

INZRAK

Jačanje inspekcije zaštite okoliša  
radi učinkovite kontrole  
praćenja kakvoće zraka i  
sustava trgovanja emisijskim jedinicama  
stakleničkih plinova,  
kako bi se postigla bolja kvaliteta zraka  
u Republici Hrvatskoj



REPUBLIKA HRVATSKA

MINISTARSTVO ZAŠTITE  
OKOLIŠA I ENERGETIKE



 **safu** | SREDIŠNJA AGENCIJA ZA  
FINANCIRANJE I UGOVARANJE



Ovaj projekt finančira Europska unija



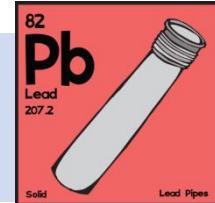
**EKONERG**  
EKOENERGIJA

Institut za energetiku i zaštitu okoliša



# METALI U LEBDEĆIM ČESTICAMA

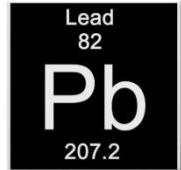
Dr. sc. Krešimir Šega, dipl. ing. fiz.  
(Jedinica za higijenu okoline, IMI-Zagreb, u mirovini)



## 2.1 Pb – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

- **OLOVO (Pb)**

- Oovo je srebrnoplav do modrikastosiv sjajan metal, na svježem prerezu vrlo sjajan, stajanjem na zraku potamni zbog stvaranja zaštitonoga sloja oksida i karbonata.
- Mekano je i teško (gustoća  $11,35 \text{ g/cm}^3$ ), niska tališta ( $327,5^\circ\text{C}$ ), a mehanički slabo.
- S usporedbi s drugim metalima, slab je vodič topline i elektriciteta.
- Kovko je i rastegljivo, lako se savija i valja u tanke folije, limove, izvlači u žice i ekstrudira u cijevi.
- Koroziski je vrlo postojano (otporno na koroziju), otporno je prema kloru, sumporovu dioksidu i sumporovodiku.
- Oovo ima 31 izotop, a od toga je 4 stabilno s masenim brojevima 204, 206, 207, 208 (posljednja tri konačni su produkti triju prirodnih raspadnih nizova radioaktivnih elemenata) i više radioizotopa.

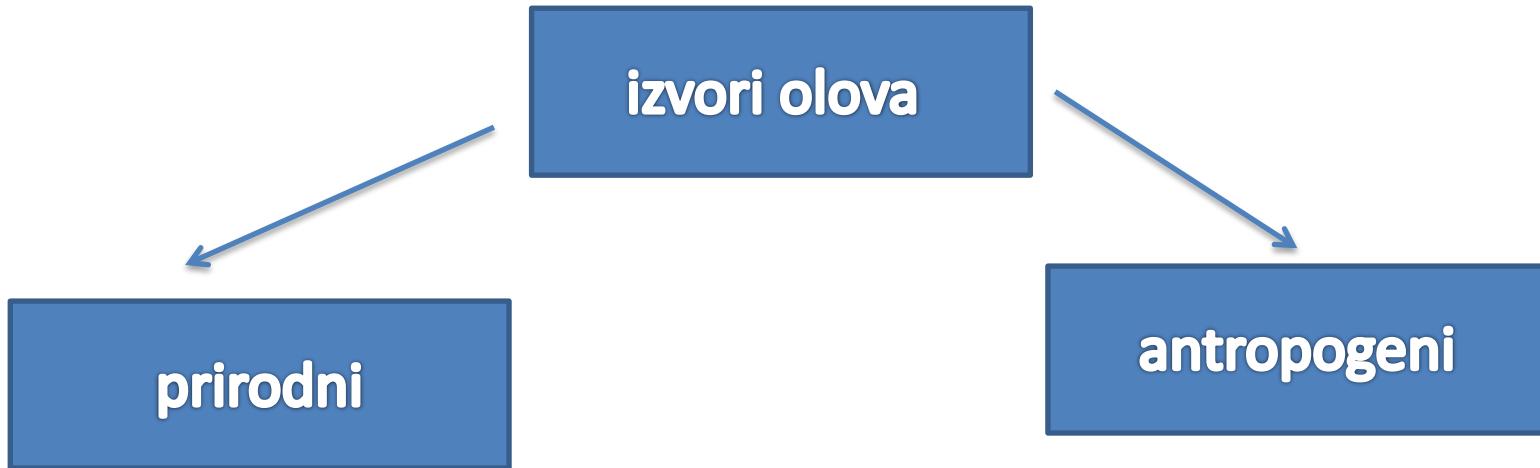
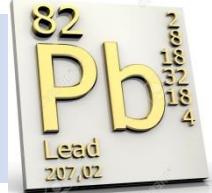


## 2.1 Pb – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

### • OLOVO (Pb)

- Neke organske oksidirajuće kiseline i alkalijske lužine polako ga nagrizaju, ali je otporan prema većini kiselina; ne otapa se u klorovodičnoj, fluorovodičnoj i sumpornoj kiselini (do koncentracije; masenog udjela od 80%, zbog stvaranja netopljivog  $\text{PbSO}_4$ ), ali se lako otapa u razrijeđenoj oksidirajućoj dušičnoj kiselini, octenoj kiselini, mravljoj kiselini i vinskoj kiselini, samo u prisutnosti kisika, i s njima tvori topljive soli.
- Ne otapa se u destiliranoj vodi i u vodi koja ne sadržava otopljeni kisik, ali se zbog elektrokemijskih procesa otapa u prirodnim vodama (tzv. olovna korozija).
- U vodenoj otopini daje slabo hidratizirani  $\text{Pb}^{2+}$  ion, koji je bezbojan.
- U jako lužnatoj otopini olovo se nalazi kao  $\text{HPbO}^{2-}$  (meta-plumbit-ion).
- Reakcijom s hidrogen-karbonatima i sulfatima sadržanim u vodi, na površini olova nastaje sloj teško topljiva baznoga olovnoga karbonata i sulfata, što ga štiti od daljnje korozije.

## 2.2 Pb – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

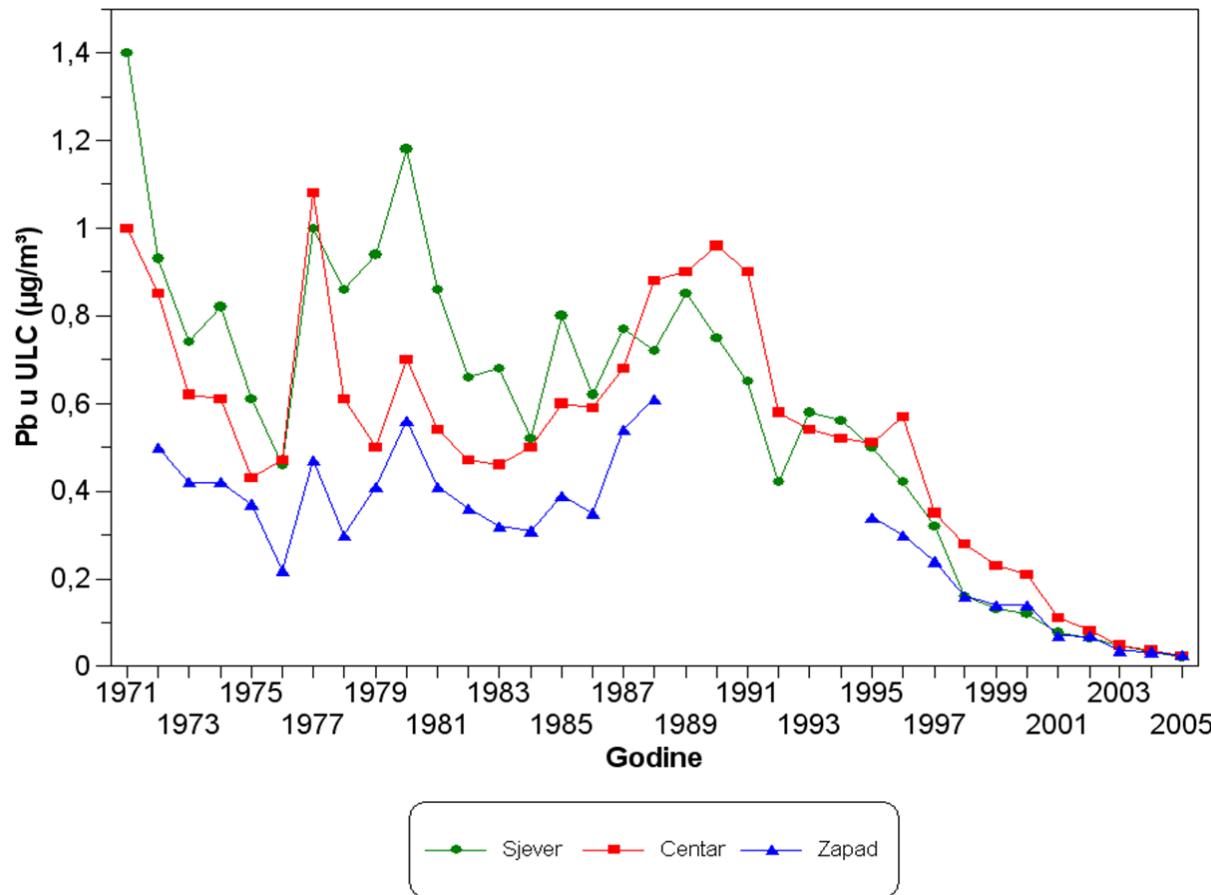


- vulkanska aktivnost
- šumski požari
- iz zemljine kore erozijom tla i resuspendirana prašina
- radioaktivno raspadanje radona

- ispušni plinovi
- kemijska postrojenja
- industrija gnojiva
- izgaranje goriva
- spaljivanja komunalnog i medicinskog otpada
- talionice i proizvodnja čelika
- i ostali mobilni i stacionarni izvori sagorijevanja

## 2.3 Pb – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

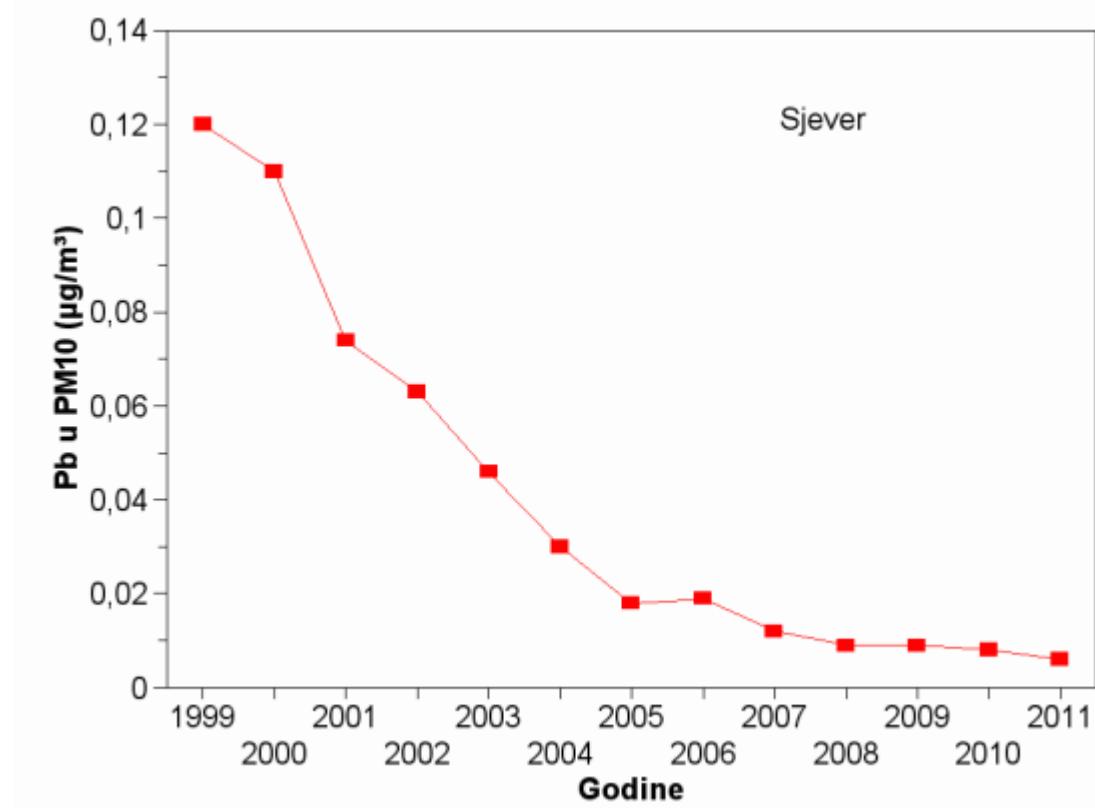
- Vremenska i prostorna raspodjela



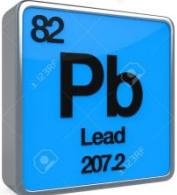
Vađić, V. et al. Metali u sitnim česticama u zraku Zagreba. *Sigurnost : časopis za sigurnost u radnoj i životnoj okolini.* 55 (2013), 1; 9-17

## 2.3 Pb – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Vremenska raspodjela

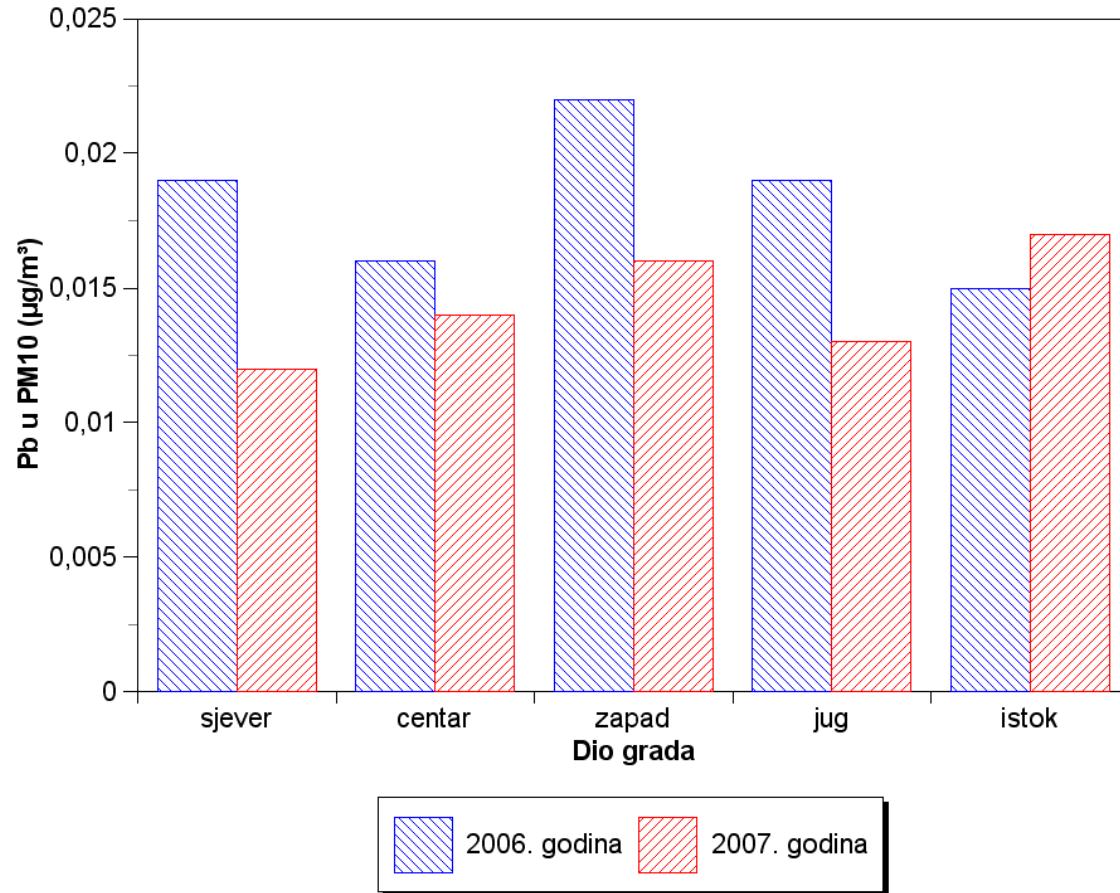


Vađić, V. et al. Metali u sitnim česticama u zraku Zagreba. *Sigurnost : časopis za sigurnost u radnoj i životnoj okolini.* 55 (2013), 1; 9-17

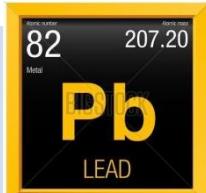


## 2.3 Pb – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Prostorna raspodjela

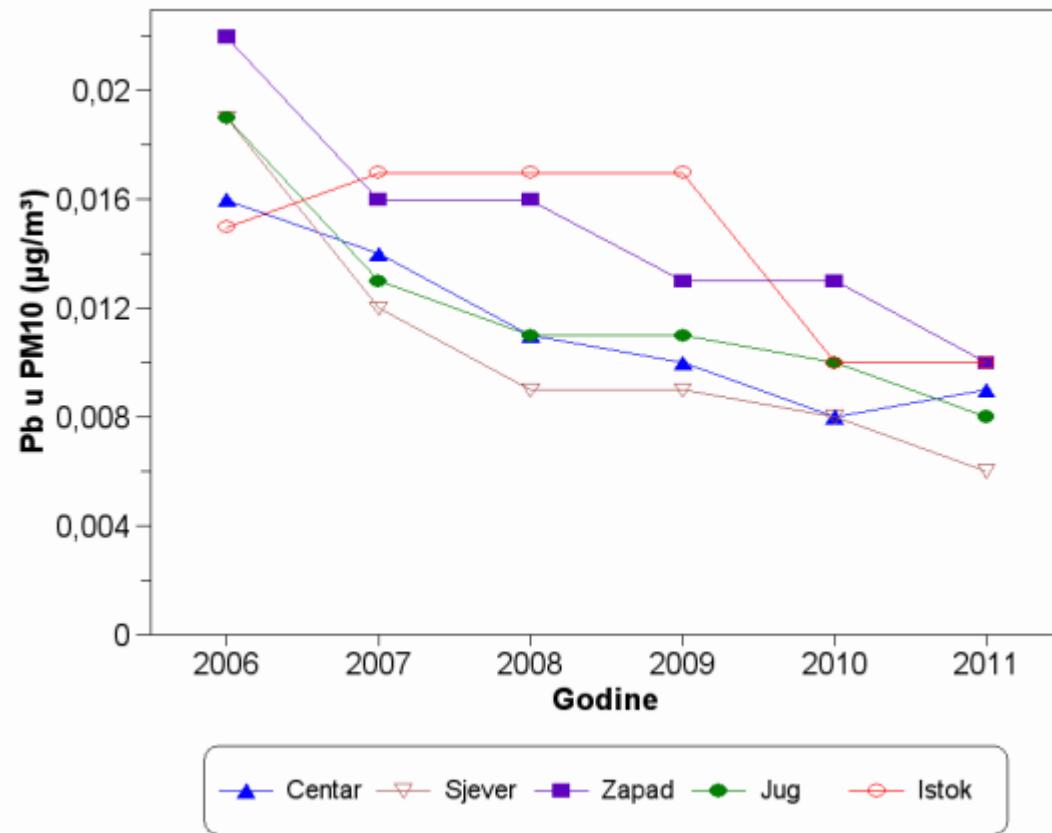


Vađić, V. et al. Metali u sitnim česticama u zraku Zagreba. *Sigurnost : časopis za sigurnost u radnoj i životnoj okolini.* 55 (2013), 1; 9-17

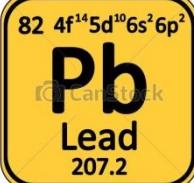


## 2.3 Pb – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Prostorna raspodjela



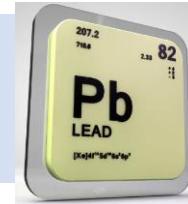
Vađić, V. et al. Metali u sitnim česticama u zraku Zagreba. *Sigurnost : časopis za sigurnost u radnoj i životnoj okolini.* 55 (2013), 1; 9-17



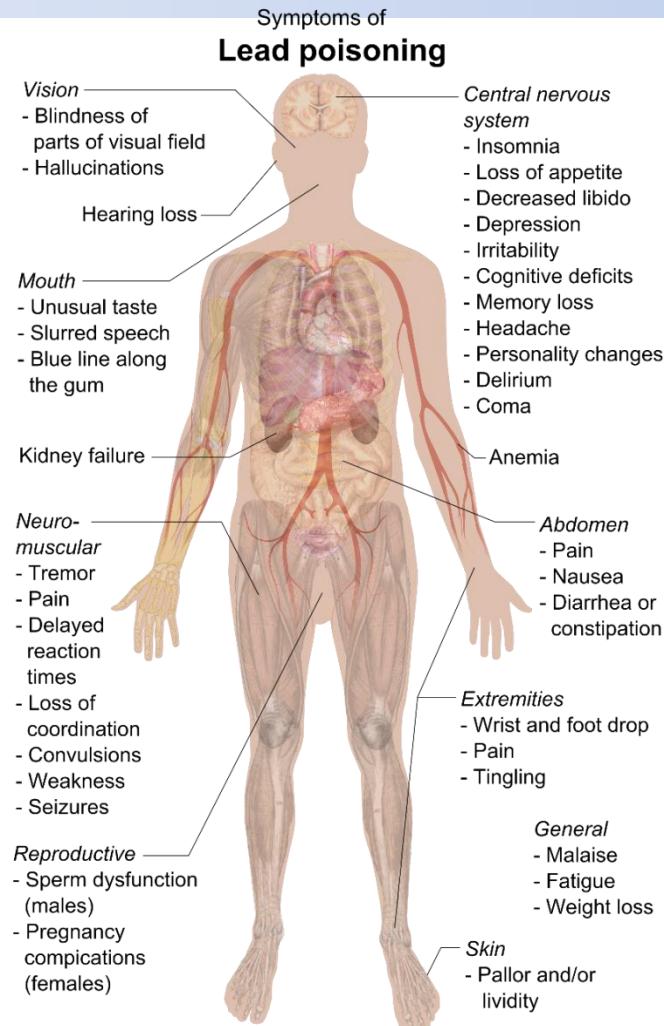
## 2.4 Pb – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Granična vrijednost (GV) s vremenom usrednjavanja od jedne kalendarske godine za Pb u PM<sub>10</sub> je 0,5 µg/m<sup>3</sup>

## 2.4 Pb – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



- Sistemski je otrov i ima razna štetna djelovanja, a na krvotvorni sustav (koštana srž) može izazvati anemiju i leukemiju**
- Kumulativni je otrov jer se nakuplja u kostima, a znaci trovanja udisanjem para, dimova ili prašina su: umor, glavobolja, zatvor, bolovi u kostima i mišićima**



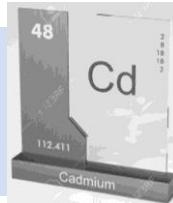
- Olovo se kompleksno veže na okso-skupine enzima i tako ometa gotovo sve korake sinteze hemoglobina i metabolizam porfirina, sprječava djelovanje adenozintrifosfataze odgovorne za proizvodnju atanične energije, ometa i sintezu bjelančevina i vrlo štetno djeluje na središnji i periferni živčani sustav, izazivajući poremećaje (naročito kod djece), krvi i mozga:
  - 0-10% izaziva smetnje u protoku krvi,
  - 10-25% nastaju ozbiljne poteškoće u mozgu i krvi,
  - 25-50% može dovesti do pada u nesvijest ili čak može nastupiti smrt

## 2.2 Cd – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

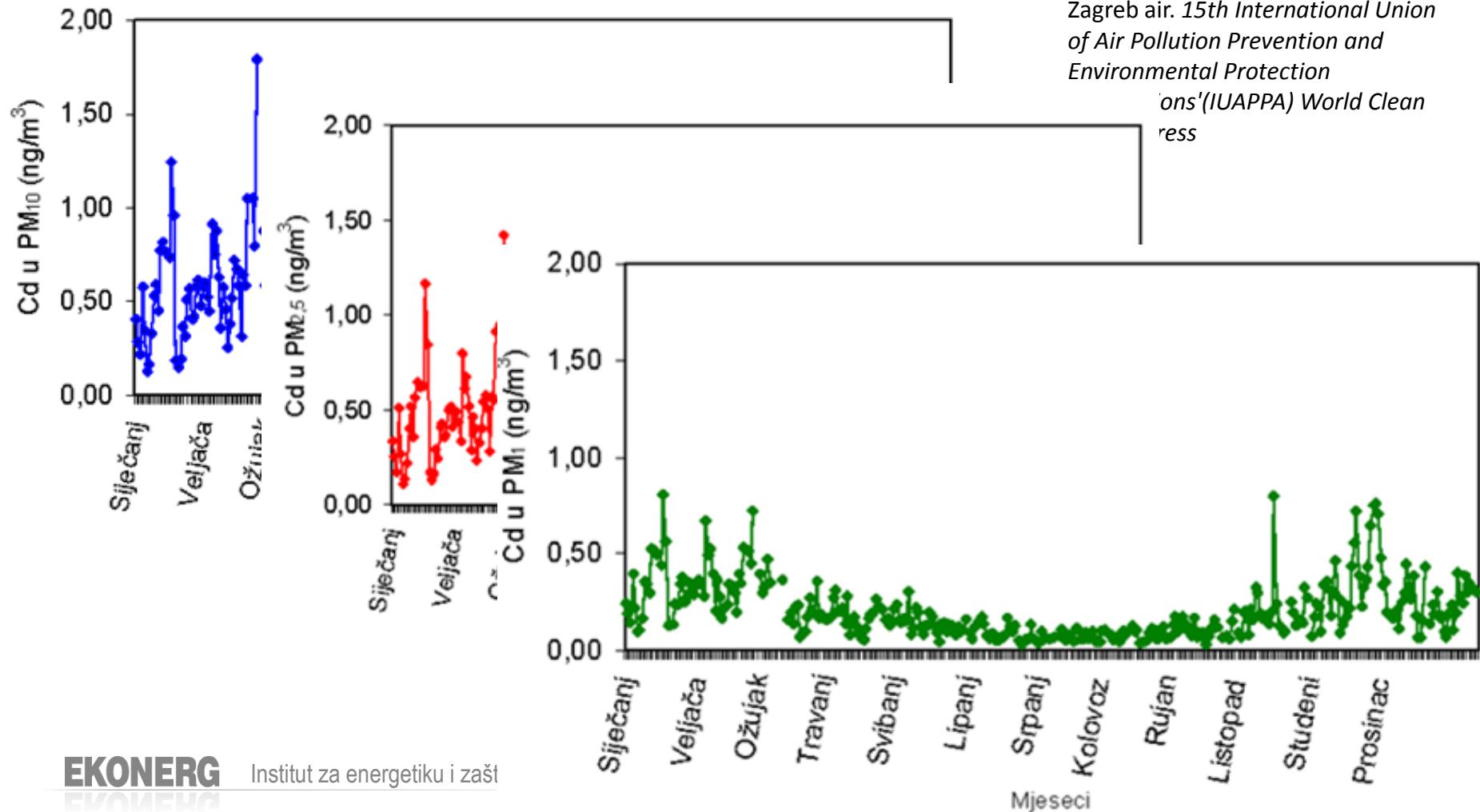


- proizvodnja nehrđajućeg metala
- sekundarna proizvodnja
- proizvodnja željeza i čelika
- izgaranje fosilnih goriva, ugljena, ulja, drva
- spaljivanje otpada i otpadnih voda
- proizvodnja fosfatnog gnojiva
- proizvodnja cementa

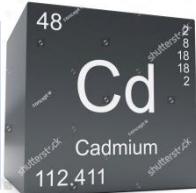
## 2.3 Cd – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



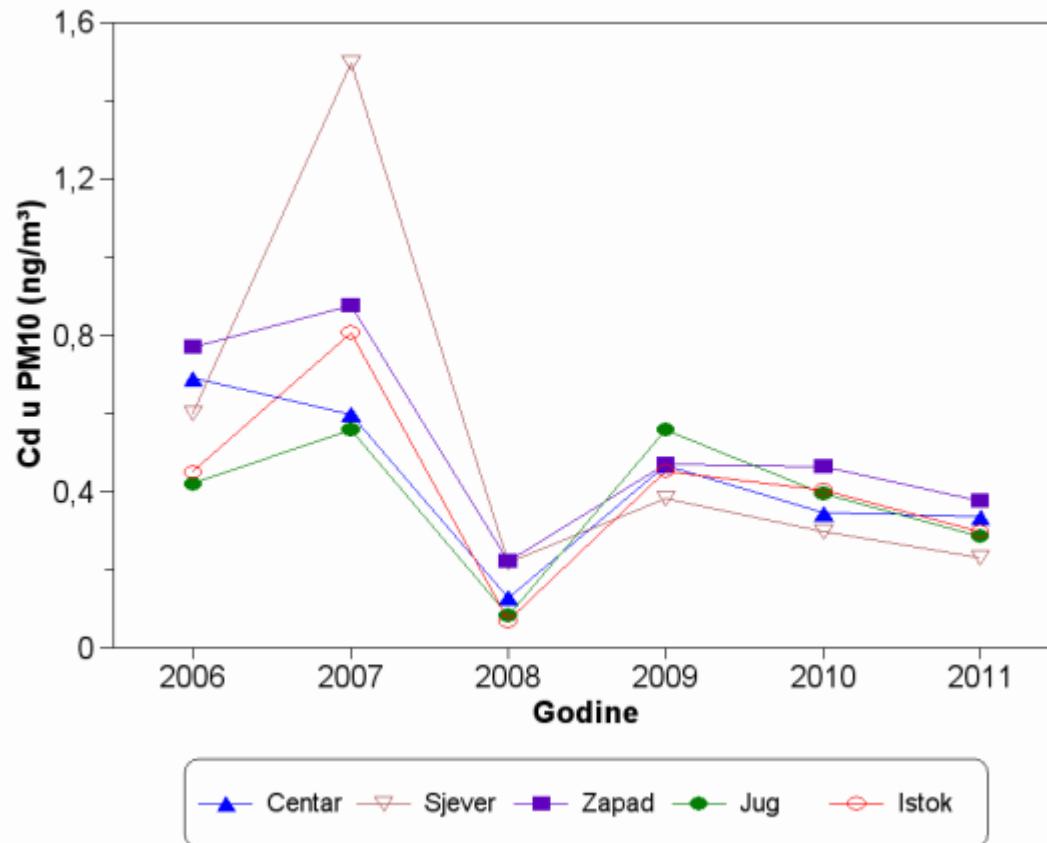
- Raspodjela Cd po frakcijama



## 2.3 Cd – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

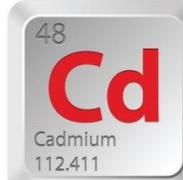


- Prostorna raspodjela Cd u PM<sub>10</sub>

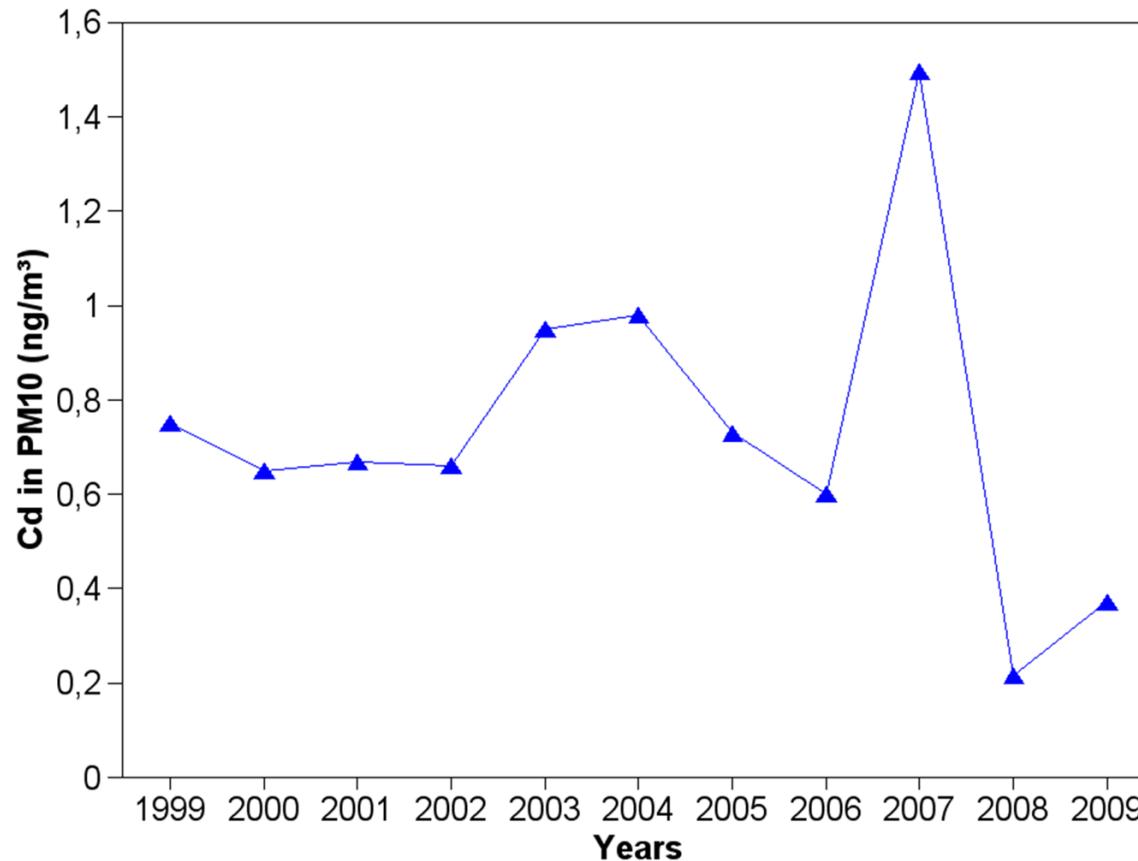


Vađić, V. et al. Metali u sitnim česticama u zraku Zagreba. *Sigurnost : časopis za sigurnost u radnoj i životnoj okolini.* 55 (2013), 1; 9-17

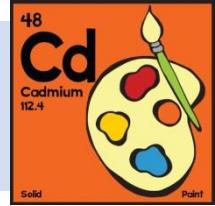
## 2.3 Cd – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



- Vremenska raspodjela Cd u PM<sub>10</sub>

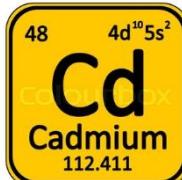


Vađić, V. i Žužul, S. Cadmium levels in suspended particulate matter in Zagreb air. *15th International Union of Air Pollution Prevention and Environmental Protection Associations' (IUAPPA) World Clean Air Congress*



## 2.4 Cd – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Granična vrijednost (GV) s vremenom usrednjavanja od jedne kalendarske godine za Cd u PM<sub>10</sub> je 5 ng/m<sup>3</sup>



## 2.4 Cd – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

### Cadmium toxicity

Research has shown that cadmium affects the developing brain in children. Here are some other parts of the body it can effect.

#### RELATED HEALTH ISSUES

A recent study has linked it to breast cancer.

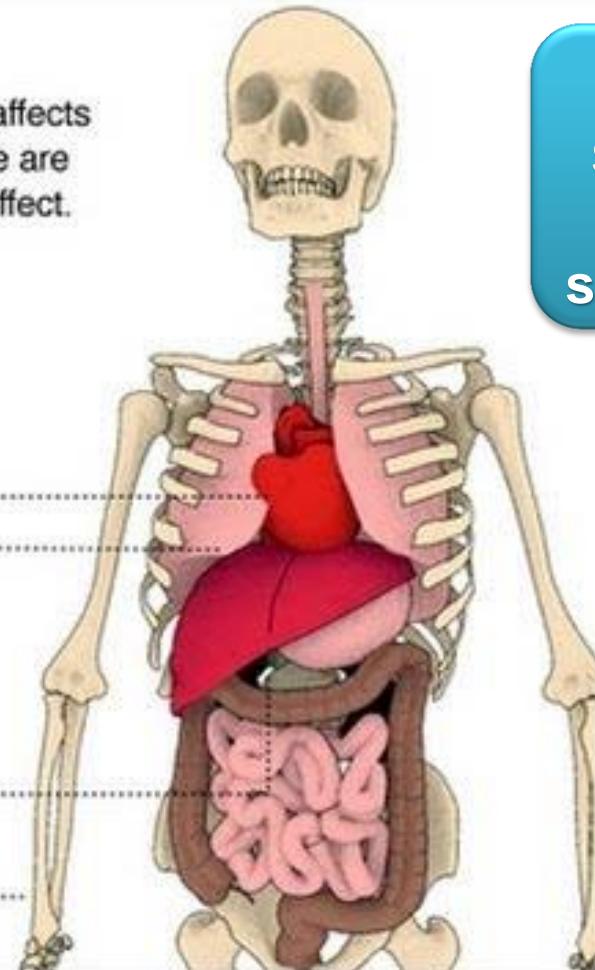
**Cardiovascular disease**

**Obstructive pulmonary disease**

The kidneys lose function, which can also cause gout, a form of arthritis.

Bones lose density and fracture.

IARC -  
**skupina 1 –**  
kancerogeni  
spojevi za ljudi

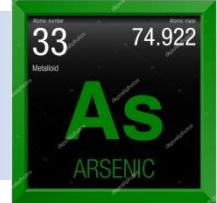




## 2.1 As – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

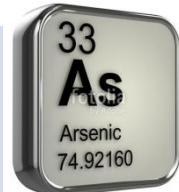
- **ARSEN (As)**
- **arsen** (kasnolat. *arsenicum* < grč. ἄρσενικόν: auripigment), simbol **As** (*arsenum*), kemijski element (atomski broj 33, relativna atomska masa 74,92)
- Postoji u tri alotropske modifikacije:
  - **sivi arsen** nalazi se u prirodi, krt je i metalnoga sjaja, provodi električnu struju;
  - **žuti arsen** dobiva se naglim hlađenjem arsenovih para, mekan je poput voska, nepostojan, ne vodi električnu struju, djelovanjem svjetlosti i topline prelazi u sivu modifikaciju;
  - **amorfni arsen** nastaje kondenzacijom arsenovih para na temperaturi 100 do 200 °C, tvrd je i crna sjaja

## 2.2 As – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



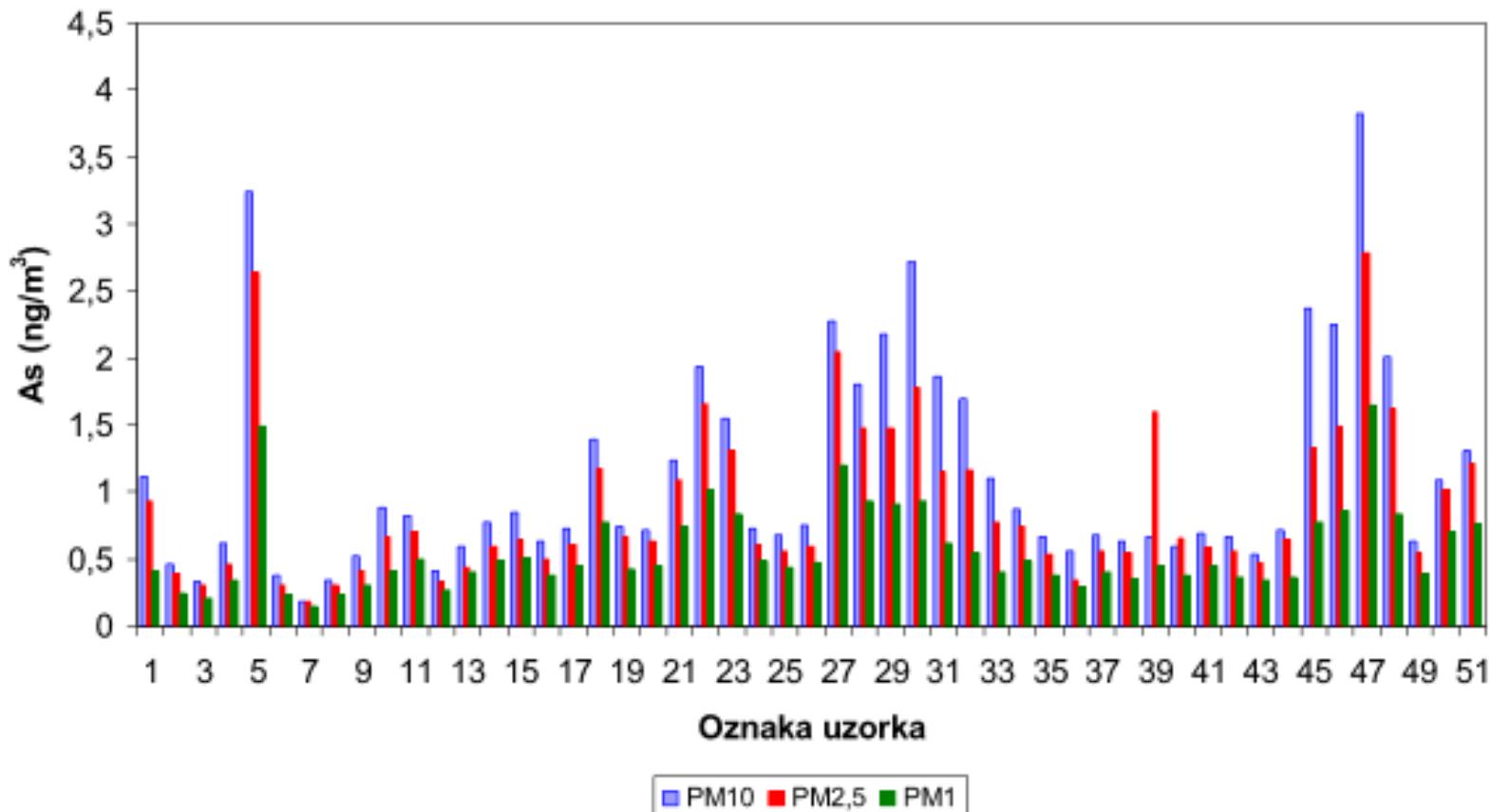
- vulkani
- šumski požari
- resuspendirana prašina

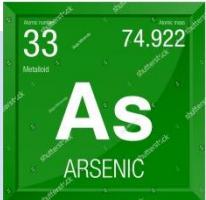
- izgaranje fosilnih goriva
- rudarenje
- talionice metala
- spaljivanja komunalnog otpada
- sagorijevanje ugljena



## 2.3 As – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

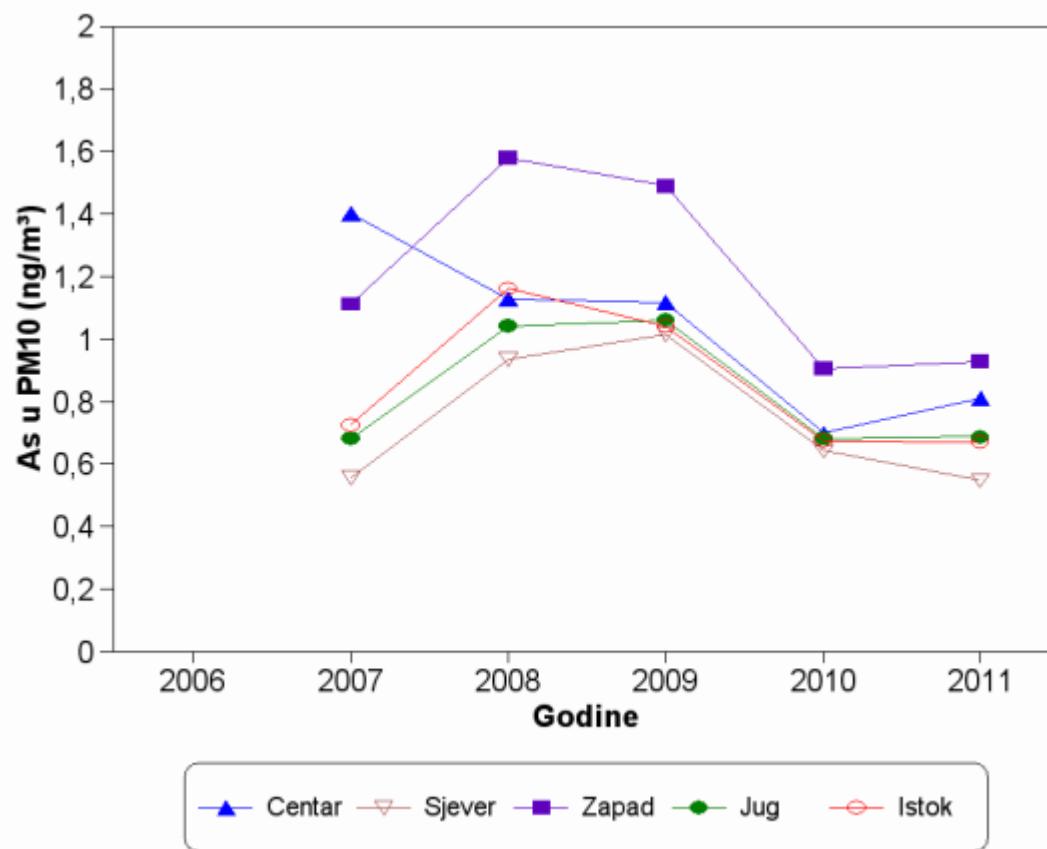
- Raspodjela As po frakcijama





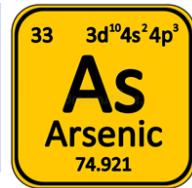
## 2.3 As – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Prostorna raspodjela



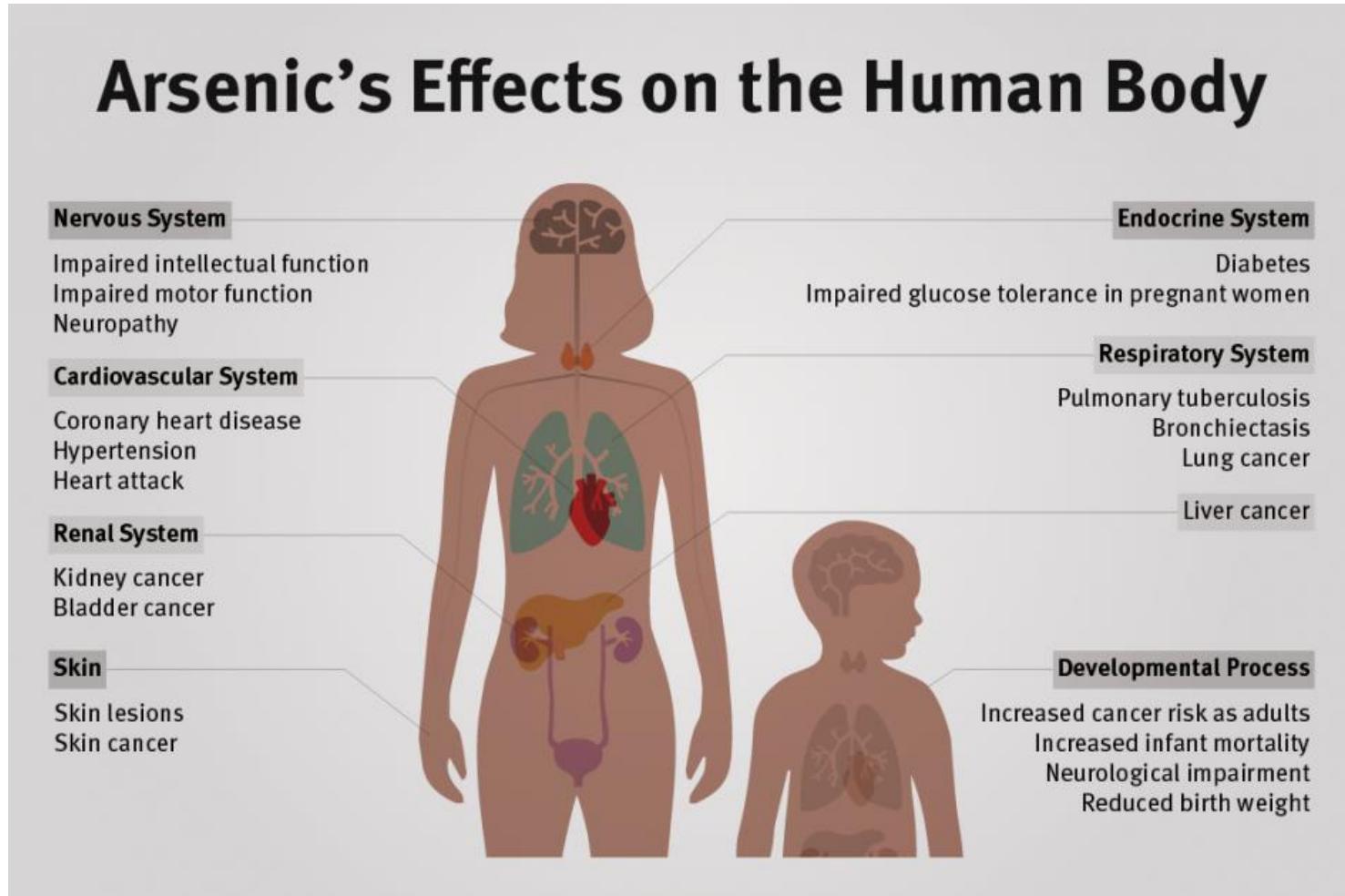
Vađić, V. et al. Metali u sitnim česticama u zraku Zagreba. *Sigurnost : časopis za sigurnost u radnoj i životnoj okolini.* 55 (2013), 1; 9-17

## 2.4 As – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



Granična vrijednost (GV) s vremenom usrednjavanja od jedne kalendarske godine za As u  $PM_{10}$  je **6 ng/m<sup>3</sup>**

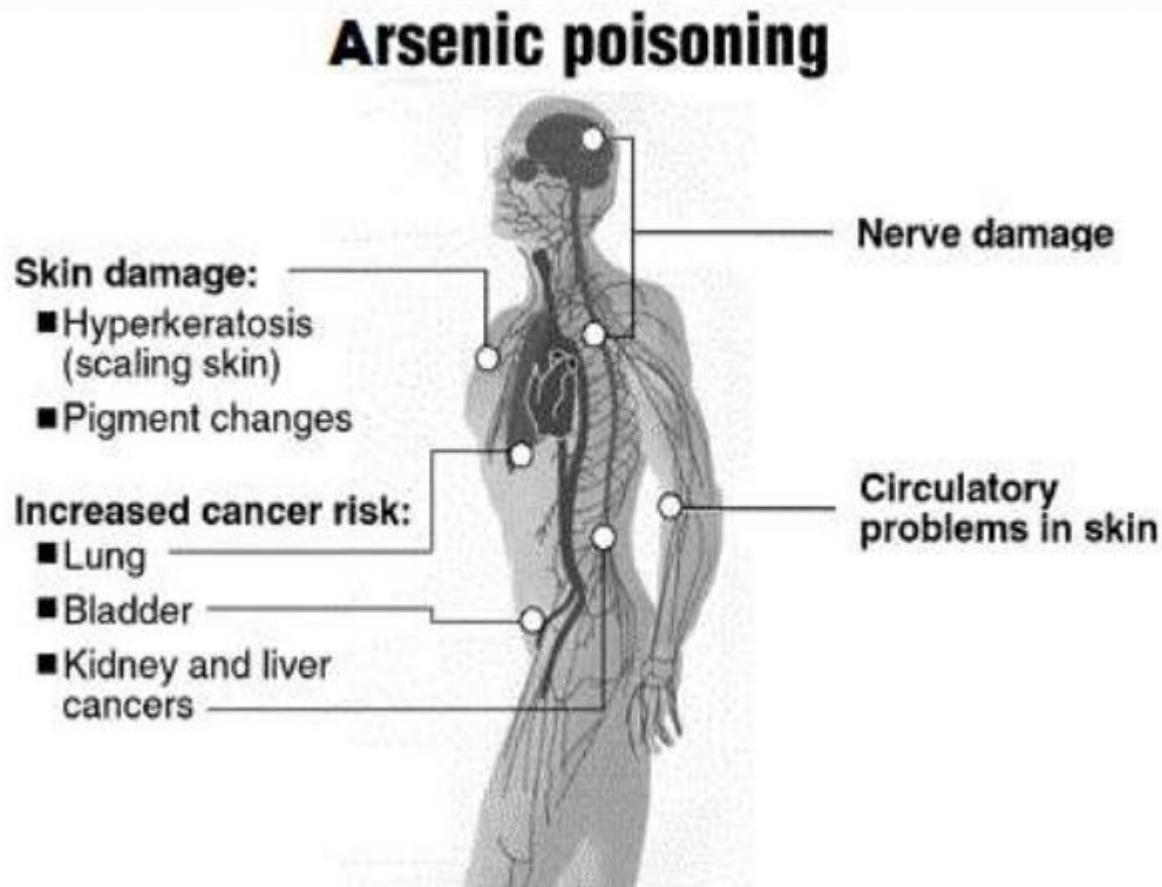
## 2.4 As – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



## 2.4 As – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



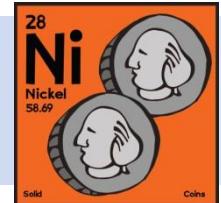
IARC -  
skupina 1 –  
kancerogeni  
spojevi za  
ljudi





## 2.1 Ni – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

- **NIKAL (Ni)**
- nikal (šved. *nickel*, skraćeno od *kopparnickel* , njem. *Kupfernickel*: nikelin, doslovno bakreni zloduh, jer izgleda poput bakra, koji se iz njega ne može dobiti), simbol Ni (novolat. *nichelium*),
- Ni je prvi izolirao u elementarnom stanju 1751. švedski mineralog Axel Fredrik Cronstedt
- kemijski element s pet stabilnih izotopa (maseni brojevi 58, 60, 61, 62, 64)
- srebrnkastobijel, žilav i teško taljiv metal s gustoćom  $8,9 \text{ g/cm}^3$  i talištem na  $1455^\circ\text{C}$ .
- Ni je uz željezo sastojak većine meteorita, pa se prepostavlja da je i jedan od glavnih sastojaka Zemljine jezgre
- Najvažniji su mu minerali → *garnijerit*  $[(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ , *pentlandit*  $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$  i → *nikelin* ( $\text{NiAs}$ )



## 2.1 Ni – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

- **NIKAL (Ni)**
- Poput srodnoga mu željeza može se lako polirati do visokoga sjaja, kovati, zavarivati, valjati i izvlačiti u žicu, odlične je električne i toplinske provodnosti;
- slabo je feromagnetičan do 340 °C
- vrlo je otporan prema djelovanju lužina sve do 300 do 400 °C
- s oksidirajućim kiselinama reagira vrlo brzo, u koncentriranoj dušičnoj kiselini postaje pasivan

## 2.2 Ni – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

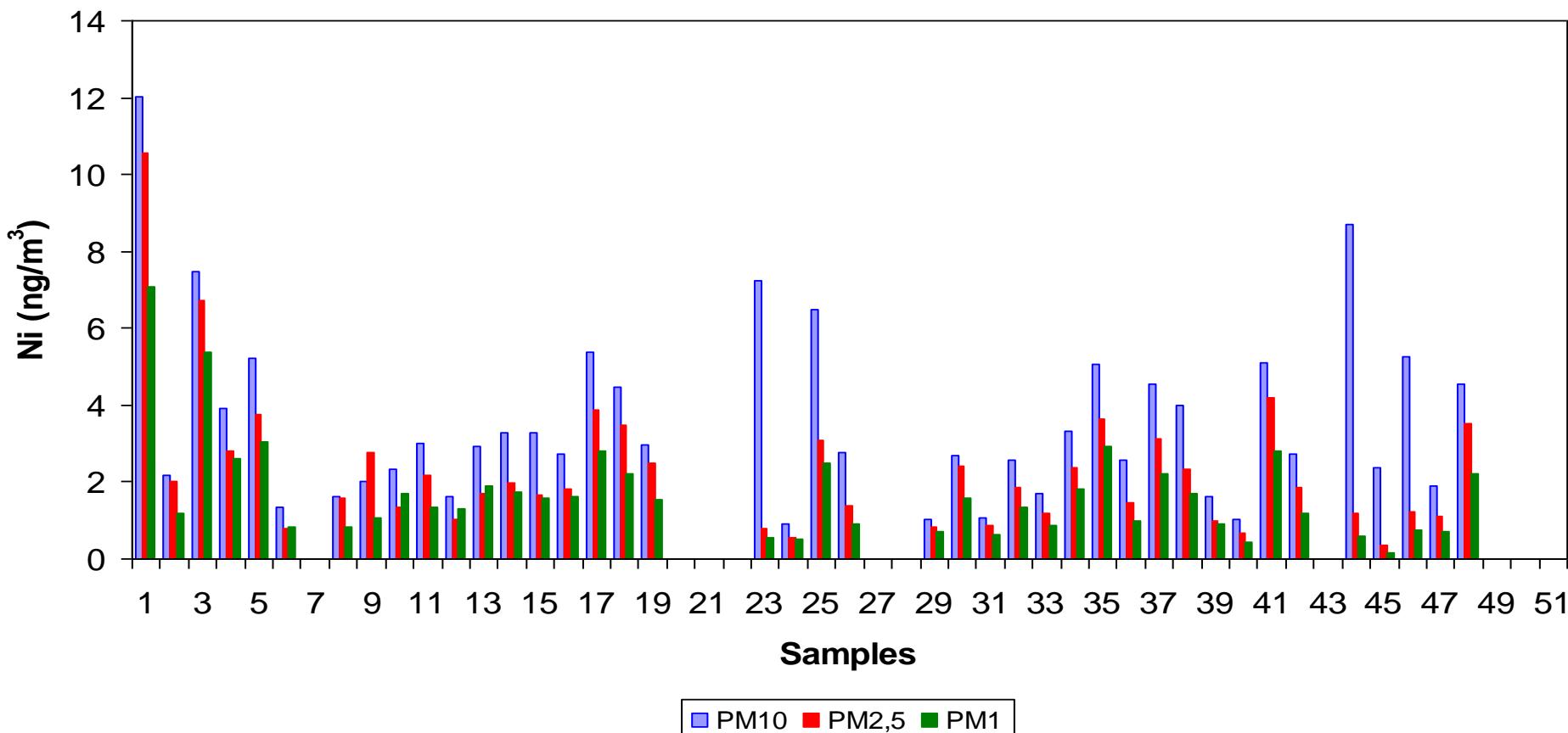


- vulkani
- šumski požari
- resuspendirana prašina

- izgaranje fosilnih goriva
- spaljivanja komunalnog otpada
- proizvodnja čelika
- proizvodnja drugih legura koja sadrži Ni
- sagorijevanje ugljena

## 2.3 Ni – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

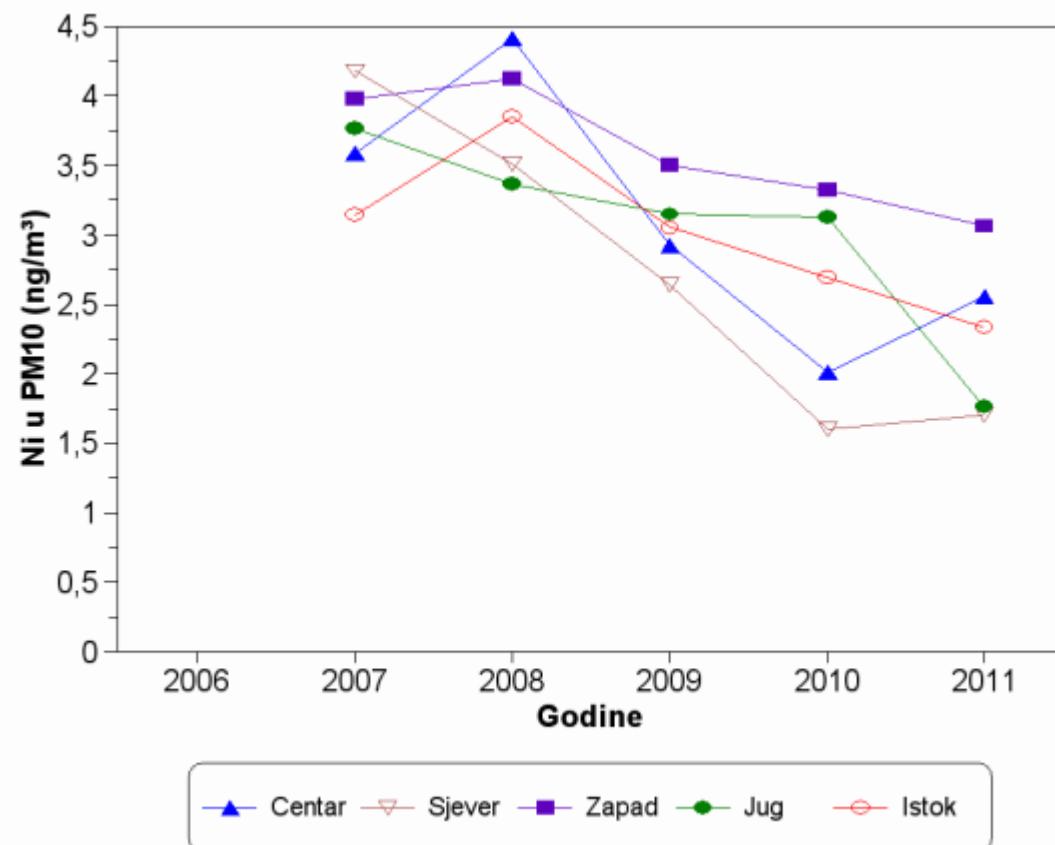
- Raspodjela Ni po frakcijama





## 2.3 Ni – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Prostorna raspodjela Ni u PM<sub>10</sub>

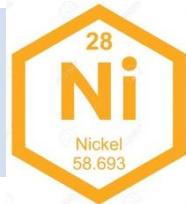


Vađić, V. et al. Metali u sitnim česticama u zraku Zagreba. *Sigurnost : časopis za sigurnost u radnoj i životnoj okolini.* 55 (2013), 1; 9-17

## 2.4 Ni – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Granična vrijednost (GV) s vremenom usrednjavanja od jedne kalendarske godine za Ni u PM<sub>10</sub> je **20 ng/m<sup>3</sup>**

## 2.4 Ni – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



**IARC -**  
**skupina 1 –**  
**kancerogeni**  
**spojevi za**  
**ljude**

- karcinom pluća
- karcinom nosne šupljine
- karcinom želuca
- karcinom crijeva ....
- karcinom bukalne šupljine
- karcinom ždrijela
- karcinom grkljana
- karcinom gušterače
- karcinom žljezda slinovnica

## 2.5 Pb, Cd, As i Ni – MJERNE METODE

Pb, Cd, As i Ni →  
**HRN EN 14902**

## 2.5 Pb, Cd, As i Ni – MJERNE METODE

- **Pb, Cd, As i Ni → HRN EN 14902**
- opisuje analitičke procese za određivanje **Pb, Cd, As i Ni** vezane za čestice u zraku (**PM<sub>10</sub>**)
- vrijeme sakupljanje uzorka je 24 h
- sukladno **HR EN 12341: (1998) 2014** za **PM<sub>10</sub>**
- razgradnja pomoću mikrovalova i analiza na:
  - atomska apsorpcijska spektrometrija s grafitnom peći (GFAAS)
  - masena spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)
- Za koncentracijski raspon Pb: 1 ng/m<sup>3</sup> do 4000 ng/m<sup>3</sup>
- Za koncentracijski raspon Cd: 0,1 ng/m<sup>3</sup> do 50 ng/m<sup>3</sup>
- Za koncentracijski raspon As: 0,5 ng/m<sup>3</sup> do 350 ng/m<sup>3</sup>
- Za koncentracijski raspon Ni: 2 ng/m<sup>3</sup> do 100 ng/m<sup>3</sup>

## 2.5 Pb, Cd, As i Ni – MJERNE METODE

- **sustav za razgradnju uzorka pomoću mikrovalova**
- uređaj je konstruiran za razaranje uzorka u zatvorenim posudama u laboratoriju,
- s regulacijom izlazne snage,
- opremljen sustavom kontrole temperature koji je osjetljiv na promjene temperature i automatski prilagođavanje izlazne snage mikrovalova
- jedinica s reaktorom napravljena je od materijala otpornog na koroziju i spojena na sustav za ventilaciju
- s vanjske strane dimnjaka nalazi se dodatni ventilator koji pomaže učinkovitijem odvođenju plinova i para iz reaktora
- sva elektronika zaštićena je od korozije i djelovanja kemikalija



## 2.5 Pb, Cd, As i Ni – MJERNE METODE

- atomska apsorpcijska spektrometrija s grafitnom peći (GFAAS)
- opremljen sa šupljim katodnim lampama ili elektrodama bez pražnjenja za elemente od interesa,
- koji mogu izvršiti istodobnu korekciju pozadine na mjernim valnim duljinama
- pomoću kontinuiranog izvora kao što je deuterijska lampa za ispravljanje nespecifičnog prigušenja
- ili korištenjem Zeemanovog sustava za korekciju pozadine

## 2.5 Pb, Cd, As i Ni – MJERNE METODE

- atomska apsorpcijska spektrometrija s grafitnom peći (GFAAS)

metal	valna linija
Pb	283,2 nm ili 217,0 nm
Cd	228,8 nm
As	193,7 nm
Ni	232,0 nm

metal	raspon povrata
Pb	90 - 110
Cd	90 - 110
As	85 – 115
Ni	85 - 115

## 2.5 Pb, Cd, As i Ni – MJERNE METODE

- masena spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)
- instrument opremljen kvadrupolom koji skenira raspon masa od 5 amu do 250 amu s minimalnom sposobnošću rezolucije od 1 amu širine pika na 5% visine pika,
- opremljenu podatkovnim sustavom koji omogućuje korekciju izobarskih interferencija
- i primjenu na internoj standardnoj tehnici

## 2.5 Pb, Cd, As i Ni – MJERNE METODE

- masena spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

analit	rasprostranjenost (%)	glavna masa analita (amu)	unutarnji standardi	interferencija
Pb	23,6	206		
Pb	22,6	207	$^{103}\text{Rh}$ , $^{85}\text{Re}$ , $^{209}\text{Bi}$ , $^{175}\text{Lu}$	
Pb	52,3	208		
Cd	12,8	111		$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$
Cd	24,1	112	$^{89}\text{Y}$ , $^{103}\text{Rh}$ , $^{115}\text{In}$	$^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}$
Cd	28,9	114		$^{114}\text{Sn}$ , $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$
As	100,0	75	$^{45}\text{Sc}$ , $^{89}\text{Y}$ , $^{103}\text{Rh}$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ , $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}$ , $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$
Ni	68,3	58	$^{45}\text{Sc}$ , $^{89}\text{Y}$ , $^{103}\text{Rh}$	$^{58}\text{Fe}$ , $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$ , $^{26}\text{Mg}^{32}\text{S}$ , $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$
Ni	26,1	60		$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ , $^{25}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$ , $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$

## 2.5 Pb, Cd, As i Ni – MJERNE METODE

- za obje tehnike mjerena →
- izračun mase analita (određenog metala) na filtru:

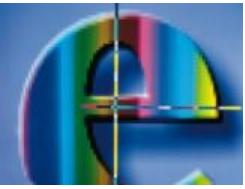
$$m_a = \beta_a \times V_s \times F \times \frac{A_{tot}}{A_{part}}$$

- masena koncentracija analita u zraku:

$$C_a = \frac{m_a - \bar{m}_{La}}{V}$$

# Pb, Cd, As i Ni – literatura

- Vađić, Vladimira; Žužul, Silva; Rinkovec, Jasmina; Pehnec, Gordana. Metali u sitnim česticama u zraku Zagreba. *Sigurnost : časopis za sigurnost u radnoj i životnoj okolini.* 55 (2013), 1; 9-17
- Vađić, Vladimira i Žužul, Silva. Cadmium levels in suspended particulate matter in Zagreb air. *15th International Union of Air Pollution Prevention and Environmental Protection Associations'(IUAPPA) World Clean Air Congress, Abstract Book.* Vancouver, Canada : Air & Waste Management Association, 2010. 65-66



**EKONERG**  
ЕКОНЕРГ

Institut za energetiku i zaštitu okoliša



# UGLJIK U LEBDEĆIM ČESTICAMA

Dr. sc. Krešimir Šega, dipl. ing. fiz.

Zagreb, 7.11.2017.



## 2.1 EC i OC – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

- lat. *carbo*
- ugljik predstavlja sastavni dio lebdećih čestica (LČ) u atmosferi
- pod pojmom ukupni ugljik (TC) podrazumijevaju se svi oblici ugljika prisutni u uzorcima lebdećih čestica u zraku
- najčešći oblici: - elementni (EC)
  - organski (OC)
  - karbonatni (CC) ugljik



## 2.1 EC i OC – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

- **Elementni ugljik (EC)**

- vidljiva komponenta LČ,
- inertan, nehlapljiv, netopljiv,
- EC – čađa\*, crni ugljik\*\* (BC) ili ugljik koji apsorbira svjetlost (LAC)
- velika specifična površina –onečišćujući plinova i čestica - kancerogena i mutagena svojstva,
- istražuje se zbog mogućih štetnih učinaka po zdravlje ljudi i na okoliš
- garež –nije EC

- **Organski ugljik (OC)**

- jedna od frakcija organske tvari
- složena i sadržava stotine organskih spojeva
- mutagena i kancerogena svojstva
- primarni i sekundarni OC

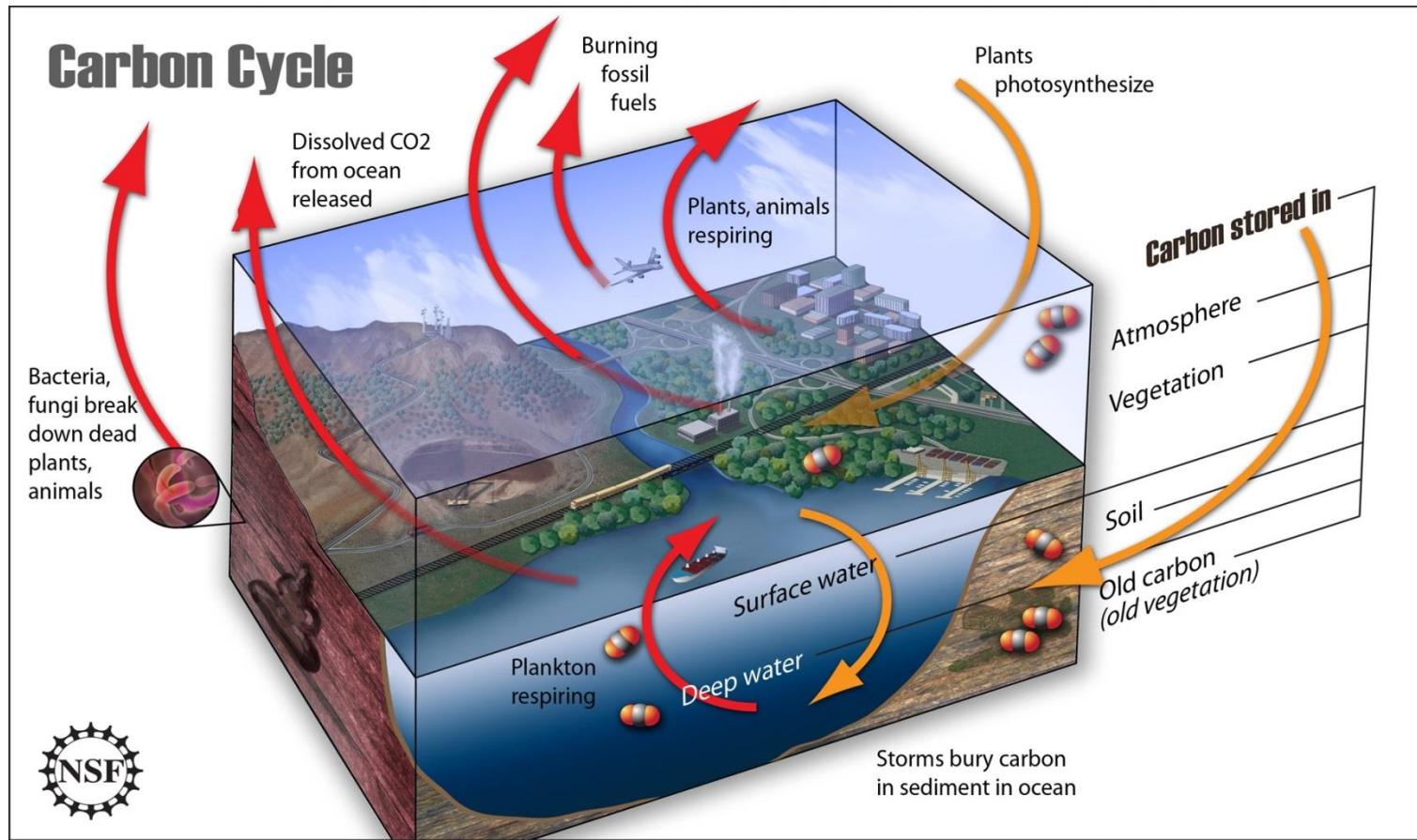


## 2.1 EC i OC – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

- Klase organskih spojeva identificiranih u lebdećim česticama ili se prepostavlja da ih čestice sadrže

SPOJEVI NETOPLJIVI U VODI	SPOJEVI TOPLJIVI U VODI
n-alkani	dikarboksilne kiseline
n-alkanske kiseline	glioksali
diterpenoidne kiseline	ketokiseline
aromatske polikarboksilne kiseline	polioli
policiklički aromatski ugljikovodici	hidroksiamini
policiklički aromatski ketoni	aminokiseline
policiklički aromatski kinoni	nitrofenoli

## 2.2 EC i OC – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE





## 2.2 EC i OC – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

- **Izvori EC:**

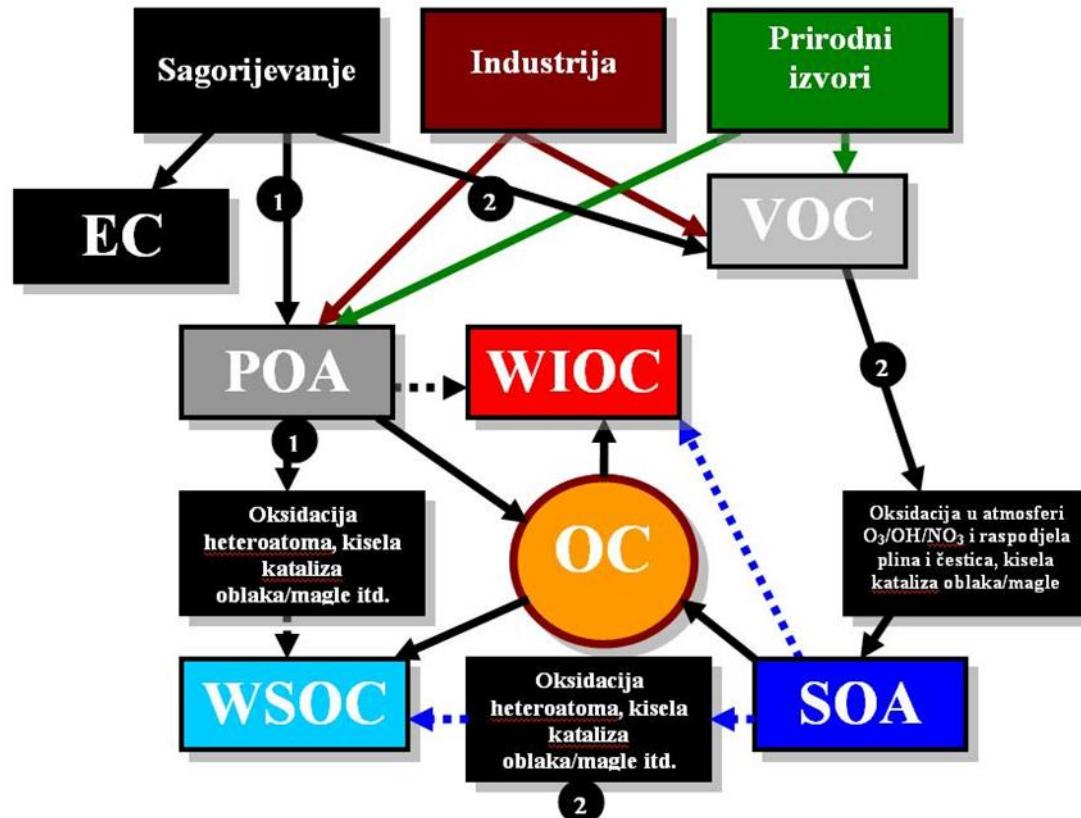
- izravno se emitira u atmosferu
- prirodni i antropogeni izvori
- nepotpuno sagorijevanje fosilnih i biljnih goriva, biomasa, u industrijskim procesima, šumskim požarima, nalazi se i u praporu, pjesku, fosilnim ostacima i jezgrama leda

- **Izvori OC:**

- primarni OC: - prirodni (fotokemijska oksidacija plinovitih organskih prekursora, emisije biljnih spora i peluda, šumske požare, vulkanske erupcije)
  - antropogeni (izgaranje fosilnih goriva i biomasa...)
- sekundarni OC - pretvorba plinovitih onečišćujućih čestica organskih tvari u zraku



## 2.2 EC i OC – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

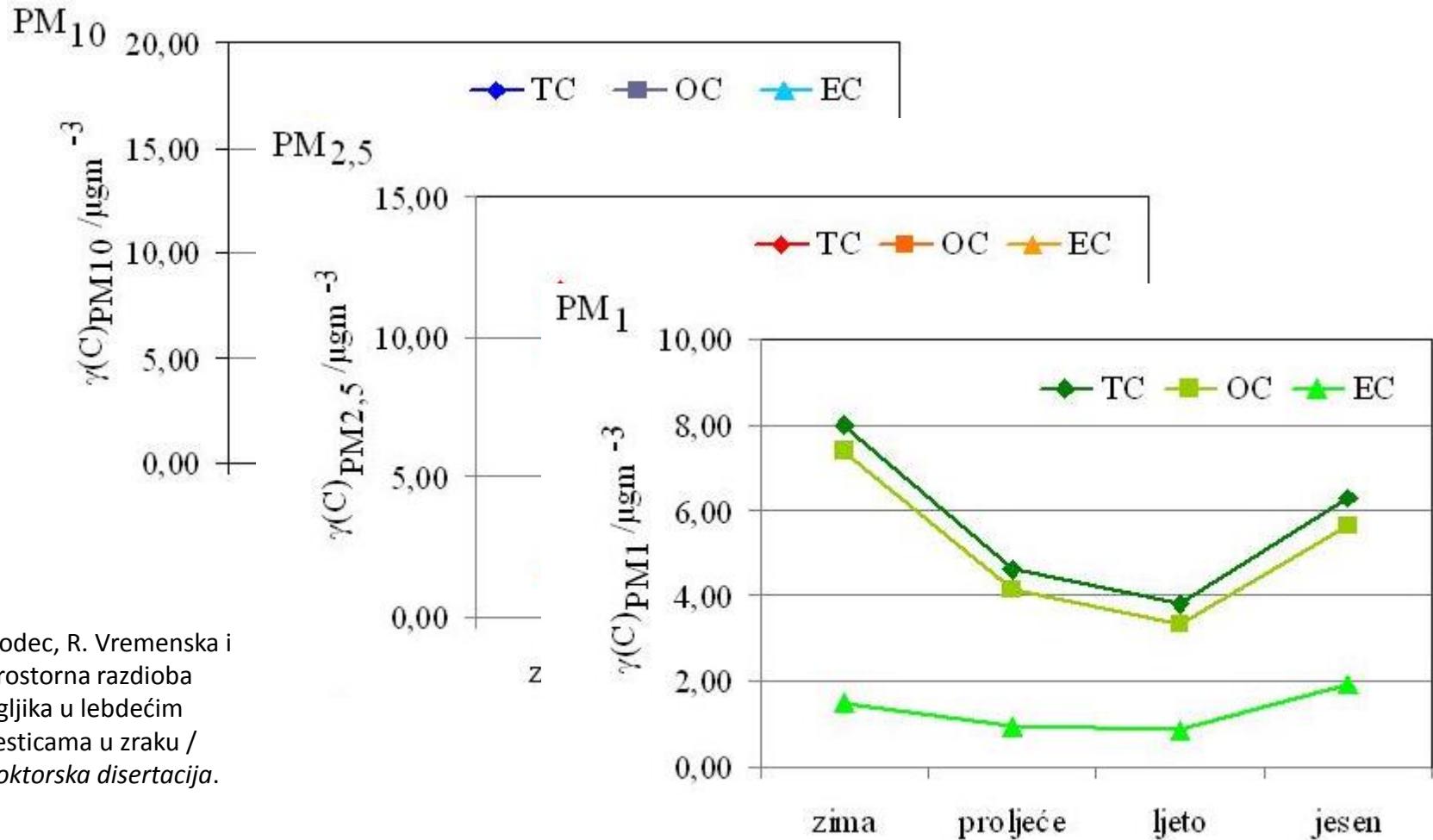


Mehanizmi nastanka i izvori EC, OC, POA, SOA, WSOC i WIOC u atmosferi.



## 2.3 EC i OC – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Sezonska raspodjela po frakcijama



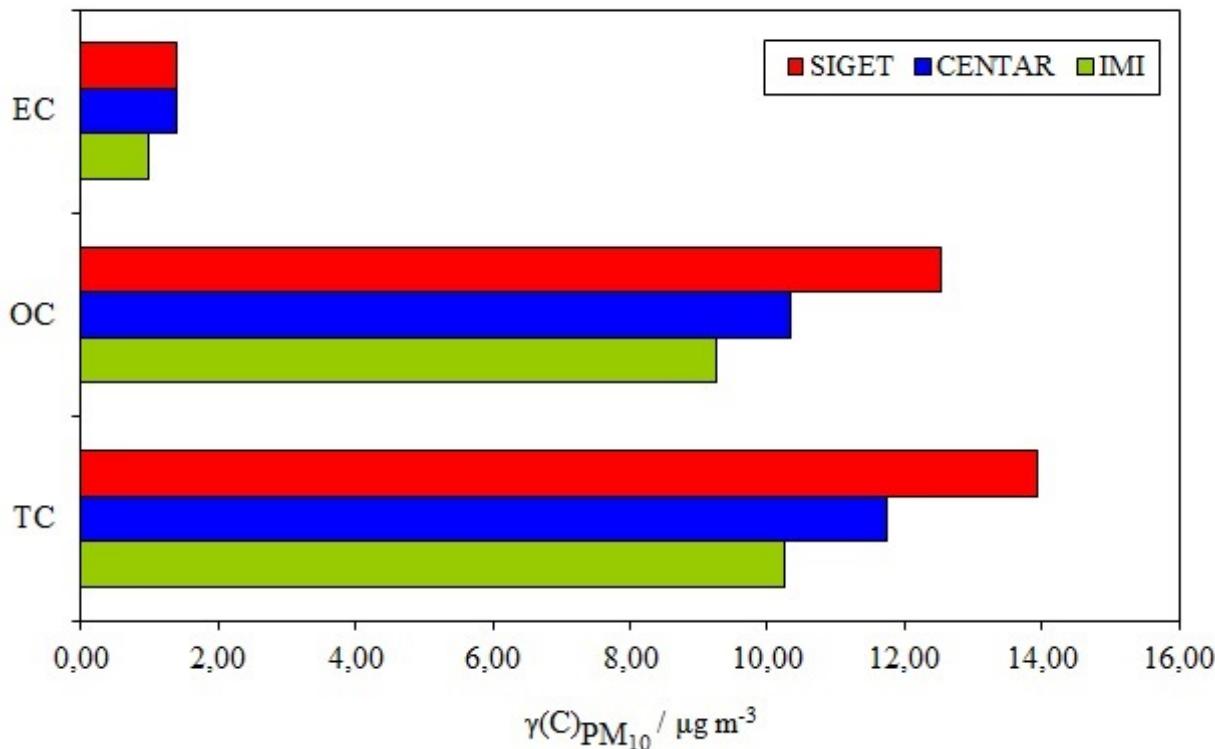
Godec, R. Vremenska i  
prostorna razdioba  
ugljika u lebdećim  
česticama u zraku /  
doktorska disertacija.



## 2.3 EC i OC – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Prostorna raspodjela masenih koncentracija ugljika u lebdećim česticama u zraku - Zagreb

a) Winter 2011

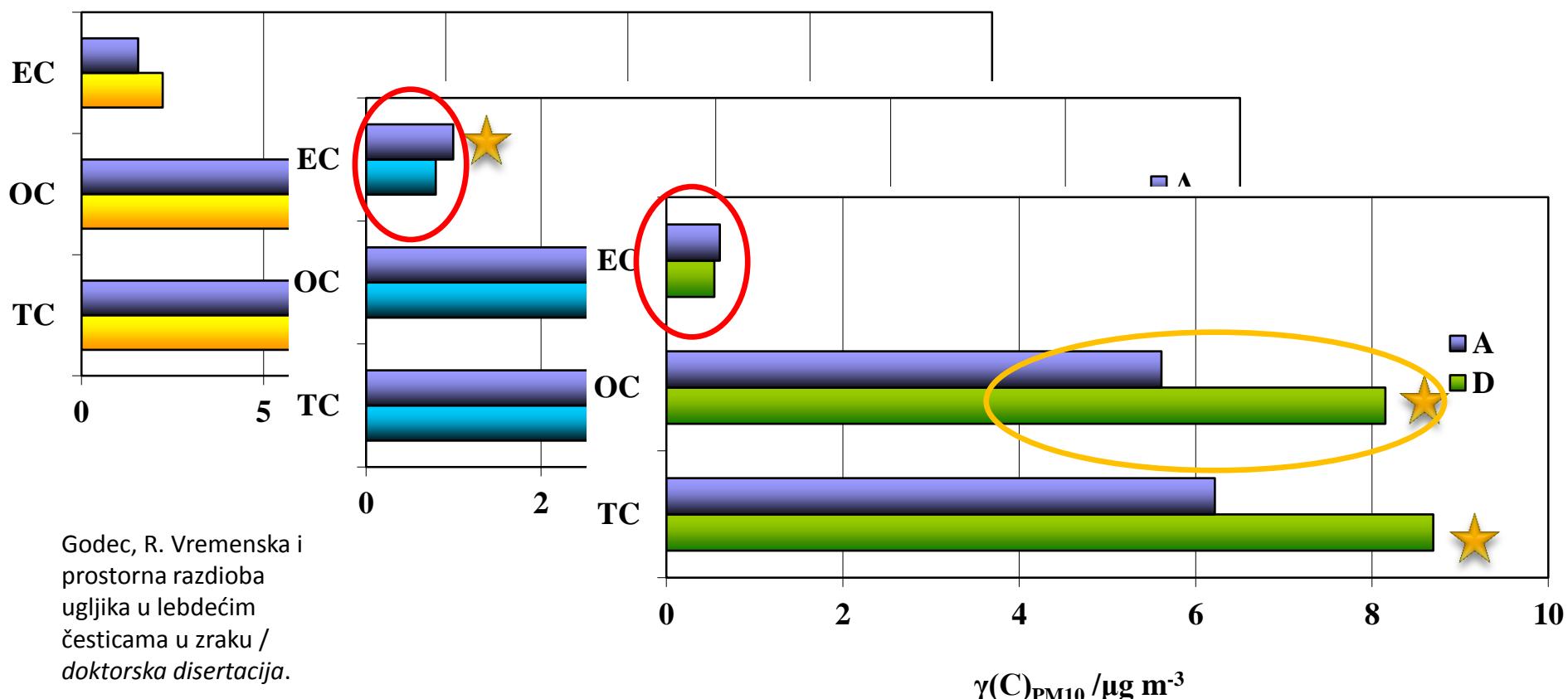


Godec, R. Vremenska i  
prostorna razdioba  
ugljika u lebdećim  
česticama u zraku /  
doktorska disertacija.



## 2.3 EC i OC – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Prostorna raspodjela masenih koncentracija ugljika u lebdećim česticama u zraku



Godec, R. Vremenska i  
prostorna razdioba  
ugljika u lebdećim  
česticama u zraku /  
doktorska disertacija.



## 2.3 EC i OC – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Maseni udjeli ugljika u LČ

PM<sub>10</sub> (2010.)

OC 28 %

EC 4 %

PM<sub>2,5</sub> (2010.)

OC 31 %

EC 5 %

PM<sub>1</sub> (2010.)

OC 34 %

EC 6 %

Godec, R. Vremenska i  
prostorna razdioba  
ugljika u lebdećim  
česticama u zraku /  
doktorska disertacija.

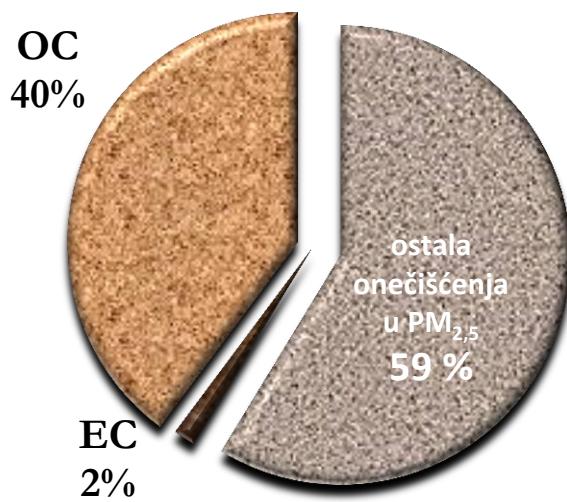
ostala onečišćenja  
u PM<sub>1</sub> 60 %



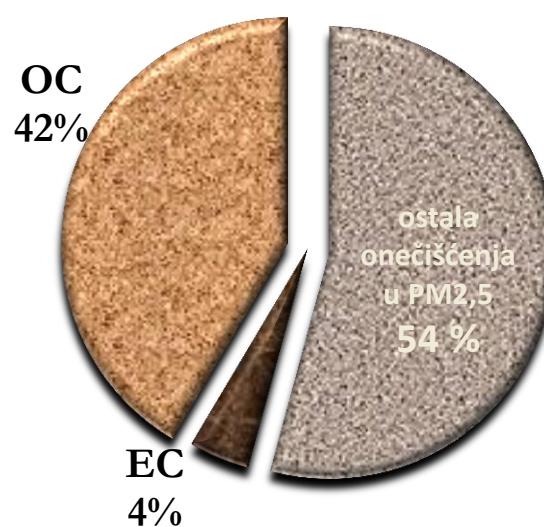
## 2.3 EC i OC – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Maseni udjeli ugljika u lebdećim česticama PM<sub>2,5</sub> sakupljenim na mjernim postajama

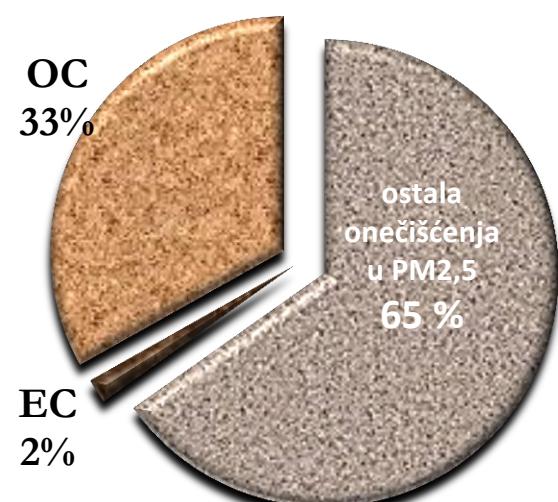
Ruralna pozadinska (RP)  
mjerna postaja



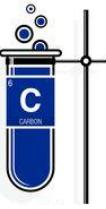
Urbana pozadinska (UP)  
mjerna postaja



Urbana industrijska (UI)  
mjerna postaja



Godec, R. et al. PROSTORNA  
RASPODJELA UGLIKA U ZRAKU  
Zbornik sažetaka Devetog  
hrvatskog znanstveno- stručnog  
skupa "Zaštita zraka '15"



## 2.4 EC i OC – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKT

### 1) na ljudsko zdravlje:

- ugljik je jedan od najzastupljenijih elemenata u lebdećim česticama
- ukupan ugljik u česticama obuhvaća organske spojeve, EC i anorganski ugljik i potječe od izgaranja fosilnih goriva, gorenja biomasa, grijanja stambenih prostora na ugljen, biogenih emisija i iz sekundarnih izvora
- osobito su štetne ultrafine čestice ugljika s aerodinamičkim promjerom manjim od  $0,1 \mu\text{m}$  zbog svoje velike specifične površine u odnosu na fine ili grube čestice ugljika
- dokazana je značajna povezanost između mortaliteta i morbiditeta i izloženosti atmosferskim ultrafinim česticama ugljika
- čađa – **IARC - 2B grupa** – potenc. kancerogen za ljude
- kronični rinitis, krvlju obojani nosni iscijedak te blage iritacije kože sve do kroničnog bronhitisa i smanjenja funkcije pluća
- 50-tih i 60-tih godina prošlog stoljeća u Europi najčešće bolesti povezane s izloženosti ugljiku bile su pneumokonioza i fibroza, a kasnije i bronhitis, blage pneumokonioze, neznatne promjene funkcije pluća do razvijene plućne fibroze i povećane smrtnosti





## 2.4 EC i OC – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKT

### 2) na okoliš:

- na smanjenu vidljivost apsorpcijom i raspršenjem sunčeva zračenja,
- na globalno zagrijavanje,
- kao katalizator u nastajanju sekundarnih onečišćenja

## 2.5 EC i OC – MJERNE METODE

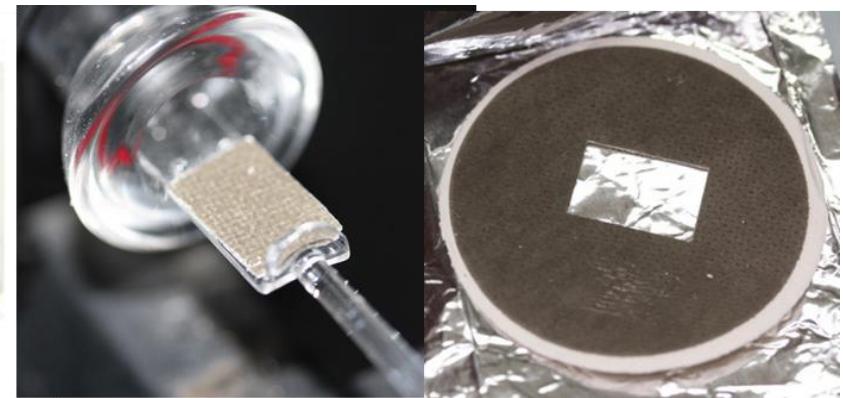


- Metode određivanja ugljika u lebdećim česticama:
- razl. termičke, optičke metode uz detekciju IR spektroskopijom ili uz kromatografsko određivanje, metode modeliranja, metode određivanja ugljikovih izotopa....
- termičko-optičke metode:
  - termičko-optička refleksija (TOR),
  - termičko-optička transmisija (TOT),
  - termička oksidacija manganovim dioksidom (TMO)



## 2.5 EC i OC – MJERNE METODE

- Određivanje ugljika TOT-metodom:
- sukladno **CEN/TR 16243:2011**, sada **HRN EN 16909:2017**
- analizator ugljika u česticama, eng. Carbon Aerosol Analyzer za laboratorijske - He-Ne laser i FID
- plinovi: He 6.0, zrak 3.5, smjesa 5 % CH<sub>4</sub> u He, smjesa 10 % O<sub>2</sub> u He (smjesa 2 % O<sub>2</sub> u He) i vodik
- priprema uzorka





## 2.5 EC i OC – MJERNE METODE

EC, OC →  
**CEN/TR 16243:2011**

EC, OC →  
**HRN EN 16909:2017**



## 2.5 EC i OC – MJERNE METODE

- **CEN/TR 16243:2011**
- opisuje analitičke procese za određivanje EC i OC na filtrima od kvarcnih vlakana, pri čemu rezultat je dan u  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  i preračunava se po normi u  $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- prikladna za:
  - urbane pozadinske mjerne postaje
  - ruralne pozadinske mjerne postaje
  - prometne mjerne postaje
  - industrijske mjerne postaje
- vrijeme sakupljanje uzorka je 24 h
- sukladno **HR EN 14907:2006** tj. **HR EN 12341:2014** za **PM<sub>2,5</sub>**



## 2.5 EC i OC – MJERNE METODE

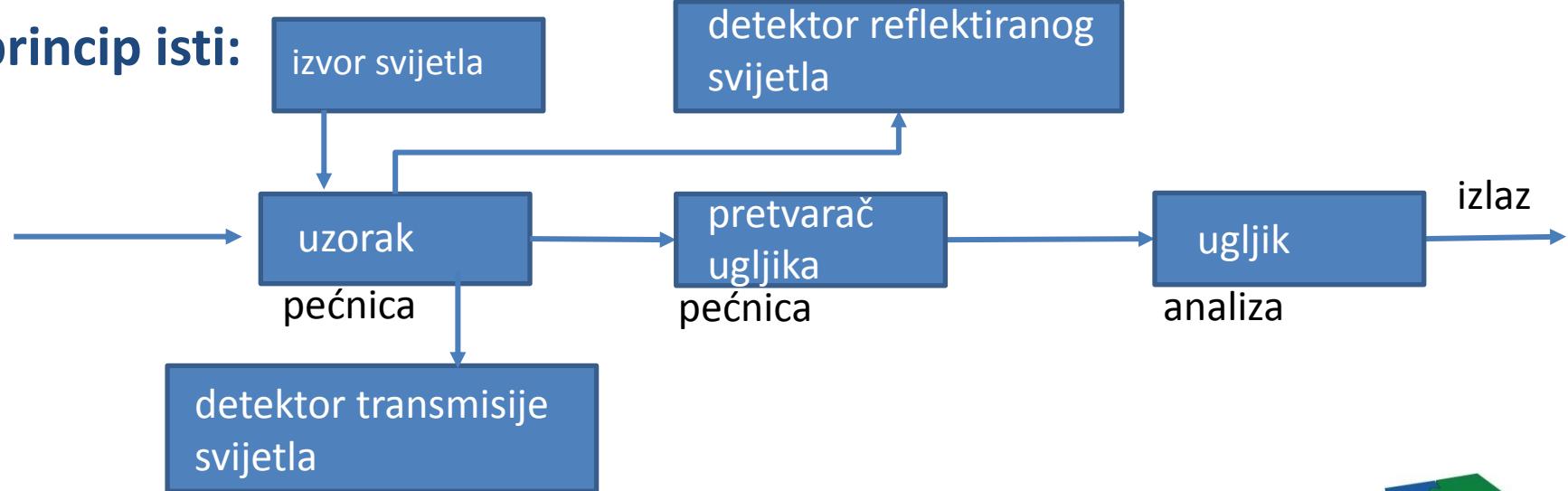
- **CEN/TR 16243:2011**
- 4 različita termička protokola: - NIOSH-like (QUARTZ)

- NIOSH 5040

- IMPROVE

- EUSAAR\_2

- **princip isti:**





## 2.5 EC i OC – MJERNE METODE

- **CEN/TR 16243:2011**
- **4 različita termička protokola:**

TEMP. PROTOKOL	NIOSH-like (QUARTZ)	NIOSH 5040	IMPROVE	EUSAAR_2
TEMP. KORAK	T u °C i trajanje u s	T u °C i trajanje u s	T u °C i trajanje u s	T u °C i trajanje u s
He 1	310, 60-80	250, 60	120, 150-580	200, 120
He 2	475, 60	500, 60	250, 150-580	300, 150
He 3	615, 60	650, 60	450, 150-580	450, 180
He 4	870, 90	850, 90	550, 150-580	650, 180
He	bez grijanja, 50			bez grijanja, 30
He/O <sub>2</sub> 1	550, 45-60	650, 30	550, 150-580	500, 120
He/O <sub>2</sub> 2	625-650, 45-60	750, 30	700, 150-580	550, 120
He/O <sub>2</sub> 3	700, 45-60	850, 30	800, 150-580	700, 70
He/O <sub>2</sub> 4	770-775, 45-60	940, 120		850, 80
He/O <sub>2</sub> 5	870-890, 110-165			

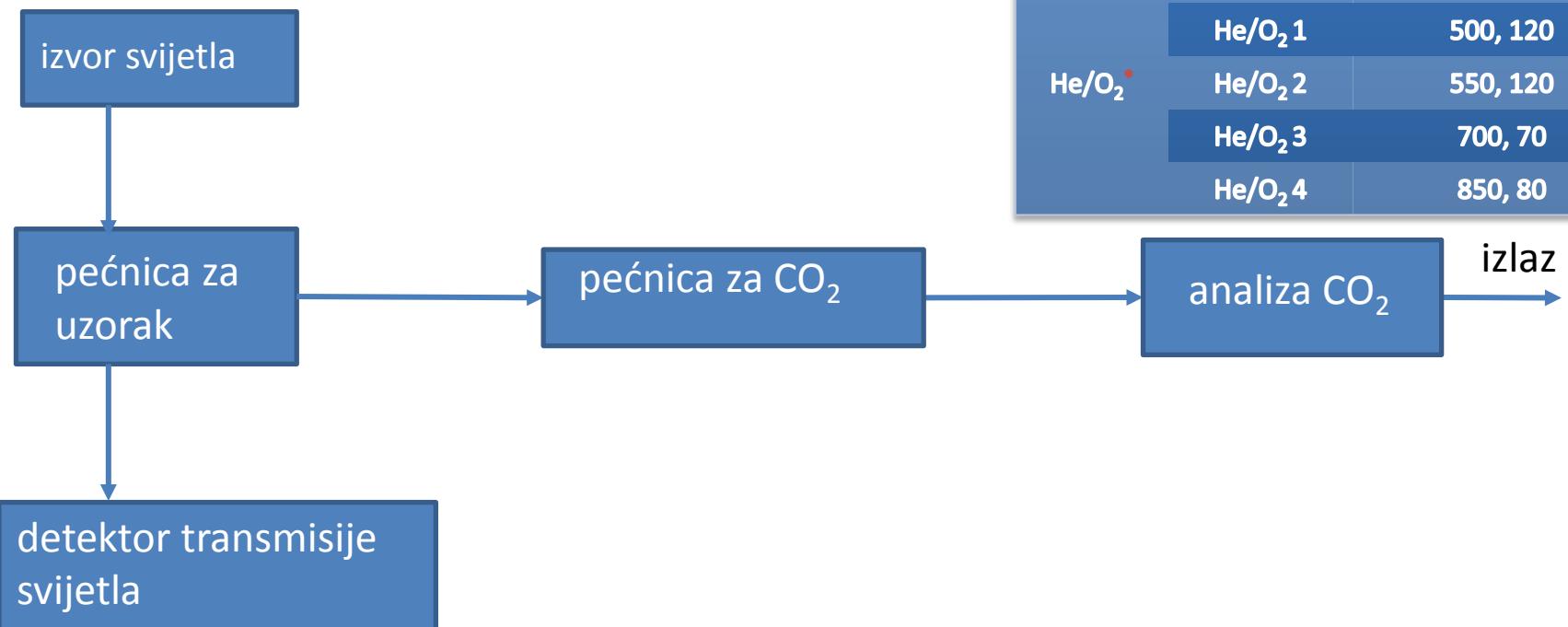


## 2.5 EC i OC – MJERNE METODE

- **HRN EN 16909:2017**
- opisuje analitičke procese za određivanje EC i OC na filtrima od kvarcnih vlakana, pri čemu rezultat je dan u  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  i preračunava se po normi u  $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- prikladna za:
  - urbane pozadinske mjerne postaje
  - ruralne pozadinske mjerne postaje
- vrijeme sakupljanje uzorka je 24 h
- sukladno **HR EN 12341:2014** za **PM<sub>2,5</sub>**
- može se koristiti i za manje frakcije od **PM<sub>2,5</sub>**

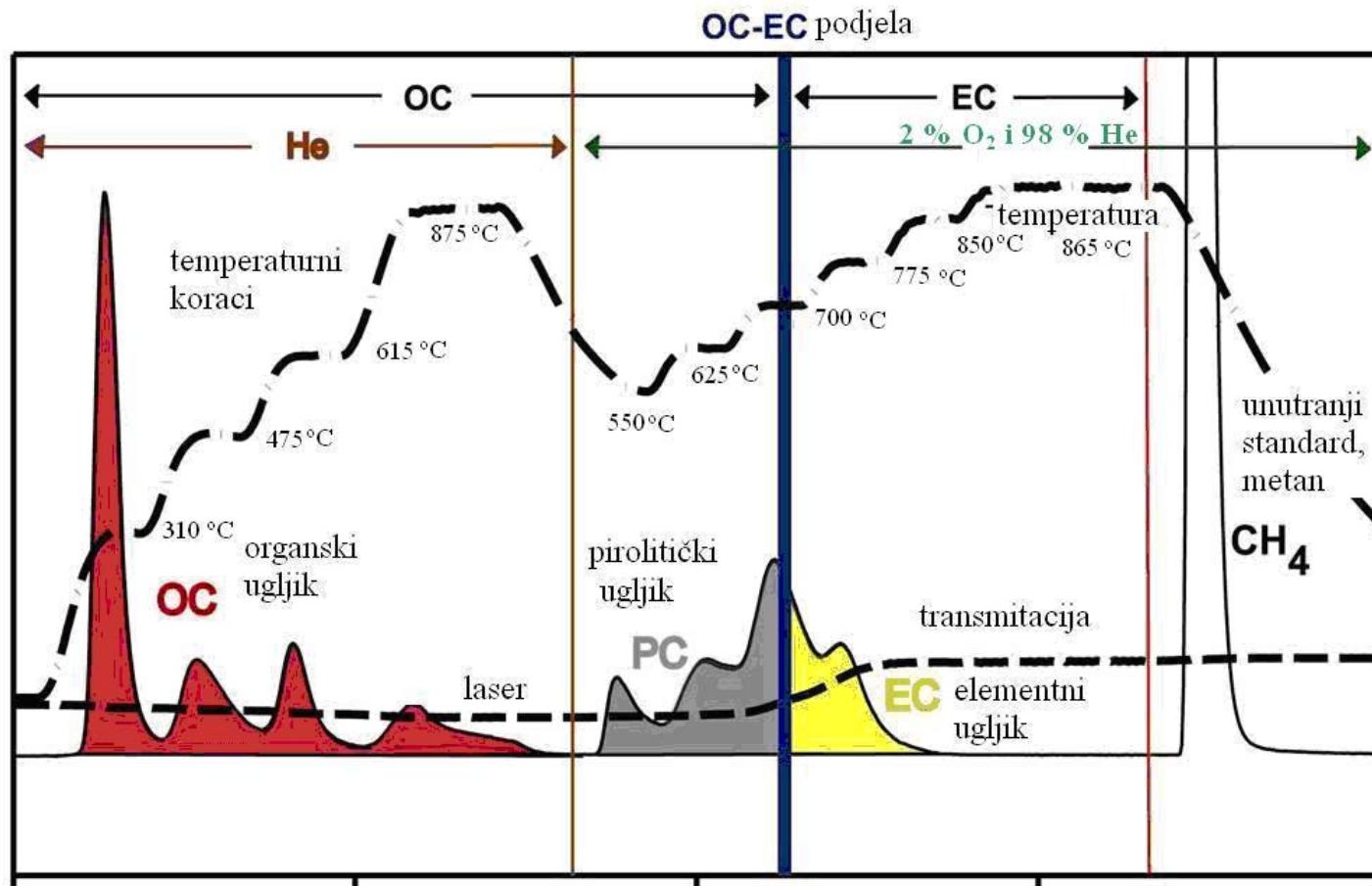
## 2.5 EC i OC – MJERNE METODE

- **HRN EN 16909:2017**
- **1 termički protokol: - EUSAAR\_2**
- **princip isti:**





## 2.5 EC i OC – MJERNE METODE

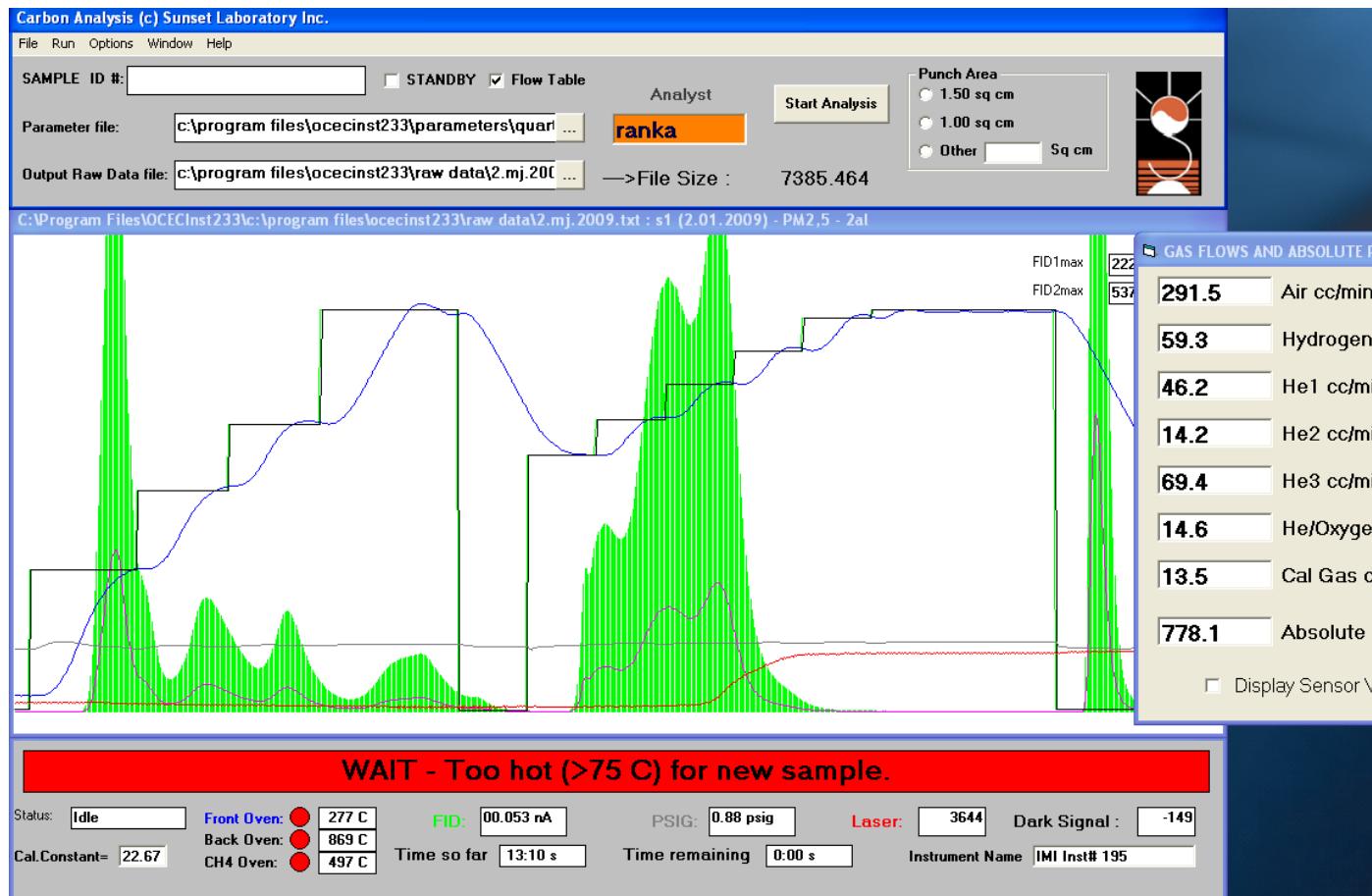


Godec, R. Vremenska i prostorna razdioba ugljika u lebdećim česticama u zraku / doktorska disertacija.

Teorijski termogram uzorka



## 2.5 EC i OC – MJERNE METODE



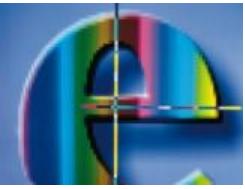
Godec, R. Vremenska i  
prostorna razdioba  
ugljika u lebdećim  
česticama u zraku /  
*doktorska disertacija.*

Originalni termogram uzorka lebdećih čestica za analizu EC i OC

# EC i OC – literatura



- Ranka Godec. Vremenska i prostorna razdioba ugljika u lebdećim česticama u zraku / doktorska disertacija. Zagreb: Prorodoslovno matematički, Kemijski odsjek, 14. 02. 2013., 205 str. Voditelj: Šega, Krešimir.
- Ranka Godec; Krešimir Šega; Ivan Bešlić; Silvije Davila. PROSTORNA RASPODJELA UGLJIKA U ZRAKU // Zbornik sažetaka Devetog hrvatskog znanstveno- stručnog skupa "Zaštita zraka '15" / Dr.sc. Jagoda Doko Jelinić i dr.sc. Silva Žužul (ur.). Zagreb : Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 2015, 2015. 118-119 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).



**EKONERG**  
EKONOMIČKA

Institut za energetiku i zaštitu okoliša



# POLICIKLICKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U LEBDEĆIM ČESTICAMA

Dr. sc. Krešimir Šega, dipl. ing. fiz.

Zagreb, 7.11.2017.

## 2.1 PAH – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE



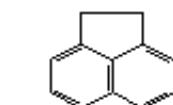
- **Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-spojevi) ubrajaju se u postojana organska onečišćenja koja imaju svojstva nakupljanja u živim organizmima, sklonost prijenosu na velike udaljenosti i štetno djelovanje na okoliš i ljudsko zdravlje.**
- **Policiklički aromatski ugljikovodici ili PAH (Polycyclic aromatic hydrocarbons) skupina su spojeva s dva ili više benzenskih prstena, a njihov najpoznatiji opasni predstavnik je benzo(a)piren (BaP).**

## 2.1 PAH – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

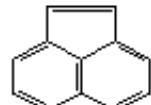


- Razlikuju se prema svojoj toksičnosti za čovjeka i okoliš, a veću toksičnost pokazuju oni s više benzenskih prstena u svojoj strukturi
- Faktor ekvivalentne toksičnosti (TEF) za svaki PAH se određuje kao relativna toksičnost prema benzo[a]pirenu, čiji je TEF jednak 1.

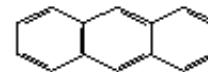
## 2.1 PAH – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE



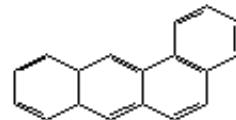
Acenaphthene



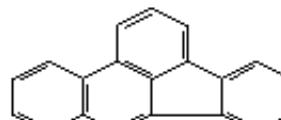
Acenaphthylene



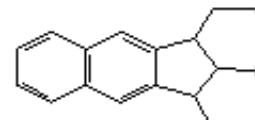
Anthracene



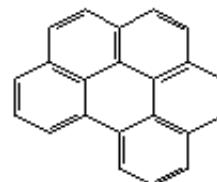
Benz[a]anthracene



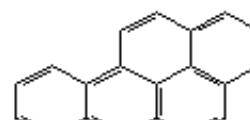
Benzo[b]fluoranthene



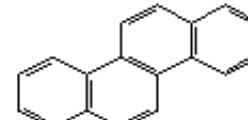
Benzo[k]fluoranthene



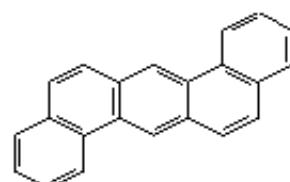
Benzo[g,h,j]perylene



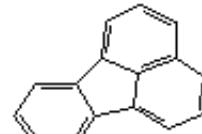
Benzo[a]pyrene



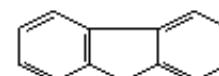
Chrysene



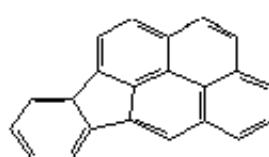
Dibenz[a]anthracene



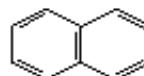
Fluoranthene



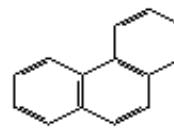
Fluorene



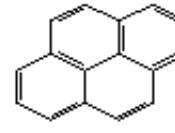
Indene[1,2,3 cd]pyrene



Napthalene



Phenanthrene



Pyrene

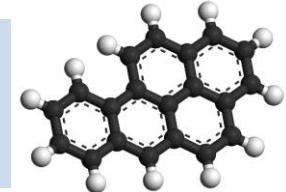
## 2.2 PAH – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



- **Izvori PAH:**
- **Prirodni:**
  - nastaju tijekom šumskih požara, vulkanskih erupcija,
- **Antropogeni:**
  - ispušni plinovi automobilskih motora,
  - nedovoljnim sagorijevanjem drveta,
  - prilikom spaljivanja otpada i raznih plastičnih masa u nedopuštenim i nekontroliranim uvjetima
  - kućna ložišta, duhanski dim...
  - te u industrijskim procesima → pri proizvodnja ugljena, sirove nafte, benzina i drugih goriva, prirodnog plina te proizvodnja teških i laktih metala (željeza, čelika, aluminija)
- **dospijevajući u okoliš, PAH-ovi mogu onečistiti vode, zrak i tlo**

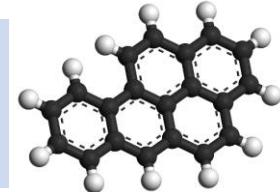


## 2.2 PAH– KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



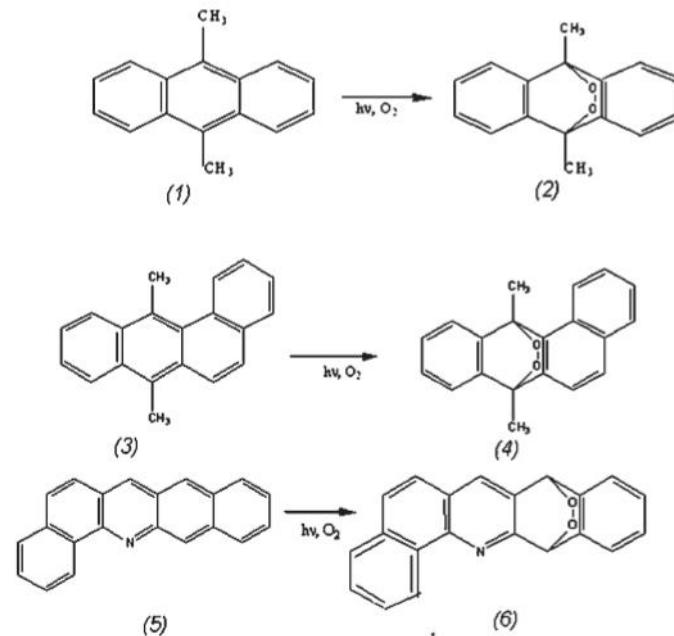
- reakcije PAH u zraku:
- osnovni mehanizmi razgradnje PAH u atmosferi jesu oksidacija i fotooksidacija
- dušikovi oksidi ili nitratna kiselina mogu reagirati s PAH te pri tome nastaju nitroderivati PAH

## 2.2 PAH – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



- **Reakcije fotooksidacije**
- u reakciji fotooksidacije PAH i aza-aromatskih ugljikovodika u otopini najčešće nastaju endoperoksidi

•

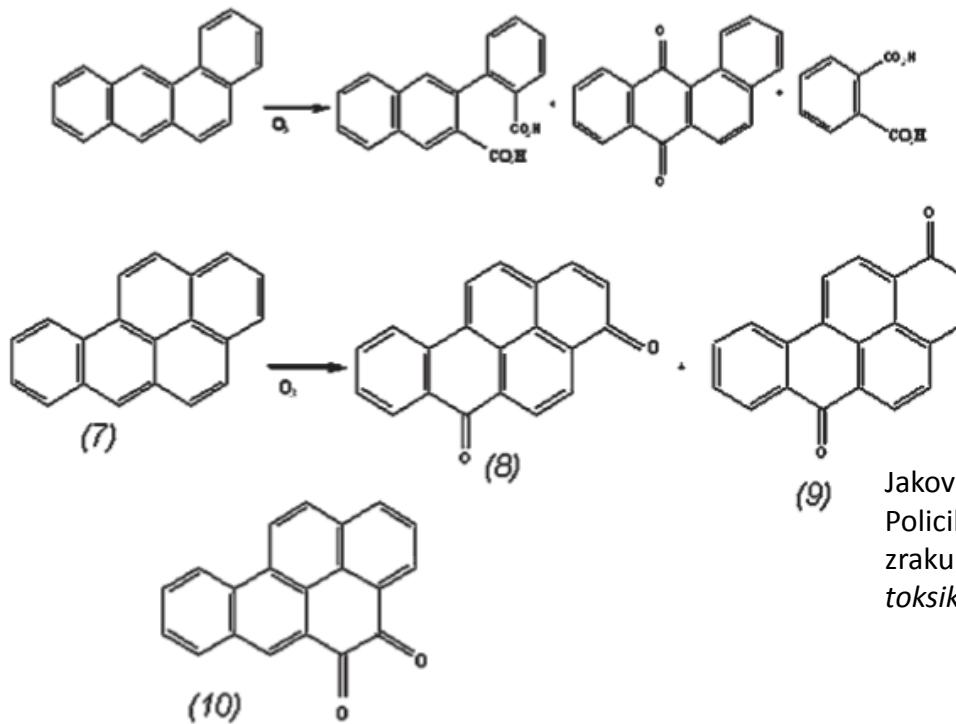


Jakovljević, I. i Žužul, S.  
Policiklički aromatski ugljikovodici u zraku. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju.* **62** (2011), 4; 357-370

## 2.2 PAH – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



- **Reakcije oksidacije**
- **PAH brzo reagiraju s ozonom iz atmosfere pri čemu dolazi do cijepanja dvostrukih veza**

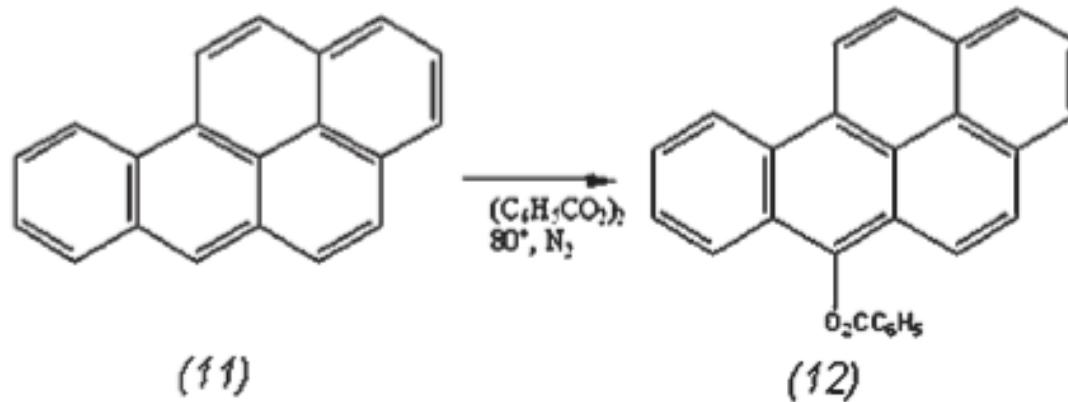


Jakovljević, I. i Žužul, S.  
Policiklički aromatski ugljikovodici u  
zraku. *Arhiv za higijenu rada i  
toksikologiju.* **62** (2011), 4; 357-370

## 2.2 PAH – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

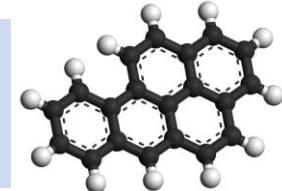


- **Reakcije peroksida i PAH**

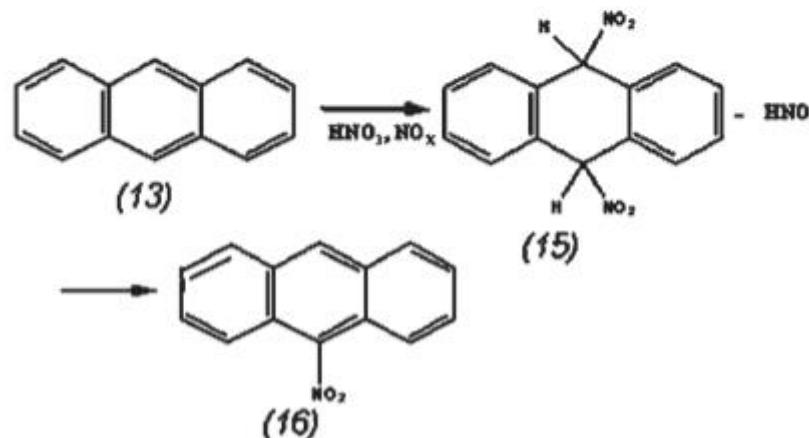
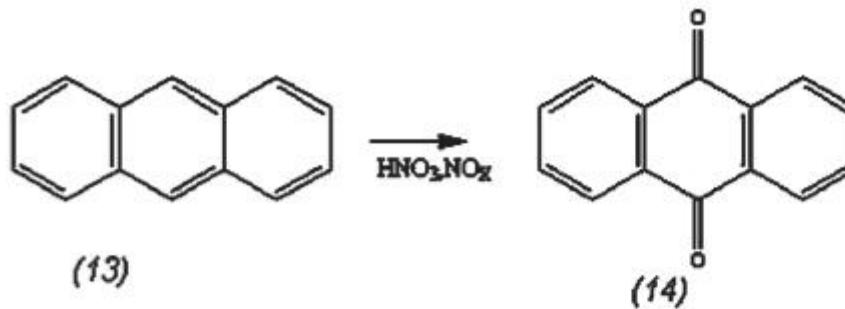


Jakovljević, I. i Žužul, S.  
Policiklički aromatski ugljikovodici u  
zraku. *Arhiv za higijenu rada i  
toksikologiju.* **62** (2011), 4; 357-370

## 2.2 PAH – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



- Reakcije nukleofilne supstitucije i oksidacije



Jakovljević, I. i Žužul, S.  
Policiklički aromatski ugljikovodici u  
zraku. *Arhiv za higijenu rada i  
toksikologiju.* **62** (2011), 4; 357-370

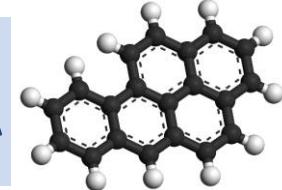


## 2.3 PAH – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Pregled razina BaP na nekim lokacijama u svijetu

Grad, država	Frakcija	Razdoblje mjerena	Srednja vrijednost BaP / ng m <sup>-3</sup>
Zagreb, Hrvatska	PM <sub>10</sub>	cijela godina 2004.	1,17
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
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
Los Angeles, SAD	PM <sub>10</sub>	3 do 4 tjedna	0,03
Rim, Italija	PM <sub>10</sub>	studenzi 2002 -travanj 2003	2,40
Zaragoza, Španjolska,	PM <sub>10</sub>	23. 5. - 3. 8. 2008. 31. 12. - 24. 3. 2009.	0,09 0,50
Rim, Italija,	PM <sub>10</sub>	ožujak 1997. - veljača 1998.	1,22
Atena, Grčka	PM <sub>2,5</sub>	10. - 27. 8. 2003. 8. - 28. 3. 2004.	0,10 2,05
São Paulo, Brazil	PM <sub>2,5</sub>	Zima 2002	0,52
Zagreb, Hrvatska	PM <sub>2,5</sub>	Siječanj	3,18
Monzón, Španjolska,	PM <sub>10</sub>	23. 5. - 3. 8. 2008. 31. 12. - 24. 3. 2009.	0,05 0,22
Monagrega, Španjolska,	PM <sub>10</sub>	23. 5. - 3. 8. 2008. 31. 12. - 24. 3. 2009.	0,02 0,02
Torrelisa, Španjolska,	PM <sub>10</sub>	23. 5. - 3. 8. 2008. 31. 12. - 24. 3. 2009.	0,01 0,02

Šišović, A.  
Policiklički aromatski ugljikovodici  
u zraku u nas. *Arhiv za higijenu  
rada i toksikologiju*. **51** (2000.),  
Supplement 1-139; 89-101



## 2.3 PAH– PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Pregled razina BaP na nekim lokacijama u Hrvatskoj

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

Šišović, A.

Policiklički aromatski ugljikovodici u zraku u nas. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju.* **51** (2000.), Supplement 1-139; 89-101



## 2.3 PAH – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Tjedne koncentracije lebdećih čestica (LČ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i PAH ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) 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
$\bar{X}_{\min}$	56	0	1,28	0,40	0,77	0,14	0,97	0,28
$\bar{X}_{\max}$	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
$\bar{X}_{\min}$	64	2,34	0,00	1,22	1,99	0,35	2,20	0,23
$\bar{X}_{\max}$	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
$\bar{X}_{\min}$	n.d.	n.d.	1,39	0,59	1,38	0,14	0,75	0,33
$\bar{X}_{\max}$	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

Šišović, A.  
Policiklički aromatski  
ugljikovodici u zraku u nas.  
*Arhiv za higijenu rada i  
toksikologiju.* **51** (2000.) ,  
Supplement 1-139; 89-101



## 2.3 PAH – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Koncentracije lebdećih čestica (LČ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i PAH ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) 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

Šišović, A.  
Policiklički aromatski ugljikovodici  
u zraku u nas. *Arhiv za higijenu  
rada i toksikologiju.* 51 (2000.) ,  
Supplement 1-139; 89-101



## 2.3 PAH – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Koncentracije lebdećih čestica (LČ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i PAH ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) 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

Šišović, A.  
Policiklički aromatski ugljikovodici  
u zraku u nas. *Arhiv za higijenu  
rada i toksikologiju.* **51** (2000.),  
Supplement 1-139; 89-101



## 2.3 PAH – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Sezonska raspodjela masenih koncentracija PAH na ruralnim mјernim postajama

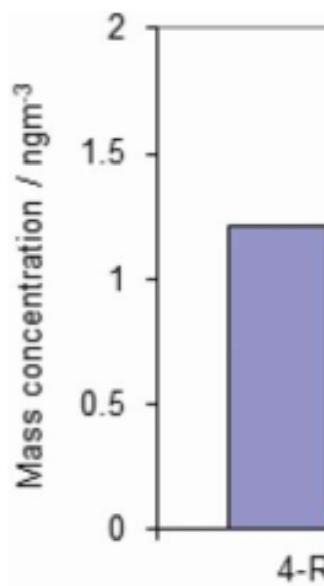


Figure 1. Sum concentrations of total PAHs.

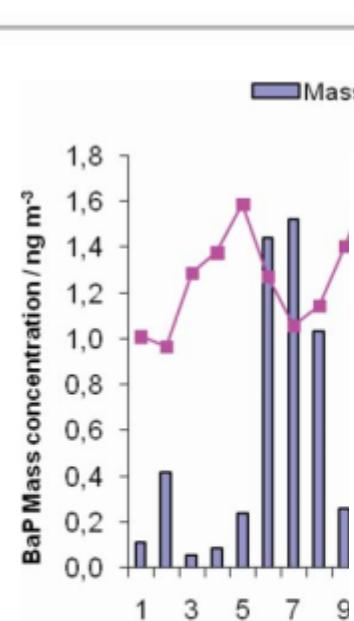


Figure 2. Daily mass concentrations of BaP and air temperatures measured during the cold period.

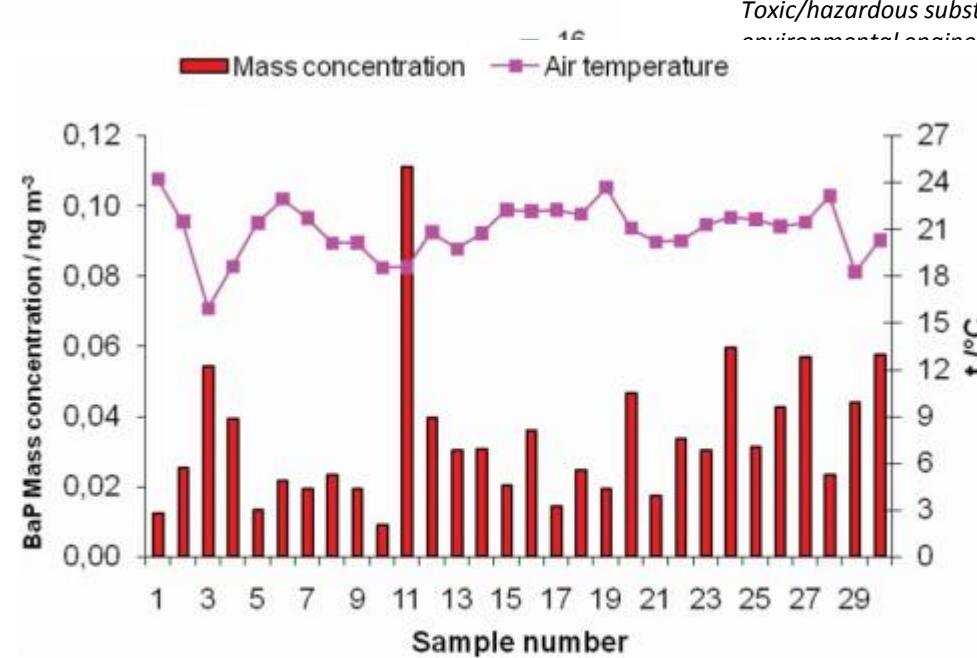


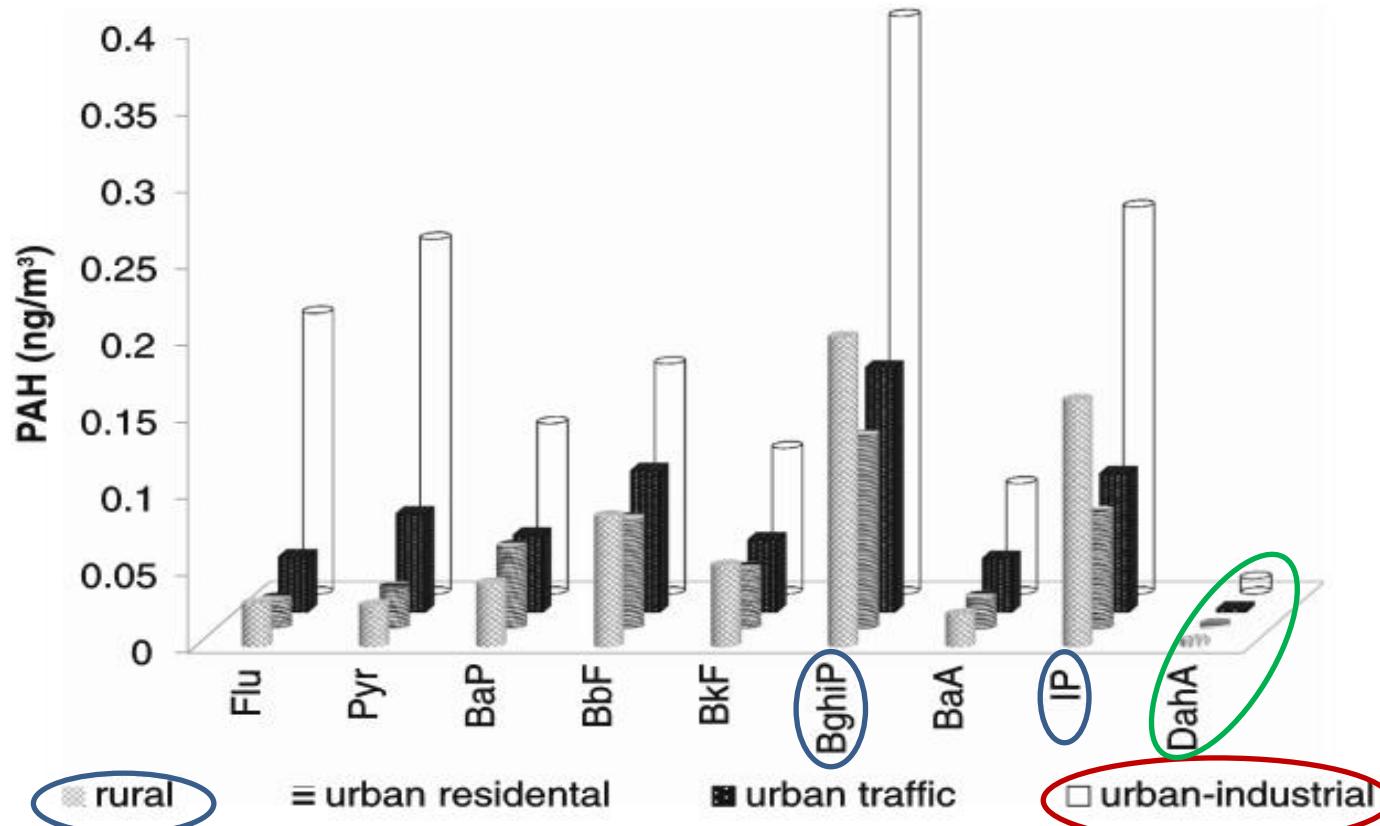
Figure 3. Daily mass concentrations of BaP and air temperatures measured during the warm period.

Jakovljević, I. et al.  
Concentrations of PAHs and other gaseous pollutants in the atmosphere of a rural area.  
*Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* 51



## 2.3 PAH – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

- Prostorna raspodjela masenih koncentracija PAH u lebdećim česticama u zraku



Jakovljević, I. et al. Carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons bounded on particle fraction. *Environmental science and pollution research international.* **22** (2015), 20; 15931-15940

## 2.4 PAH – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKT



Granična vrijednost (GV) s vremenom usrednjavanja od jedne kalendarske godine za BaP u PM<sub>10</sub> je 1 ng/m<sup>3</sup>



## 2.4 PAH – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

- Međunarodna agencija za istraživanje raka (engl. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) uvrstila je slijedeće PAH-ove u različite grupe:
  - ➔ benzo(a)piren - skupina **1** – kancerogeni spojevi za ljude
  - ➔ dibenzo[a,h]antracen – skupina **2A** – vjerojatno kancerogeni spojevi za ljude
  - ➔ benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten i indeno[1,2,3-cd]piren - skupina **2B** - potencijalno kancerogeni spojevi za ljude
  - ➔ benzo(ghi)perilen – skupina **3** – nisu klasificirani po svojoj kancerogenosti za ljude
- za neke je PAH-ove, kao što su BaP, BaA i Cry pokazano da mogu uzrokovati rak pluća, jednjaka, želuca, debelog crijeva, mjehura, kože i prostate i kod životinja i kod ljudi.
- istraživanjima na ljudima i laboratorijskim životinjama nađeno je da PAH-ovi imaju reproduktivnu, razvojnu, hemato-, kardio-, neuro- i imuno-toksičnost

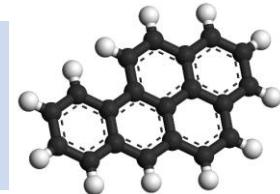
## 2.5 PAH – MJERNE METODE



BaP → HRN EN 15549

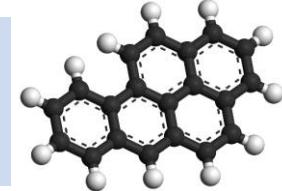
BaA, BbF, BjF, BkF,  
D[a,h]A, Ind, BghiP →  
**HRS CEN/TS 16645**

## 2.5 PAH – MJERNE METODE



- BaP → HRN EN 15549
- opisuje analitičke procese za određivanje BaP u zraku (**PM<sub>10</sub>**)
- vrijeme sakupljanje uzorka je 24 h
- sukladno HR EN 12341: (1998) 2014 za **PM<sub>10</sub>**
- ekstrakcija uzorka i analiza na:
  - tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom (FLD)
  - plinska kromatografija (GC) povezana sa spektrometrom masa (MS)
- Za koncentracijski raspon BaP: 0,04 ng/m<sup>3</sup> do 20 ng/m<sup>3</sup>

## 2.5 PAH – MJERNE METODE



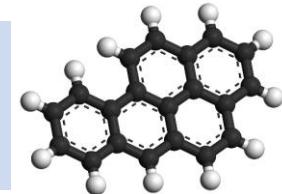
- BaA, BbF, BjF, BkF, D[a,h]A, Ind, BghiP → HRS CEN/TS 16645
- opisuje analitičke procese za određivanje PAH-ova vezane za čestice u zraku (**PM<sub>10</sub>**): BaA, BbF, BjF, BkF, D[a,h]A, Ind, BghiP
- vrijeme sakupljanje uzorka je 24 h
- sukladno HR EN 12341: (1998) 2014 za **PM<sub>10</sub>**
- ekstrakcija uzorka i analiza na:
  - tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom (FLD)
  - plinska kromatografija (GC) povezana sa spektrometrom masa (MS)
- Za koncentacijski raspon BaA, BbF, BjF, BkF, Ind, BghiP : 0,04 ng/m<sup>3</sup> do 20 ng/m<sup>3</sup>
- Za koncentacijski raspon D[a,h]A: 0,02 ng/m<sup>3</sup> do 2 ng/m<sup>3</sup>

## 2.5 PAH – MJERNE METODE



- **tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom (FLD)**
- **tekućinski kromatograf opremljen sustavom ubrizgavanja, s kolonom obrnute faze pogodnom za analizu PAH-ova, pećnicu s regulacijom temperature, pumpni sustav i fluorescentni detektor**
- nakon ekstrakcije, organski ekstrakt koji sadrži BaP se filtrira, a ako je potrebno i pročišćava kroz kromatografsku kolonu
- zatim se reducira volumen u kojem je otopljen
- te se nanovo otapa u acetonitrilu
- alikvot te otopine se injektira u HPLC/FLD
- BaP se identificira po njegovom retencijskom vremenu
- površina pika i/ili visina pika se koriste kao mjera koncentracije BaP

## 2.5 PAH – MJERNE METODE



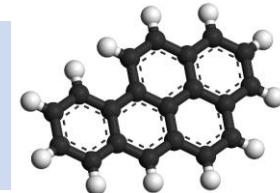
- **tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom (FLD)**
- **masa BaP se izračunava prema:**

$$m_E = \frac{A_E - b}{a} \times V_E$$

- **Masena koncentracija BaP u zraku:**

$$C = \frac{m_F}{V}$$

## 2.5 PAH – MJERNE METODE



- plinska kromatografija (GC) povezana sa spektrometrom masa (MS)
- plinski kromatograf s ne/podijeljenim sustavom za ubrizgavanje ili injektorom na samoj koloni, kapilarna kolona prikladna za analizu PAH-ova i detektor selektivne mase
- nakon ekstrakcije, organski ekstrakt koji sadrži BaP se pročišćava kroz kromatografsku kolonu ako je potrebno
- zatim se ekstrakt ukoncentrirava (reducira se volumen u kojem je otopljen)
- alikvot te otopine se injektira u GC/MS
- nakon separacije/odjeljivanja na kapilarnoj koloni, BaP se detektira na MS detektoru
- BaP se identificira po retencijskom vremenu i po vrijednosti  $m/z$  omjera specifičnih iona
- površina pika i/ili visina pika se koriste kao mjera koncentracije

## 2.5 PAH – MJERNE METODE



- **plinska kromatografija (GC) povezana sa spektrometrom masa (MS)**
- Prvo se računa faktor odgovora za BaP:

$$f = \frac{A_{IS} \times m_C}{A_c \times m_{IS}}$$

- masa BaP se izračunava prema:

$$m_E = \frac{f \times A_E \times m_{ISE}}{A_{ISE}}$$

- korigirana masa BaP s obzirom na povrat:

$$m_F = \frac{m_{SSF} \times m_E}{m_{SSE}}$$

- masena koncentracija BaP u zraku:

$$C = \frac{m_F}{V}$$

# PAH – literatura



- Šišović, Anica. Polyciklički aromatski ugljikovodici u zraku u nas. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju.* **51** (2000.), Supplement 1-139; 89-101
- Jakovljević, Ivana; Žužul, Silva. Polyciklički aromatski ugljikovodici u zraku. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju.* **62** (2011), 4; 357-370
- Jakovljević, Ivana; Pehnec, Gordana; Vadjić, Vladimira; Šišović, Anica; Davila, Silvije; Bešlić, Ivan. Carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons bounded on particle fraction. *Environmental science and pollution research international.* **22** (2015), 20; 15931-15940
- Jakovljević, Ivana; Pehnec, Gordana; Šišović, Anica; Vadjić, Vladimira; Davila, Silvije; Godec, Ranka. Concentrations of PAHs and other gaseous pollutants in the atmosphere of a rural area. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering.* **51** (2016); 707-713



**EKONERG**  
ЕКОНЕРГ

Institut za energetiku i zaštitu okoliša



# HVALA NA PAŽNJI