

## POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U ZRAKU U NAS

**ANICA ŠIŠOVIĆ**

*Institut za medicinska istraživanja i  
medicinu rada, Zagreb*

Primljeno studeni 1999.

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) skupina su organskih spojeva s dva ili više benzenskih prstenova, a nastaju pri nepotpunu izgaranju fosilnih i drugih organskih materijala. U zraku se nalaze u relativno niskim koncentracijama, posebno ljeti, no budući da mnogi od njih imaju mutageno, a neki i kancerogeno djelovanje, u posljednje vrijeme posvećuje im se sve više pažnje. Pronađeno je nekoliko stotina PAU, a PAU koji se najčešće mjeri i čija su kancerogena svojstva najviše istraživana jest benzo-a-piren (BaP). Na osnovi koncentracija PAU izmjerenih u različitim mikrookolinama, kao i vremena provedenog u njima, izvršena je procjena izloženosti PAU 15 ispitanika. Ovakvo izračunana izloženost uspoređena je s direktno mjerenom osobnom izloženosti, a razlika u prosjeku nije bila statistički značajna. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je izloženost stanovnika Zagreba BaP blizu ili iznad predložene smjernice za graničnu vrijednost, pa bi trebalo provesti mjere za suzbijanje emisija PAU.

*Cljučne riječi:*

benzo-a-piren, granične vrijednosti, izloženost, lebdeće čestice, preporučene vrijednosti, profili

### UVODNA RAZMATRANJA

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) skupina su organskih spojeva s dva ili više benzenskih prstenova. Nastaju pri nepotpunu izgaranju fosilnih goriva i drugih organskih materijala te tako dospijevaju u zrak, vodu, tlo, sediment i hranu. Prva proučavanja PAU povezana su s opažanjima Percivala Potta prije više od 200 godina o učestalijoj pojavi raka kože kod dimnjačara. U 19. stoljeću primijećena je češća pojava raka kože u radnika zaposlenih u preradi parafina i katrana kamenog ugljena (1). Japanski znanstvenici Yamagiwa i Ichikawa ustanovili su 1915. godine da ekstrakti kamenog ugljena nanoseni na uši zečeva izazivaju tumore. Kennaway počinje 1922. godine s istraživanjima čiji je cilj bio pronalaženje kancerogena u katranu kamenog ugljena. Grupa znanstvenika je 1933. godine iz katrana kamenog ugljena izolirala, a zatim su neovisno

jedan o drugome sintetizirali benzo-a-piren (BaP), za koji su dokazali da je traženi kancerogen (1). BaP je 1952. godine identificiran u lebdećim česticama skupljanim u Velikoj Britaniji. Uočena povećana kancerogenost lebdećih čestica u ovisnosti o količini PAU u njima potakla je na daljnja istraživanja tih spojeva u atmosferi.

### *Biološko djelovanje*

Tijekom godina mnogi su kemičari i biolozi pokušali razjasniti mehanizam mutagenog i kancerogenog djelovanja BaP-a i ostalih PAU vezanih na čestice. Pokazalo se da ulaskom u bronhije dolazi do razgradnje PAU. Prvi stupanj razgradnje je nastajanje epoksida, od kojih neki poslije oksidiraju u diol-epoksidi. Dokazano je da je 7,8-diol-9,10 epoksid krajnji i bitan metabolit BaP-a koji izaziva mutaciju i tumore kod miševa. Postoji nekoliko numeričkih skala kancerogenosti. Tablica 1. prikazuje skale kancerogenosti za neke PAU. One se temelje na statističkim podacima o indiciranim kancerogenim bolestima u malih životinja ili ljudi. Iz tablice je vidljivo da ne postoji slaganje autora o kancerogenim svojstvima pojedinih PAU, međutim, svi se slažu da je BaP jedan od najkancerogenijih (2–5).

Tablica 1. *Skala kancerogenosti pojedinih policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) prema nekim izvorima*

PAU	Literatura (broj referencije)			
	NAS, 1972 (2)	Lee i sur. 1981 (3)	IAQ, 1985 (4)	IARC, 1987 (5)
Benzo(a)piren (BaP)	+++	+++	+++	++
Fluoranten (Flu)	-	-		
Piren (Pir)	-	-		
Antantren (Ant)	-		+	-
Benzo(b)fluoranten (BbF)	++	++	+++	+
Benzo(k)fluoranten (BkF)	-	++	+++	+
Benzo(j)fluoranten (BjF)	++	++	+++	+
Benzo(ghi)perilen (BghiP)	-	+	-	
Koronen (Kor)	-	+/+	-	
Benzo(b)krizen (BbKr)		-		-

- nije kancerogen  
+ slabo kancerogen  
++(+++) jako kancerogen

### *Policiklički aromatski ugljikovodici u atmosferi*

U zraku je pronađeno nekoliko stotina različitih PAU, ali se obično mjeri koncentracija nekoliko njih, ovisno o metodi analize. Najčešće mjereni PAU je BaP. Njegova koncentracija u čistom zraku vrlo je niska, često ispod granice osjetljivosti metode. U čistom

seoskom području koncentracije BaP-a kreću se od 0,01 do 0,05 ng/m<sup>3</sup>, u gradskom oko 10 ng/m<sup>3</sup>, dok u jako onečišćenom industrijskom području koncentracije dosežu do 40 ng/m<sup>3</sup> (6). Koncentracije BaP izmjerene u blizini koksare bile su od 1,8 do 76,8 ng/m<sup>3</sup>, a na krovu baterija koksne peći zimi kretale su se od 0,7 do 6,6 μg/m<sup>3</sup> (7).

Kako bi se ocijenila opasnost od mogućih negativnih utjecaja na zdravlje ljudi, obično se razina štetnih tvari u okolišu uspoređuje s tzv. graničnim ili maksimalno dopuštenim koncentracijama. Za tvari koje imaju kancerogeno djelovanje ne postoje granične vrijednosti, nego treba težiti tomu da njihove koncentracije u zraku budu što niže. Stoga su neke zemlje odredile smjernice za postepeno snižavanje koncentracije BaP-a u zraku. Savezna agencija za okoliš Njemačke je kao privremenu smjernicu za graničnu vrijednost BaP-a predložila 10 ng/m<sup>3</sup>. U Nizozemskoj je ta vrijednost 5 ng/m<sup>3</sup>, dok je u bivšem Sovjetskom Savezu bila 1 ng/m<sup>3</sup> (6, 8). Prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka u Hrvatskoj (9) smjernica za preporučenu vrijednost za BaP je 0,2 ng/m<sup>3</sup>, dok je smjernica za graničnu vrijednost 2 ng/m<sup>3</sup>.

### *Osobna izloženost*

Donedavno se izloženost ljudi nekoj onečišćujućoj tvari u zraku ocjenjivala na osnovi koncentracija izmjerenih u vanjskoj atmosferi. Istraživanja provedena u nas i u svijetu (10, 11) pokazala su da stanovnici, posebno oni u gradovima, većinu vremena provode u zatvorenom prostoru (u kući, na poslu, u prijevoznim sredstvima), gdje mogu biti izloženi drugačijem sastavu i razinama onečišćujućih tvari nego vani, gdje, posebno zimi, provode manji dio vremena. Stoga, da bi se dobila prava izloženost, mjerenja bi se trebala provoditi u svim prostorima u kojima ljudi borave.

Za ocjenu izloženosti nekoj tvari iz zraka postoje dva pristupa, direktni i indirektni. Direktni pristup sastoji se u mjerenju izloženosti osobnim ili prijenosnim instrumentima koje ispitanik nosi kud god se kreće tijekom cijelog razdoblja mjerenja. Kako direktno mjerenje osobne izloženosti nije lako provedivo (12), obično se pristupa indirektnom načinu ocjene osobne izloženosti, tj. proračunu na osnovi vremena boravka u određenoj mikrookolini i koncentracije onečišćujuće tvari mjerene u toj okolini u vremenu dok ispitanici ondje borave (13). Računa se dakle ponderirana srednja vrijednost izloženosti u raznim mikrookolinama tijekom promatranog razdoblja, prema formuli:

$$I_u = \sum c_i \times t_i = \sum I_i$$

gdje je  $I_u$ =ukupna izloženost;  $c_i$ =koncentracija polutanta u određenoj mikrookolini;  $t_i$ =vrijeme provedeno u toj mikrookolini;  $I_i$ =izloženost u svakoj od mikrookolina.

## EKSPERIMENTALNI DIO

Kako bismo utvrdili raspone koncentracija unutar kojih se kreće izloženost određene populacijske skupine u Zagrebu, provedena su mjerenja koncentracija PAH vezanih na lebdeće čestice skupljene na različitim lokacijama u vanjskoj atmosferi Zagreba, na radnom mjestu ispitanika, u domaćinstvu, kao i u prijevozu. Osim toga, istodobno se provodilo i mjerenje osobne izloženosti 15 ispitanika tijekom tjedan dana zimi i ljeti.

*Uzorkovanje lebdećih čestica*

Uzorci PAU vezani na lebdeće čestice skupljani su prisisavanjem zraka kroz filtre od staklenih vlakana. U vanjskoj atmosferi uzorci su skupljani iz velikih volumena zraka (300–1000 m<sup>3</sup>/24 h) na filtre površine 20 x 25 cm, a u prostorijama kao i uzorci osobne izloženosti, skupljani su iz malih volumena zraka (2–5 m<sup>3</sup>/24 h) na filtre Ø 3,7 cm. Uzorci zamotani u aluminijsku foliju čuvani su do analize u zamrzivaču na -18 °C.

*Analiza uzoraka*

Uzorci lebdećih čestica ekstrahirani su s cikloheksanom u ultrazvučnoj kupelji. Nakon ekstrakcije uzorci su centrifugirani da bi se uklonile krute čestice koje mogu smetati kod daljnje analize. Pročišćeni uzorak zatim se ispari do suha u struji dušika i otapa u acetonitrilu. Za razdvajanje i detekciju pojedinih PAU upotrebljavan je visokoučinski tekućinski kromatograf (HPLC) s fluorescentnim detektorom (14). Najčešće su mjereni ovi PAU: fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo-b-fluoranten (BbF), benzo-k-fluoranten (BkF), benzo-a-piren (BaP), benzo-b-krizen (BbKr), benzo-ghi-perilen (BghiP), antantren (Ant) i koronen (Kor).

## PRIKAZ VLASTITIH ISPITIVANJA

*Razine policikličkih aromatskih ugljikovodika u vanjskoj atmosferi*

Da bi se utvrdile prostorne i sezonske varijacije koncentracija PAU u zraku Zagreba, određivane su koncentracije PAU u uzorcima lebdećih čestica skupljenih na 4 mjerna mjesta zimi, a na jednom od njih i ljeti (15). Mjerno mjesto A1, periferija grada, rjeđe je naseljeni dio grada s prometnicom srednjeg intenziteta. Mjerno mjesto A2 gusto je

Tablica 2. Srednje vrijednosti ( $\bar{X}$ ) i rasponi (R) lebdećih čestica (LČ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i PAU ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) na četiri mjerne postaje u Zagrebu (A1–A4)

	Mjerne postaje											
	A1			A2			A3			A4		
	N	$\bar{X}$	R	N	$\bar{X}$	R	N	$\bar{X}$	R	N	$\bar{X}$	R
LČ	14	136	(70–268)	7	179	(118–275)	20	269	(60–809)			
Flu	14	33,8	(11,7–128,1)	7	65,7	(8,4–176,3)	20	44,5	(9,1–121,3)	15	63,5	(6,5–165,5)
BbF	14	12,1	(6,8–28,5)	7	17,8	(6,6–50,7)	20	14,4	(2,8–37,8)	15	27,1	(7,9–66,2)
BkF	14	4,8	(0,8–11,4)	7	6,2	(2,5–16,1)	20	2,6	(0,5–7,6)	15	9,7	(2,9–21,1)
BaP	14	10,3	(4,4–28,9)	7	13,1	(4,3–40,8)	20	8,1	(1,4–23,6)	15	23,0	(3,7–52,6)
BghiP	14	9,3	(4,4–21,8)	7	14,5	(4,8–41,2)	20	10,9	(1,7–31,8)	15	56,8	(11,8–197,9)
Ant	14	9,3	(3,9–24,3)	7	5,4	(1,1–17,9)	20	3,3	(0,4–21,6)	15	11,8	(2,7–22,8)
Kor	14	3,5	(2,0–7,7)	7	–	(n.d.–13,6)	7	2,7	(n.d.–20,7)	15	12,9	(7,1–32,6)
Pir	14	32,9	(13,5–105,3)	7	78,8	(12,0–208,6)	20	59,4	(4,2–138,7)			

N = broj rezultata

n.d. = ispod granice osjetljivosti metode

naseljeni dio grada, u blizini prometnice s jakim prometom. Mjerno mjesto A3 gusto je izgrađeni dio grada bez prometa, a A4 je benzinska postaja u središtu grada. Rezultati ovih istraživanja, prikazani kao srednje vrijednosti i rasponi koncentracija lebdećih čestica i PAU, nalaze se na tablici 2. Iz tablice je vidljivo da su najniže koncentracije svih PAU izmjerene na mjernim mjestima A1 i A3, dok su najviše izmjerene na benzinskoj postaji (A4).

#### Sezonske razlike u koncentracijama policikličkih aromatskih ugljikovodika

Rezultati mjerenja koncentracija PAU na istome mjernom mjestu, u zimskom i ljetnom mjernom razdoblju, kao i njihovi omjeri, prikazani su na tablici 3. Razlika između

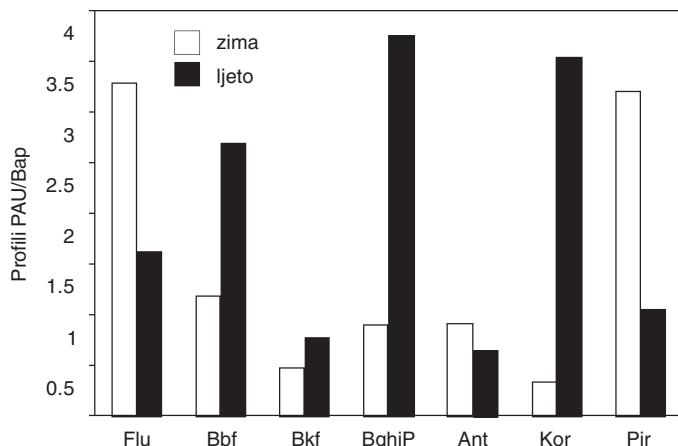
Tablica 3. Masene koncentracije lebdećih čestica (LČ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i PAU ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) na istom mjernom mjestu u zimskom i ljetnom razdoblju i njihovi omjeri

		LČ	Flu	BbF	BkF	BaP	BghiP	Ant	Kor	Pir
Zima	$\bar{X}$	136	33,80	12,14	4,77	10,29	9,25	9,31	3,46	32,85
	STD	53,9	33,83	5,86	2,76	6,47	4,42	5,19	1,52	28,76
	SP	14,4	9,04	1,57	0,74	1,73	1,18	1,50	0,44	7,69
	N	14	14	14	14	14	14	14	12	14
	$\bar{X}_{\text{max}}$	268	128,1	28,52	11,35	28,93	21,84	24,34	7,65	105,3
	$\bar{X}_{\text{min}}$	70	11,72	6,79	0,83	4,37	4,37	3,88	2,00	13,51
	CV	40	100,1	48,3	57,8	62,9	47,8	55,8	43,9	87,5
Ljeto	$\bar{X}$	81	0,78	1,29	0,37	0,48	1,80	0,31	1,70	0,50
	STD	24,6	0,55	0,61	0,20	0,30	0,98	0,39	0,54	0,18
	SP	7,10	0,17	0,18	0,06	0,09	0,28	0,12	0,22	0,05
	N	12	11	12	12	12	12	11	6	12
	$\bar{X}_{\text{max}}$	130	1,92	2,44	0,87	1,09	3,55	1,41	2,53	0,91
	$\bar{X}_{\text{min}}$	47	0,22	0,50	0,17	0,11	0,32	0,06	1,14	0,25
	CV	30,4	70,9	47,6	53,2	61,5	54,2	127,1	31,6	36,8
$\bar{X}$ (zima/ljeto)		1,7	43,3	9,4	12,9	21,4	5,1	30,0	2,0	65,7

zimskih i ljetnih koncentracija lebdećih čestica nije statistički značajna, dok je razlika za neke PAU vrlo velika. Koncentracije svih PAU zimi višestruko su veće od onih ljeti. Osobito velike razlike nađene su za Flu i Pir, što je posljedica više faktora. Prema *Mascleru i sur.* (16), ovi PAU nastaju kao posljedica izgaranja fosilnih goriva u kućnim ložištima zimi. *Yamasaky* (17) i *Westerholm* (18) smatraju da se ovi PAU ljeti, pri višim temperaturama, nalaze u plinovitoj fazi. Velika razlika dobivena je i za BaP, a još veća za Ant, što je u skladu s nalazima *Butlera* i *Chrosleya* (19) koji smatraju da su ovi PAU nestabilni u prisutnosti NOx, a nešto nestabilniji je Ant. Manja razlika nađena između zimskih i ljetnih koncentracija BbF i BkF posljedica je veće stabilnosti ovih spojeva u odnosu na BaP. Još je manja razlika nađena za BghiP i Kor koji potječu velikim dijelom iz ispušnih plinova vozila. Do sličnih rezultata došli su i drugi autori (20).

*Profili policikličkih aromatskih ugljikovodika u odnosu na benzo-a-piren*

Sezonske razlike u odnosima PAU/BaP na istome mjernom mjestu zimi i ljeti, izražene kao profili, prikazane su na slici 1. Iz slike je vidljivo da je omjer Flu i Pir prema BaP znatno veći zimi, dok je omjer BghiP i Kor znatno veći ljeti, što je u skladu s prije rečenim, o dominaciji kućnih ložišta na profile zimi i prometa ljeti. Slične omjere BghiP i Kor prema BaP ljeti dobili su i drugi autori (21). Općenito gledano, profili upozoravaju na sezonske varijacije u odnosu na a/ izvore i b/ reaktivnost, odnosno nestabilnost nekih PAU u odnosu na BaP zbog termičkih i fotokemijskih reakcija ljeti.



Slika 1 Sezonske razlike u odnosima PAU i BaP

*Ciljana mjerenja u svrhu ocjene izloženosti*

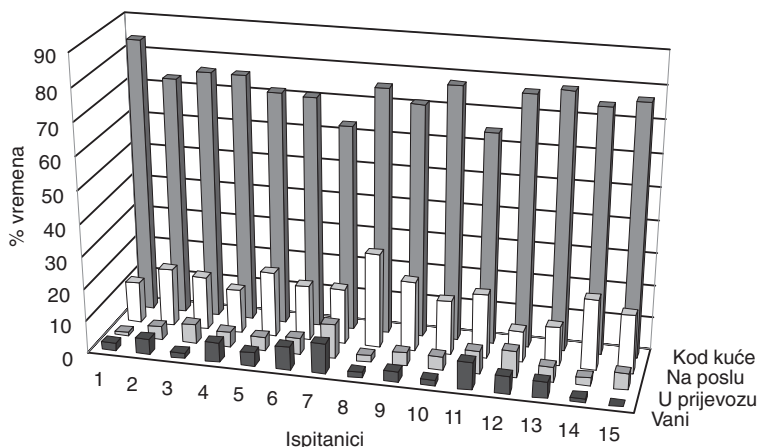
U ovom je radu osobna izloženost PAU 15 ispitanika mjerena direktno s pomoću osobnih skupljača uzoraka, a indirektno je proračunana s pomoću modela izloženosti, tj. na osnovi boravka ispitanika u raznim mikrookolinama i koncentracija PAU izmjenjenih u njima.

Kao jedinično razdoblje mjerenja uzet je tjedan. Mjerenja su provedena tijekom zime i ljeta. Procjena tjedne izloženosti rađena je samo za zimsko razdoblje, jer su koncentracije svih PAU ljeti bile vrlo niske, ili čak ispod granice osjetljivosti metode.

*Podaci potrebni za računanje procijenjene izloženosti*

Da bi se mogli prikupiti potrebni podaci, svaki je ispitanik morao ispuniti upitnik o karakteristikama svog domaćinstva i voditi dnevnik o vremenu provedenom u svakoj mikrookolini u kojoj je boravio te upisati podatke o mjestu stanovanja, vrsti goriva za grijanje i kuhanje, o navikama pušenja ispitanika i članova obitelji kao i blizini dimnjaka ili prometnice te načinu prijevoza na posao. Ovi podaci mogu na neki način utjecati na povećanje ili smanjenje koncentracija PAU u domaćinstvu.

Podaci o vremenu provedenom u određenoj mikrookolini za svakog ispitanika posebno prikazani su na slici 2. Iz slike je vidljivo da među ispitanicima ne postoji značajna razlika u vremenu provedenom u određenoj mikrookolini. Sumarni rezultati ovih istraživanja prikazani su na tablici 4. Iz tablice se vidi da su ispitanici zimi proveli oko 74,1% vremena kod kuće, dok su samo 4,1% vremena proveli vani. Ovi rezultati slažu se s nalazima dobivenim u prijašnjim istraživanjima (10), a ne razlikuju se bitno od podataka za gradske stanovnike drugih zemalja (11).



Slika 2. Postoci vremena provedenog u svakoj mikroklimi

Tablica 4. Postoci vremena provedenog u različitim mikrookolinama – tjedno

	Zima				Ljeto			
	Kod kuće	Na poslu	U prijevozu	Vani	Kod kuće	Na poslu	U prijevozu	Vani
$\bar{X}$	74,1	16,9	4,9	4,1	64,9	17,9	6,7	10,7
STD	5,09	3,55	2,30	2,68	8,65	5,13	2,26	8,95
SP	1,31	0,92	0,95	0,69	2,16	1,28	0,56	2,24
$\bar{X}_{\min}$	63,2	9,6	1,1	0,0	44,7	8,8	1,8	2,4
$\bar{X}_{\max}$	84,1	21,6	10,5	9,3	78,5	27,5	11,1	33,3
CV	6,9	20,9	46,9	65,0	13,3	28,7	33,9	83,7

#### Mjerenje koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika

Da bi se mogla izmjeriti osobna izloženost, svaki je ispitanik tijekom tjedan dana nosio osobni uređaj za skupljanje uzoraka lebdećih čestica. Osim toga, svaki je ispitanik tijekom istog tjedna skupljao uzorke lebdećih čestica stacionarnim uređajem smještenim

u dnevnoj sobi, kao i u vanjskoj okolini domaćinstva. Sažeti podaci mjerenja masenih koncentracija lebdećih čestica ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i PAU ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) prikazani su na tablici 5. Iz rezultata je vidljivo da su koncentracije svih PAU vani najveće, dok su koncentracije PAU mjerene unutra i osobnim skupljačem vrlo sličnih razina. Najveća razlika dobivena je za Flu, čija je koncentracija vani tri puta viša od one izmjerene unutra, što je posljedica emisije PAU iz kućnih ložišta. Iz tablice 4. vidi se da su ispitanici oko 17% vremena proveli na poslu. Stoga su koncentracije PAU mjerene u tri prostorije na poslu, i to: u prostoriji A u kojoj se ne puši, prostoriji B u kojoj se malo puši i prostoriji C u kojoj

Tablica 5. Tjedne koncentracije lebdećih čestica (LČ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i PAU ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) izmjerene unutar i izvan domaćinstva ispitanika te osobnim skupljačima – zimi

	LČ	Flu	BbF	BkF	BaP	BbKr	BghiP	Ant
Unutra								
N	15	15	15	15	15	15	15	15
$\bar{X}$	96	10,17	5,13	1,89	5,05	0,96	4,60	1,50
STD	28,6	11,54	3,42	1,06	3,40	0,70	3,23	0,95
$\bar{X}_{\text{min}}$	56	0	1,28	0,40	0,77	0,14	0,97	0,28
$\bar{X}_{\text{max}}$	155	46,84	13,41	4,06	12,48	2,89	13,53	3,05
CV	29,6	113,5	66,7	55,9	67,3	73,4	70,2	63,7
Vani								
N	15	15	15	15	15	15	15	15
$\bar{X}$	102	35,34	8,41	3,24	7,59	1,51	6,41	1,88
STD	28,8	30,54	6,19	1,71	4,54	1,47	3,86	1,16
$\bar{X}_{\text{min}}$	64	2,34	0,00	1,22	1,99	0,35	2,20	0,23
$\bar{X}_{\text{max}}$	161	119,55	24,16	6,84	17,59	6,44	15,08	4,72
CV	28,3	86,4	73,5	52,8	59,8	97,9	60,2	61,5
Osobni skupljač								
N	15	15	15	15	15	15	15	15
$\bar{X}$	110	9,27	3,82	2,02	4,34	0,69	3,40	1,18
STD	56,9	9,45	2,13	2,44	3,07	0,38	1,61	0,71
$\bar{X}_{\text{min}}$	n.d.	n.d.	1,39	0,59	1,38	0,14	0,75	0,33
$\bar{X}_{\text{max}}$	210	39,17	7,79	10,90	12,10	1,59	6,22	2,49
CV	51,6	102,0	55,8	120,5	70,7	54,8	47,2	59,5

N = broj rezultata

n.d. = ispod granice osjetljivosti metode

se mnogo puši. Koncentracije PAU izmjerene u tim prostorijama prikazane su u tablici 6. Ispitanici su 4,9% vremena proveli u prijevozu, a za koncentracije u prijevozu tramvajem uzimana je srednja vrijednost koncentracija izmjerenih na vanjskoj postaji u Zagrebu. Za ispitanike koji se dio puta voze autobusom te su vrijednosti nešto povećane. Ispitanici koji su za prijevoz rabili vlastiti automobil mjerili su koncentracije tijekom vožnje. Koncentracije PAU upotrijebljene za računanje izloženosti u prijevozu prikazane su na tablici 7. Podaci o koncentracijama izmjerenim izvan domaćinstva ispitanika iskorišteni su za računanje izloženosti vani, a u sažetu obliku prikazani su na tablici 5.



Tablica 6. Koncentracije lebdećih čestica (LČ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i PAU ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) izmjerene u prostorijama Instituta

	Prostorija		
	u kojoj se ne puši	u kojoj se malo puši	u kojoj se mnogo puši
Lebdeće čestice	75	105	125
Fluoranten	3,45	4,20	7,20
Benzo(b)fluoranten	1,61	3,50	9,50
Benzo(k)fluoranten	0,69	1,30	2,80
Benzo(a)piren	1,28	2,50	6,00
Benzo(b)krizen	0,05	0,08	0,12
Benzo(ghi)perilen	0,35	1,40	2,10
Antantren	0,05	0,09	1,40

Tablica 7. Koncentracije lebdećih čestica (LČ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i PAU ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) izmjerene u prijevozu

	Prijevozno sredstvo			
	Tramvaj	Tramvaj i autobus	Tramvaj ili automobil	Automobil
Lebdeće čestice	135	142	142	142
Fluoranten	15,1	19,8	10,5	5,4
Benzo(b)fluoranten	7,5	10,2	20,5	12,2
Benzo(k)fluoranten	2,9	4,3	8,2	4,4
Benzo(a)piren	8	10	25	61,5
Benzo(b)krizen	1,4	1,8	1,9	1,1
Benzo(ghi)perilen	6,9	9,5	113,5	110,8
Antantren	2,2	2,7	5,5	2,8

## REZULTATI IZMJERENE I PROCIJENJENE TJEDNE IZLOŽENOSTI ISPITANIKA

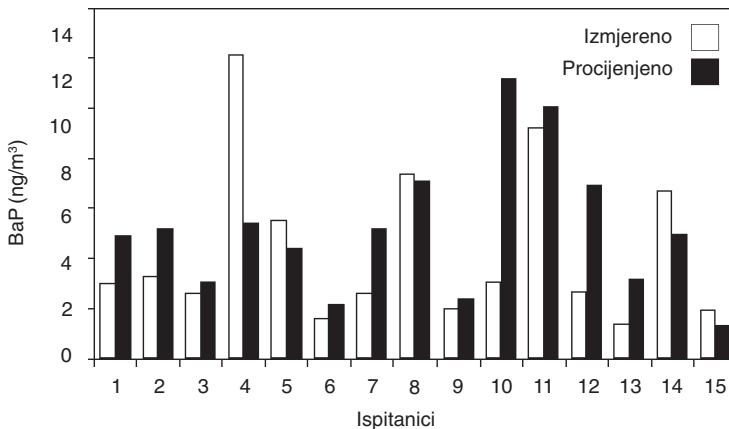
### Pojedinačni rezultati

U tablici 8. prikazan je postupak etapnog računanja procijenjene srednje tjedne izloženosti svakog ispitanika posebno na primjeru BaP-a. Iz tablice je vidljivo da su se procijenjene tjedne izloženosti ispitanika kretale od 1,33 do 11,17  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Slika 3. prikazuje rezultate direktno izmjerenih koncentracija BaP-a, svakog ispitanika posebno, kao i procijenjene (izračunane) vrijednosti. Vidi se da je najveća razlika između izmjerene i izračunane izloženosti dobivena za ispitanike 4, 10 i 12. Glavni uzrok neslaganja je činjenica da su koncentracije u domaćinstvima zbog nedovoljne osjetljivosti raspoloživih metoda mjerene i u odsutnosti ispitanika. Tako npr. ispitanik broj 4, intenzivni pušač, ima najveću izmjerenu osobnu izloženost, dok je koncentracija

Tablica 8. Izračunavanje srednje tjedne izloženosti za benzo(a)piren (BaP)

Redni broj ispitanika	Koncentracija x vrijeme (BaP ng/m <sup>3</sup> ) x (% vremena tjedno)				Ukupna koncentracija
	Kod kuće	Na poslu	U prijevozu	Vani	
1	5,32 x 84,1	1,3 x 12,5	8,0 x 1,1	7,57 x 2,4	4,90
2	5,12 x 73,2	2,5 x 17,8	8,0 x 4,1	14,30 x 4,9	5,22
3	2,93 x 76,0	1,3 x 16,4	10,0 x 5,9	3,11 x 1,6	3,08
4	4,63 x 75,9	6,0 x 13,4	8,0 x 4,7	12,07 x 6	5,42
5	4,42 x 71,5	2,5 x 20,0	8,0 x 4,3	10,00 x 4,2	4,43
6	1,55 x 71,0	2,5 x 16,9	10,0 x 5,1	1,99 x 7,1	2,18
7	5,27 x 63,2	2,5 x 17,0	8,0 x 10,5	6,55 x 9,3	5,21
8	7,81 x 75,3	2,5 x 29,0	8,0 x 2,1	17,59 x 1,7	7,08
9	2,28 x 71,3	1,3 x 21,5	10,0 x 4,1	2,78 x 3,1	2,40
10	12,48 x 77,6	6,0 x 16,6	8,0 x 4,1	9,17 x 1,7	11,17
11	12,45 x 64,7	2,5 x 19,8	8,0 x 7,1	11,16 x 8,4	10,05
12	5,59 x 76,8	2,5 x 9,6	25,0 x 8,3	6,43 x 5,4	6,96
13	2,34 x 78,6	6,0 x 12,0	10,0 x 4,6	2,79 x 4,9	3,16
14	2,81 x 74,7	6,0 x 21,6	61,5 x 2,5	3,71 x 1,2	4,98
15	0,77 x 76,9	1,3 x 18,0	10,0 x 5,1	4,69 x 0	1,33
Procijenjena srednja tjedna izloženost BaP-u (ng/m <sup>3</sup> )					5,17



Slika 3. Tjedna osobna izloženost ispitanika

PAU mjerena u stanu ispitanika kada nije bio kod kuće (posebno radnim danima), osjetno niža, što je pridonijelo povećanoj razlici između izmjerene i izračunane izloženosti. Ispitanik broj 10 stanuje uz ulicu s gustim prometom, a ispitanik broj 12 u blizini dimnjaka toplane, pa su koncentracije BaP izmjerene u oba stana bile visoke zbog čega je izračunana izloženost bila veća od izmjerene.

### Sumarni rezultati

Srednje vrijednosti tjednih izmjerenih i procijenjenih izloženosti svih ispitanika zimi dane su na tablici 9. Kako se vidi iz tablice, ne postoji sistematska razlika u jednom smjeru između srednjih vrijednosti izmjerene i procijenjene izloženosti.

Iako su se, gledajući pojedinačne rezultate, uočile značajne razlike između izmjerene i procijenjene izloženosti kod nekih pojedinaca, ako se promatra cijela grupa zajedno, vidi se da u prosjeku razlike nisu statistički značajne na razini značajnosti od 5%, osim za BbF.

Tablica 9. Usporedba tjednih izmjerenih i procijenjenih izloženosti lebdećih čestica (LČ) i PAU tijekom zime

	LČ	Flu	BbF	BkF	BaP	BbKr	BghiP	Ant
N	15	15	15	15	15	15	15	15
$X_{izm}$	110,26	9,27	3,82	2,02	4,34	0,69	3,40	1,18
$X_{pr}$	100,22	10,56	5,39	1,98	5,17	0,86	4,87	1,38
$X_{izm}-X_{pr}$	10,04	-1,29	-1,57	0,04	-0,83	-0,17	-1,47	-0,20
STD	59,61	12,01	2,82	2,11	3,08	0,47	3,31	0,52
SP	15,39	3,10	0,73	0,54	0,79	0,12	0,86	0,13
T	0,652	0,416	2,161*	0,065	1,047	1,382	1,716	1,468

$X_{izm}$  – srednja vrijednost izmjerenih izloženosti

$X_{pr}$  – srednja vrijednost procijenjenih izloženosti

$X_{izm}-X_{pr}$  – srednja vrijednost razlike između izmjerenih i procijenjenih izloženosti

\*  $P < 0,05$

## ZAKLJUČAK

Analiza rezultata direktno mjerene i procijenjene izloženosti 15 ispitanika u Zagrebu pokazala je da se predloženi model može primijeniti za izračunavanje prosječne izloženosti PAU populacijskih skupina zajedničkih značajki.

Rezultati ovih istraživanja pokazuju da su stanovnici Zagreba zimi izloženi povećanim koncentracijama PAU. Ako se uzme BaP kao pokazatelj razina PAU, procijenjena i izmjerena izloženost 15 ispitanika zimi bila je oko  $5 \text{ ng/m}^3$ , što je više od smjernice za graničnu vrijednost kakvoće zraka u Hrvatskoj. Koncentracije BaP-a izmjerene u uzorcima osobne izloženosti kao i u mjerenim mikrookolinama ljeti, bile su osjetno niže, tako da je godišnji prosjek koncentracija, kojima su stanovnici bili izloženi, niži, ali još blizu ili čak iznad predložene smjernice za graničnu vrijednosti za BaP.

To upozorava na činjenicu da je nužno provesti mjere za suzbijanje emisija PAU, i to:

- provedbom Uredbe o zabrani pušenja u prostorima gdje se ljudi duže zadržavaju;
- promjenom vrste goriva za grijanje, kao i poboljšanjem kvalitete izgaranja u kućnim ložištima te primjenom daljinskoga grijanja;
- boljom regulacijom prometa i kvalitetnijim izgaranjem goriva u automobilskim motorima.

## LITERATURA

1. Phillips DH. Fifty years of BaP. *Natura* 1983;303:468–72.
2. National Academy of Sciences (NAS). Particulate polycyclic organic matter: Biologic effects of atmospheric pollutants. Washington (DC): NAS; 1972.
3. Lee LM, Novotny VM, Bartle DK. Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds. New York (NY): Academic Press Inc.; 1981.
4. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Report to the Federal-Provincial Working Group on Indoor Air Quality. Dpt. of National Health and Welfare, Environmental Health Directorate; October 1985 Report.
5. Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC monographs volumes 1 to 42. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Humans Suppl 1987;7:1–440.
6. World Health Organization (WHO). Air Quality Guidelines for Europe No. 23. Copenhagen: WHO; 1987.
7. Fugaš M, Šišović A. Assessment of human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons A) coke work. Zagreb: Institute for Medical Research and Occupational Health; 1984. Contract No.: WHO A6/181/12. Sponsored by the World Health Organization.
8. Thrane KE. Ambient air concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons, fluoride, suspended particles and particulate carbon in areas near aluminum production plants. *Atmos Environ* 1987;21:617–28.
9. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. Narodne novine 1996;(101):4198.
10. Fugaš M, Šega K, Šišović A. Study of personal exposure to airborne particles and carbon monoxide. *Environ Monit Assess* 1982;2:157–69.
11. Sexton K, Spengler JD, Treitman RD. Personal exposure to respirable particles: a case study in Waterbury, Vermont. *Atmos Environ* 1984;18:1385–98.
12. Fugaš M. Monitoring of personal exposure to air pollutants. Subjects experience. *Arh Hig Rada Toksikol* 1995;46:237–41.
13. Fugaš M. Assessment of the total exposure to an air pollutant. U: Proceedings of the International Symposium on Environmental Monitoring; 1975; Las Vegas (NV), SAD. Vol. 2. New York (NY): Institute of Electrical and Electronic Engineers, Inc.; 1975. str. 38–45.
14. Šišović A, Fugaš M. Comparative evaluation of procedures for the determination of PAH in low-volume samples. *Environ Monit Assess* 1991;18:235–41.
15. Šišović A, Fugaš M. Levels and profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Zagreb air in the heating season. *Arh Hig Rada Toksikol* 1993;44:233–9.
16. Masclat P, Mouvier G, Nikolau K. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos Environ* 1986;20:439–46.
17. Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 1982;16:189–94.
18. Westerholm R, Stenberg U, Alsberg T. Some aspects of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) between particles and gas phase from diluted gasoline exhausts generated with the use of a dilution measuring in ambient air. *Atmos Environ* 1988; 22:1005–10.
19. Butler JD, Crossley P. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. *Atmos Environ* 1981;15:91–4.
20. Greenberg A, Darack F, Harkow R, Liroy P, Daisey J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in New Jersey: A comparison of winter and summer concentrations over a two-year period. *Atmos Environ* 1985;19:1325–39.

21. Baek 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.

### *Summary*

## POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE AIR IN CROATIA

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of organic compounds with two or more benzene rings. They are a product of incomplete combustion of fossil fuels and other organic matter. PAHs are present in low concentrations in the air, especially in summer. However, the fact that many were found to have a mutagenic or carcinogenic effect drew more attention to them. Hundreds of PAHs have been identified in the air with BaP dominating in frequency and cancerogenic properties.

The review describes an assessment of exposure to PAHs in 15 subjects through comparison between recorded PAH levels and time spent in various microenvironments and directly measured personal exposure. The average results did not significantly differ, but the BaP levels were close to or a little above guidelines for the limit value. This finding calls for immediate measures to reduce emissions of PAH.

*Key words:*

benzo-a-pyren, exposure, limit values, particulate matter, profiles, recommended values

Requests for reprints:

dr. sc. Anica Šišović, dipl. ing. kemije  
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada  
p.p. 291, 10001 Zagreb