filtra, a potom se rotaevaporatorom ili s pomoću Kuderna-Danish aparature uzorak uparuje na manji volumen, suši u struji dušika i ponovo otapa u otapalu pogodnom za daljnju analizu (najčešće acetonitril ili diklormetan). Ako je matrica uzorka kompleksna i sadržava brojne organske spojeve koji se također ekstrahiraju, a mogu smetati kod kromatografske analize i otežavati detekciju policikličkih aromata, ekstrakti se dodatno pročišćavaju, najčešće kroz kolone od silikagela (51).

U tablici 1 navedeni su neki načini pripreve uzoraka i metode analize zajedno s literaturnim izvorima.

### 3. Analiza PAU

Posljednjih nekoliko desetljeća razvijene su kromatografske tehnike za analizu PAU u okolišu. Tekućinska i plinska kromatografija pokazale su zadovoljavajuće razlučivanje i zadovoljavajuću osjetljivost pri određivanju tragova PAU u kompleksnim matricama (58) pa se i najčešće rabe pri rutinskim analizama. U Hrvatskoj prihvaćene su, sukladno europskim normama, dvije normirane metode za praćenje količine policikličkih aromatskih ugljikovodika u lebdećim česticama. Za određivanje ukupnih (plinovitih i vezanih na čestice) policikličkih aromatskih ugljikovodika preporučuje se plinska kromatografija (GC) povezana sa spektrometrom masa

(MS) (HRN ISO 12884:2008). Za određivanje koncentracije benzo[a]pirena u zraku postoji normirana metoda koja uključuje tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom (HRN EN 15549:2008).

Prednost GC-tehnike za određivanje PAU u okolišu u većoj je selektivnosti, rezoluciji i osjetljivosti u odnosu prema LC, osobito kada se rabi kapilarna GC (55). Međutim upotreba plinske kromatografije za određivanje 16 US EPA prioritarnih PAU nije pogodna jer GC ne razdvaja dobro četiri para od 16 PAU (antracen i fenantren; krizen i benzo[a]antracen; benzo[b] fluoranten i benzo[k] fluoranten; dibenzo[a,h]antracen i indeno[1,2,3-cd]piren), dok LC razdvaja svih 16 PAU (52). Kada je u uzorku niska koncentracija antracena i perilena, najbolje je mjerenje provoditi tekućinskom kromatografijom s fluorescentnim detektorom (LC-FL), zbog njihove selektivne i osjetljive fluorescencije (53). Ova je metoda najbolja i za određivanje benzo[a]pirena (54). GC - MS daje bolje rezultate od LC-FL za određivanje benzo[ghi]perilena zbog njegove niske fluorescencije (53, 56). Vezani sustav tekućinskog i plinskog kromatografa jedna je od tehnika koja se rabi za određivanje PAU u kompleksnim matricama. Christensen i suradnici (57) određivali su PAU vezan na čestice i pri emisiji ispušnih plinova dizelskih goriva s pomoću LC-GC-MS-tehnike. Noviji radovi (58) opisuju određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika ultra-djelotvornom tekućinskom kromatografijom UPLC-APPI-MS/MS (*ultra*

Tablica 1 Pregled metoda određivanja PAU

Literatura	Način pripreve uzorka	Analiza
45	Ekstrakcija u ultrazvučnoj kadi s cikloheksanom	HPLC
8	Ubrzana ekstrakcija diklormetanom	GC-MS
22	Ekstrakcija u Soxhletovu aparatu smjesom heksan/diklormetan (9:1)	GC-MS
74	Ekstrakcija u Soxhletovu aparatu smjesom aceton/heksan (1:1)	GC-MS
7	Ekstrakcija u Soxhletovu aparatu smjesom diklormetan/metanol (9:1)	GC-MS
62	Ekstrakcija u Soxhletovu aparatu	GC-MS/MS
70	Ekstrakcija ultrazvukom	GC-MS
40	Ekstrakcija u Soxhletovu aparatu diklormetanom	GC-MS
75	Ekstrakcija u Soxhletovu aparatu smjesom diklormetan/n-heksan (1:1)	GC-MS
9	Ekstrakcija u ultrazvučnoj kadi s cikloheksanom	HPLC
76	Ubrzana ekstrakcija smjesom tetrahidrofur/n-heksan (20:80)	GC-MS
77	Tekuća ekstrakcija pod tlakom	GC-MS
48	Mikroekstrakcija na čvrstoj fazi	GC-MS

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. High performance liquid chromatography)

GC-MS – vezani sustav plinski kromatograf-spektrometar masa (engl. Gas chromatography-mass spectrometry)

GC-MS/MS - vezani sustav plinski kromatograf-tandemski spektrometar masa

*performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionisation-tandem mass spectrometry*). Istraživanja su usmjerena i na automatizaciju postupaka određivanja PAU kako bi se omogućilo *on-line* dobivanje podataka. LD-REMPI-SP-TOFMS (*laser desorption resonance-enhanced multiphoton ionisation single-particle time-of-flight analysers mass spectrometry*) jedna je od novih tehnika za određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika i njihovih derivata (59, 60).

## RAZINE PAU U ZRAKU

Svakodnevno ispuštanje golemih količina štetnih tvari i nepovoljni meteorološki uvjeti mogu uzrokovati nagomilavanje onečišćenja zraka u donjem sloju atmosfere te kod ljudi prouzročiti brojne zdravstvene tegobe. Istraživanja provedena u Europi pokazala su da je stanovništvo urbanih sredina izloženo višim koncentracijama PAU u odnosu prema ruralnom stanovništvu (2, 10). Godišnji prosjeci koncentracija BaP u zraku europskih urbanih područja kreću se u rasponu  $1 \text{ ng m}^{-3}$  do  $10 \text{ ng m}^{-3}$  dok su u ruralnim područjima ispod  $1 \text{ ng m}^{-3}$  (2).

Wenger i suradnici (10) mjerili su koncentracije lebdećih čestica u različitim dijelovima Švicarske.

Usporedili su rezultate dobivene u urbanom području (Bern) uz glavnu prometnicu gdje tijekom dana prođe oko 15 000 do 30 000 vozila, i u ruralnom području (Payerne) koje je udaljeno od izvora onečišćenja. Ustanovili su da su koncentracije PAU u česticama  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_1$  više u urbanom području zbog blizine raznih izvora emisije, bilo da su to ispušni plinovi iz motornih vozila ili iz raznih industrija.

Bari i suradnici (46) proučavali su sastav lebdećih čestica prilikom izgaranja drva. Nađeno je da su prilikom gorenja četinjača u višim koncentracijama prisutni benzo[ghi]perilen, indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[a]piren, benzo[e]piren, benzo[k+b]fluoranten te u manjoj mjeri benzo[a]antracen, fenantren, antracen, piren, fluoranten i krizen. Prilikom gorenja tvrdog drva najviše su bili zastupljeni fluoranten, piren, benzo[a]antracen i krizen.

Koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika niske su kod kvalitetnog izgaranja (61). Usporedba koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika nastalih prilikom izgaranja drveća i koncentracije PAU u blizini prometnica prikazana je u tablici 2.

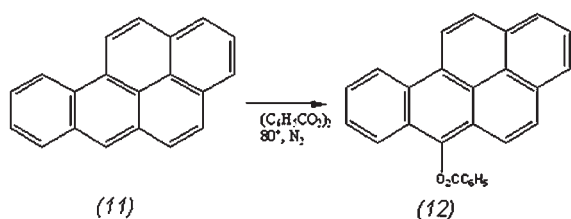
Brojna istraživanja pokazala su da koncentracije PAU u zraku pokazuju izrazite sezonske razlike s povišenim vrijednostima u zimskim mjesecima (9, 62). Povišene vrijednosti zimi javljaju se uglavnom

**Tablica 2** Emisije PAU prilikom izgaranja drva u usporedbi s drugim izvorima (prilagođeno prema (31))

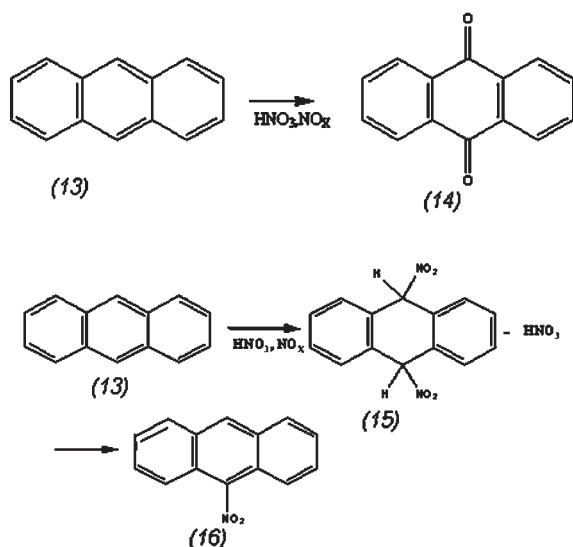
PAU	Koncentracija / $\mu\text{g m}^{-3}$			
	Bukva	Borovina	Gorenje ulja/nafte	Promet
Naftalen	-	0,04	0,0002	0,13
Fluoren	-	0,02	-	0,17
Penantren	0,04	0,13	0,0012	0,31
Antracen	0,02	0,05	0,0002	0,01
Fluoranten	1,17	0,13	0,0007	0,58
Piren	1,71	0,19	0,0005	0,62
Krizen	0,86	0,26	0,0006	0,78
Benzo[a]antracen	0,85	0,34	0,0011	1,27
Benzo[k]fluoranten	0,66	0,40	0,0007	1,17
Benzo[b]fluoranten	0,61	0,43	0,0004	1,13
Benzo[j]fluoranten	0,36	0,18	-	0,32
Benzo[e]piren	0,58	0,38	0,0008	1,02
Benzo[a]piren	0,91	0,40	0,0006	0,95
Perilen	0,14	0,14	-	0,23
Dibenzo[a,h]antracen	-	-	-	0,03
Indeno[1,2,3-cd]piren	0,43	0,53	-	0,82
Benzo[ghi]perilen	0,59	0,66	-	1,27
$\text{PM}_{10}$	$21 \text{ mg m}^{-3}$	$113 \text{ mg m}^{-3}$	$0,17 \text{ mg m}^{-3}$	$88 \mu\text{g m}^{-3}$

$\text{PM}_{10}$  – frakcija čestica aerodinamičkog promjera manjeg od  $10 \mu\text{m}$





Slika 4 Reakcija benzo[a]pirena i benzoil-peroksida [prilagođeno prema (33)].



Slika 5 Nukleofilna supstitucija policikličkih aromatskih ugljikovodika [prilagođeno prema (33)].

zbog povećane emisije iz kućnih ložišta i toplana te zbog meteoroloških uvjeta (15). Niske koncentracije ljeti posljedica su izostanka emisije iz kućnih ložišta te intenzivnije razgradnje PAU kroz procese oksidacije i fotooksidacije.

U tablici 3 prikazani su rezultati mjerenja PAU na nekim lokacijama u svijetu. Premda istraživanja navedena u tablici 3 obuhvaćaju mjerenja raznih PAU, radi lakše usporedbe ovdje su prikazane samo srednje vrijednosti za BaP koji je ujedno i njihov najrepresntativniji predstavnik.

Mjerenja PAU na području Hrvatske dosad su uglavnom bila provedena u urbanim područjima. Ranija mjerenja uključivala su mjerenja PAU u ukupnim lebdećim česticama (ULČ) (1, 63-65). U Zagrebu su koncentracije BaP zimi 1980. i 1983. godine bile oko  $10 \text{ ng m}^{-3}$  (66), dok su 1998. godine pale na oko  $5 \text{ ng m}^{-3}$  (64). Tijekom posljednjeg desetljeća u Hrvatskoj su se, sukladno istraživanjima u svijetu, počeli određivati PAU u sitnijim česticama, u prvom redu u frakcijama  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$  (9, 45, 63). BaP u frakciji lebdećih čestica  $\text{PM}_{10}$  kontinuirano se

mjeri u okviru mjerne mreže za praćenje kakvoće zraka u Zagrebu (45), Rijeci i Sisku (67). Mnogo je manje podataka o razinama PAU izvan gradova (68, 69). U tablici 4 navedeni su radovi vezani uz mjerenja PAU u zraku Hrvatske te su uspoređene koncentracije BaP. Podaci su poredani kronološki prema godini mjerenja. Osim BaP u navedenoj literaturi nalaze se i rezultati mjerenja za fluoranten, piren, benzo[a]antracen, krizen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, dibenzo[ah]antracen, benzo[ghi]perilen, indeno[1,2,3,-cd]piren, fenantren i antracen.

Najviše koncentracije BaP u Hrvatskoj izmjerene su tijekom zime u Zagrebu ( $5,12 \text{ ng m}^{-3}$ ), kada se raspon 24-satnih koncentracija kretao od  $0,27 \text{ ng m}^{-3}$  do  $14,17 \text{ ng m}^{-3}$ . Srednja vrijednost izmjerena za cijelo mjerno razdoblje za BaP u gradskom području iznosila je  $1,87 \text{ ng m}^{-3}$ , dok je u seoskom području iznosila  $1,55 \text{ ng m}^{-3}$ . Koncentracije u gradskom području nešto su više nego u Rimu mjerene od 1993. ( $1,47 \text{ ng m}^{-3}$ ) do 1998. ( $1,22 \text{ ng m}^{-3}$ ) godine (70).

Istraživanja su pokazala da su glavni izvori PAU u Zagrebu kućna ložišta i promet (45). U Zagrebu srednje godišnje koncentracije svih PAU pokazuju blagu tendenciju pada. Srednje godišnje vrijednosti BaP u razdoblju 2000.-2009. kretale su se između  $0,703 \text{ ng m}^{-3}$  i  $1,798 \text{ ng m}^{-3}$  (71).

Istraživanja PAU u ULČ i u frakciji  $\text{PM}_{10}$  pokazala su da su PAU uglavnom vezani na sitnije čestice (10). Istraživanja provedena u Hrvatskoj, u kojima su uspoređene razine PAU u frakcijama  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$  pokazala su da se svi PAU nalaze u respirabilnoj frakciji bez obzira na godišnje doba (9, 72). Posljednja istraživanja u Hrvatskoj usmjerena su na određivanje udjela pojedinih PAU u ukupnoj masi čestica (45) te na određivanje PAU u česticama aerodinamičkog promjera manjeg od  $1 \mu\text{m}$  (73). U Hrvatskoj su početkom 2011. godine provedena preliminarna istraživanja udjela PAU u česticama  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  i  $\text{PM}_1$  (73). Istraživanja PAU u  $\text{PM}_1$  tek su se počela provoditi i u svijetu te za sada još nema dovoljno podataka za usporedbu.

Zbog svojih kancerogenih i mutagenih svojstava policiklički aromatski ugljikovodici veliki su rizik za ljudsko zdravlje. Kako bi se koncentracije PAU u zraku održavale ispod dopuštenih vrijednosti, potrebno je kontinuirano pratiti njihove razine u zraku te provoditi odgovarajuće mjere kako bi se smanjile emisije iz izvora. Istraživanja u Hrvatskoj potrebno je usmjeriti na određivanje većeg broja PAU u zraku (plinovitih i vezanih na čestice), kako bi se uspoređivanjem omjera njihovih koncentracija te uz

Tablica 3 Pregled razina benzo[a]pirena na nekim lokacijama u svijetu

Literatura	Grad, država	Frakcija	Razdoblje mjerenja	Srednja vrijednost BaP / ng m <sup>-3</sup>
45	Zagreb, Hrvatska	PM <sub>10</sub>	cijela godina 2004.	1,17
8	Atlanta, urban, SAD	PM <sub>2,5</sub>	siječanj – ožujak 2004.	0,14
	Atlanta, suburban, SAD	PM <sub>2,5</sub>	siječanj – ožujak 2004.	0,22
	Atlanta, rural, SAD	PM <sub>2,5</sub>	siječanj – ožujak 2004.	0,13
22	Hong Kong, Central/Western, Kina	PM <sub>10</sub>	siječanj 1998. – prosinac 2005.	0,24
	Hong Kong, Tsuen Wan, Kina	PM <sub>10</sub>	siječanj 1998. – prosinac 2005.	0,38
74	Los Angeles, SAD	PM <sub>10</sub>	3 do 4 tjedna	0,03
7	Rim, Italija	PM <sub>10</sub>	studen 2002 -travanj 2003	2,40
62	Zaragoza, Španjolska,	PM <sub>10</sub>	23. 5. - 3. 8. 2008.	0,09
			31. 12. - 24. 3. 2009.	0,50
70	Rim, Italija,	PM <sub>10</sub>	ožujak 1997. - veljača 1998.	1,22
40	Atena, Grčka	PM <sub>2,5</sub>	10. - 27. 8. 2003.	0,10
			8. - 28. 3. 2004.	2,05
75	São Paulo, Brazil	PM <sub>2,5</sub>	Zima 2002	0,52
9	Zagreb, Hrvatska	PM <sub>2,5</sub>	Siječanj	3,18
62	Monzón, Španjolska,	PM <sub>10</sub>	23. 5. - 3. 8. 2008.	0,05
			31. 12. - 24. 3. 2009.	0,22
	Monagrega, Španjolska,	PM <sub>10</sub>	23. 5. - 3. 8. 2008.	0,02
			31. 12. - 24. 3. 2009.	0,02
Torrelisa, Španjolska,	PM <sub>10</sub>	23. 5. - 3. 8. 2008.	0,01	
		31. 12. - 24. 3. 2009.	0,02	

PM<sub>10</sub> - frakcija čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm

PM<sub>2,5</sub> - frakcija čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 μm

BaP<sup>2</sup> - benzo[a]piren

Tablica 4 Pregled razina benzo[a]pirenana u Hrvatskoj

Literatura	Grad	Frakcija	Razdoblje mjerenja	Srednja vrijednost BaP/ ng m <sup>-3</sup>
63	Rijeka	ULČ	cijela godina 1998.	1,58
			proljeće 1998.	0,17
64	Zagreb	ULČ	ljetno 1998.	0,05
			jesen 1998.	1,98
			zima 1998.	5,12
69	Zagreb	PM <sub>10</sub>	zima	seosko područje: 3,83
9	Zagreb	PM <sub>10</sub>	cijela godina 2001.	1,37
63	Rijeka	ULČ	cijela godina 2002.	1,11
9	Zagreb	PM <sub>2,5</sub>	siječanj	3,18
45	Zagreb	PM <sub>10</sub>	cijela godina 2004.	1,17
63	Rijeka	ULČ	cijela godina 2004.	0,86
68	Molve	PM <sub>10</sub>	travanj, srpanj 2006.	travanj: 0,16
				srpanj: 0,02

ULČ - ukupne lebdeće čestice

PM<sub>10</sub> - frakcija čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm

PM<sub>2,5</sub> - frakcija čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 μm

pomoć meteoroloških podataka mogli utvrditi glavni izvori na pojedinom području i predvidjeti budući trendovi.

#### LITERATURA

1. Lee LM, Novotny VM, Bartle DK. Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds. New York (NY): Academic Press; 1981.

- World Health Organization (WHO). Regional Office for Europe. Air Quality Guidelines for Europe. 2<sup>nd</sup> ed. Copenhagen: WHO; 2000.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). Environmental Carcinogens: Selected Methods of Analysis. Vol. 3. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples. Lyon: IARC; 1979.
- Beak SO, Goldstone ME, Kirk PWW, Lester IN, Perry R. Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom. *Sci Total Environ* 1992;111:169-99.
- International Programme on Chemical Safety (IPCS). Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Health Criteria 202. Geneva: WHO; 1998.
- Callén MS, de la Cruz MT, López JM, Murillo R, Navarro MV, Mastral AM. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere* 2008;73:1357-65.
- Possanzini M, Di Palo V, Gigliucci P, Tomasi Scianò MC, Cecinato A. Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method. *Atmos Environ* 2004;38:1727-34.
- Li Z, Porter EN, Sjödin A, Needham LL, Lee S, Russell AG, Mulholland JA. Characterization of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta - Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites. *Atmos Environ* 2009;43:4187-93.
- Šišović A, Vadić Z, Šega K, Bešlić I, Vadić V. Comparison between PAH mass concentrations measured in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particle fractions. *Bull Environ Contam Toxicol* 2005;75:121-6.
- Wenger D, Gerecke AC, Heeb NV, Hueglin C, Seiler C, Haag R, Naegeli H, Zenobi R. Aryl hydrocarbon receptor – mediated activity of atmospheric particulate matter from an urban and a rural in Switzerland. *Atmos Environ* 2009;43:3556-62.
- Partanen T, Boffetta P. Cancer risk in asphalt workers and roofers: review and meta analysis of epidemiologic studies. *Am J Ind Med* 1994;26:721-40.
- Costantino JP, Redmond CK, Bearden A. Occupationally related cancer risk among coke oven workers: 30 years of follow-up. *J Occup Environ Med* 1995;37:597-604.
- Chang KF, Fang GC, Chen JC, Wu YS. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004. *Environ Pollut* 2006;142:388-96.
- Poster DL, Schantz MM, Sander LC, Wise SA. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Anal Bioanal Chem* 2006;386:859-81.
- Ravindra K, Sokhi R, Grieken RV. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos Environ* 2008;42:2895-921.
- Gan S, Lau EV, Ng HK. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J Hazard Mater* 2009;172:532-49.
- Zakon o zaštiti zraka. Narodne novine 178/2004.
- Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti zraka. Narodne novine 60/2008.
- Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku. Narodne novine 133/2005.
- Bjørseth A, Ramdahl T. Sources and emissions of PAH. U: Bjørseth A, Ramdahl T, urednici. Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Vol. 2. Chapter 1. New York (NY): Marcel Dekker Inc.; 1985.
- Juhász AL, Naidu R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *Int Biodeter Biodegr* 2000;45:57-88.
- Choi MPK, Kang YH, Peng XL, Ng KW, Wong MH. Stockholm Convention organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Hong Kong air. *Chemosphere* 2009;77:714-9.
- Caricchia AM, Chiavarini S, Pezza M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmos Environ* 1999;33:3731-8.
- Manoli E, Voutsas D, Samara C. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmos Environ* 2002;36:949-61.
- Slezakova K, Castro D, Pereira MC, Morais S, Delerue-Matos C, Avim-Ferraz MC. Influence of tobacco smoke on carcinogenic PAH composition in indoor PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>. *Atmos Environ* 2009;43:6376-82.
- Guillen MD, Sopolana P, Partearroyo MA. Food as a source of polycyclic aromatic carcinogens. *Rev Environ Health* 1997;12:133-46.
- Phillips DH. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutat Res* 1999;443:139-47.
- European Commission: Scientific Committee on Food. Polycyclic aromatic hydrocarbons – Occurrence in food, dietary exposure and health effects [pristup 28. listopada 2010.]. Dostupno na [http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out154\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out154_en.pdf)
- Haritash AK, Kaushik CP. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *J Hazard Mater* 2009;169:1-15.
- Maertens RM, Bailey J, White PA. The mutagenic hazards of settled house dust: a review. *Mutat Res* 2004;567:401-25.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). Polynuclear aromatic compounds. Part 1. Chemical, environmental and experimental data. IARC Monographs, Vol. 32. Lyon: IARC; 1983.
- Rivas FJ. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. *J Hazard Mater* 2006;138:234-51.
- Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants. Particulate Polycyclic Organic Matter. Washington (DC): National Academy of Sciences; 1972.
- Shiraiwa M, Garland RM, Pöschl U. Kinetic double-layer model of aerosol surface chemistry and gas-particle interactions (K2 – SURF): Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons exposed to O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH and NO<sub>3</sub>. *Atmos Chem Phys* 2009;9:9571-86.
- Pöschl U, Letzel T, Schauer C, Niessner R. Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene: O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications. *J Phys Chem A* 2001;105:4029-41.
- Ammann M, Pöschl U, Rudich Y. Effects of reversible adsorption and Langmuir-Hinshelwood surface reactions on

- gas uptake by atmospheric particles. *Phys Chem Chem Phys* 2003;5:351-6.
37. Ammann M, Pöschl U. Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interaction - Part 2: Exemplary practical applications and numerical simulations. *Atmos Chem Phys* 2007;7:6025-45.
  38. Pöschl U, Rudich Y, Ammann M. Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interaction - Part 1: General equations, parameters, and terminology. *Atmos Chem Phys* 2007;7:5989-6023.
  39. Alebić-Juretić A, Cvitaš T, Klasinc L. Kinetics of heterogeneous ozone reactions. *Chemosphere* 2000;41:667-70.
  40. Andreou G, Rapsomanikis S. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in the urban atmosphere of Athens. *J Hazard Mater* 2009;172:363-73.
  41. Havey CD, McCormick RL, Hayes RR, John Dane A, Voorhees KJ. Analysis of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in conventional diesel and Fischer-tropsch diesel fuel emissions using electron monochromator-mass spectrometry. *Anal Chem* 2006;78:4894-900.
  42. Dimashki M, Harrad S, Harrison RM. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmos Environ* 2000;34:2459-69.
  43. McMurry PH. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos Environ* 2000;34:1959-99.
  44. Temime-Roussel B, Monod A, Massiani C, Wortham H. Evaluation of an annular denuder tubes for atmospheric PAH partitioning studies-I: evaluation of the trapping efficiency of gaseous PAHS. *Atmos Environ* 2004;38:1913-24.
  45. Šišović A, Bešlić I, Šega K, Vadić V. PAH concentrations measured in PM<sub>10</sub> particle fraction. *Environ Int* 2008;34:580-4.
  46. Bari AMd, Baumbach G, Kuch B, Scheffknecht G. Wood smoke as a source of particle phase organic compounds in residential areas. *Atmos Environ* 2009;43:4722-32.
  47. Castro D, Slezakova K, Oliva-Teles MT, Delerue-Matos C, Alvim-Ferraz MC, Morais S, Carmo Pereira M. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate samples by microwave-assisted extraction and liquid chromatography. *J Sep Sci* 2009;32:501-10.
  48. Eriksson M, Fäldt J, Dalhammar G, Borg-Karlson AK. Determination of hydrocarbons in old creosote contaminated soil using headspace solid phase microextraction and GC-MS. *Chemosphere* 2001;44:1641-8.
  49. Santos JL, Aparicio I, Alonso E. A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination. *Anal Chim Acta* 2007;605:102-9.
  50. Langenfeld JJ, Hawthorne SB, Miller DJ, Pawliszyn J. Effects of temperature and pressure on supercritical fluid extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Anal Chem* 1993;65:338-44.
  51. Hall S, Tang R, Baeyens J, Dewil R. Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water by adsorption on silicagel. *Polycycl Aromat Compd* 2009;29:160-83.
  52. US Environmental Protection Agency (US EPA). Method 610 - Polynuclear aromatic hydrocarbons, PART 136 guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants; appendix A: methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater, 40CFR136.1. Washington (DC): US EPA; 2005.
  53. Wise SA, Hilpert LR, Byrd GD, May WE. Comparison of liquid chromatography with fluorescence detection and gas chromatography/mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *Polycycl Aromat Compd* 1990;1:81-98.
  54. Piñeiro-Iglesias M, Grueiro-Noche G, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodríguez D. Assessment of methodologies for airborne BaP analysis. *Sci Total Environ* 2004;334-335:377-84.
  55. Jennings W, Mittlefehldt E, Stremple P. *Analytical Gas Chromatography*. 2. izd. San Diego (CA): Academic Press; 1997.
  56. Gratz LD, Bagley ST, Leddy DG, Johnson JH, Chiu C, Stommel P. Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. *J Hazard Mater* 2000;74:37-46.
  57. Christensen A, Östman C, Westerholm R. Ultrasound-assisted extraction and on-line LC-GC-MS for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in urban dust and diesel particulate matter. *Anal Bioanal Chem* 2005;381:1206-16.
  58. Cai SS, Syage JA, Hanold KA, Balogh MP. Ultra performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-tandem mass spectrometry for high-sensitivity and high-throughput analysis of U.S. Environmental Protection Agency 16 priority pollutants polynuclear aromatic hydrocarbons. *Anal Chem* 2009;81:2123-8.
  59. Bente M, Sklorz M, Streibel T, Zimmermann R. Thermal desorption-multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometry of individual aerosol particles: a simplified approach for online single-particle analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. *Anal Chem* 2009;81:2525-36.
  60. Adam TW, Chirico R, Clairotte M, Elsasser M, Manfredi U, Martini G, Sklorz M, Streibel T, Heringa MF, Decarlo PF, Baltensperger U, De Santi G, Krasenbrink A, Zimmermann R, Prevot AS, Astorga C. Application of modern online instrumentation for chemical analysis of gas and particulate phases of exhaust at the European Commission heavy-duty vehicle emission laboratory. *Anal Chem* 2011;83:67-76.
  61. Kavouras IG, Koutrakis P, Tsapakis M, Lagoudaki E, Stefanou EG, Oyola P. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environ Sci Technol* 2001;35:2288-94.
  62. Callén MS, López JM, Mastral AM. Seasonal variation of benzo(a)pyrene in the Spanish airborne PM<sub>10</sub> multivariate linear regression model applied to estimate BaP concentrations. *J Hazard Mater* 2010;180:648-55.
  63. Alebić-Juretić A. Policiklički aromatski ugljikovodici i metali u ukupnim lebdećim česticama sakupljenim u Rijeci, 1982-2004. U: Šega k, urednik. Četvrti hrvatski znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka '05"; 12.-16. rujna 2005.; Zadar. Zagreb: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka; 2005. str. 184-9.
  64. Šišović A, Škrbec A, Vadić V, Kalinić N, Hršak J. PAH levels and profiles in the suspended particulate matter in Zagreb through four seasons. *Environ Monit Assess* 2002;74:217-24.
  65. Šišović A. Kratki pregled mjerenja koncentracija PAU u zraku Zagreba. *Gospodarstvo i okoliš* 2004;66:45-52.
  66. Božićević Z, Cvitaš T, Čurić M, Klasinc L, Pećina P. Airborne polycyclic aromatic-hydrocarbons in the city of Zagreb, Yugoslavia. *Sci Total Environ* 1987;66:127-36.



67. Agencija za zaštitu okoliša. Izvještaj o praćenju kakvoće zraka u RH. [pristup 5. listopada 2011.]. Dostupno na <http://www.azo.hr/GodisnjiIzvjestajOPracenju>
68. Godec R, Šišović A, Bešlić I, Vadić V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the air near gas field Molve. Arh Hig Rada Toksikol 2008;59:191-6.
69. Šišović A, Vadić V, Škrbec A. Usporedba masenih koncentracija PAU mjerenih istovremeno u gradskom i seoskom području. U: Valić F, Šega K, urednici. Treći hrvatski znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka '01"; 26.-29. rujna 2001.; Šibenik. Zagreb: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka; 2001. str. 233-9.
70. Menichini E, Monfredini F, Merli F. The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. Atmos Environ 1999;33:3739-50.
71. Šišović A, Vadić V, Godec R, Šilović H, Hujić M, Jakovljević I, Pehnec G. Mjerenje razina PAU u Zagrebu. U: Šega K, urednik. Sedmi hrvatski znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka '11". 13.-17. rujna 2011.; Šibenik. Zagreb: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka; 2011. str. 116-7.
72. Šišović A, Vadić Ž, Šega K, Bešlić I, Vadić V. Usporedba masenih koncentracija PAU mjerenih u različitim veličinama lebdećih čestica. Gospodarstvo i okoliš 2004;65:590-3.
73. Jakovljević I, Šišović A, Pehnec G, Vadić V. Masene koncentracije PAU u  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  i  $PM_1$  frakcijama lebdećih čestica u zraku. U: Šega K, urednik. Sedmi hrvatski znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka '11"; 13.-17. rujna 2011.; Šibenik. Zagreb: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka; 2011. str. 118-9.
74. Park JS, Wade TL, Sweet S. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. Atmos Environ 2001;35:3241-9.
75. Bourotte C, Forti MC, Taniguchi S, Bicego MC, Lotufo PA. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. Atmos Environ 2005;39:3799-811.
76. Brits E, Schoeters G, Verschaeve L. Genotoxicity of  $PM_{10}$  and extracted organics collected in an industrial, urban and rural area in Flanders, Belgium. Environ Res 2004;96:109-18.
77. Mielke HW, Wang G, Gonzales CR, Le B, Quach VN, Mielke PW. PAH and metal mixtures in New Orleans soils and sediments. Sci Total Environ 2001;281:217-27.

### *Summary*

#### POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN AIR

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a large group of organic compounds consisting of two or more condensed aromatic rings. They are products of incomplete combustion or pyrolysis of organic matter. Because some PAHs such as Benzo[a]pyrene (BaP) are proven carcinogens and mutagens, it is necessary to continuously monitor their concentrations in the air, water, and soil. PAHs with two or three aromatic rings are stable in the gas phase, while most PAHs with five or more aromatic rings bond to particles. Higher concentrations of PAHs are present in the atmosphere of urban areas, mostly in the winter, due to heating. In the summer, these concentrations drop because most PAHs are unstable at high temperatures and break down by oxidation and photooxidation. Measurements of PAHs in the air include sampling on the filter paper or solid adsorbent, extraction, and chromatographic analysis. This review presents the measurements of BaP in some locations in the world and compares them with the findings in Croatia.

**KEY WORDS:** *Benzo[a]pyrene, GC, LC, oxidation, photooxidation, rural, urban*

#### CORRESPONDING AUTHOR:

Ivana Jakovljević  
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada  
Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb, Hrvatska  
E-mail: *ilulic@imi.hr*