

Organska onečišćenja unutarnjeg zraka

Labrović, Mirna

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:777108>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-05**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mirna Labrović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Mirna Labrović

Predala je izrađen diplomski rad dana: 25. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Filip Car, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Ivana Jakovljević, znan. sur., Institut za
medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu
diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 30. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mirna Labrović

ORGANSKA ONEČIŠĆENJA UNUTARNJEG ZRAKA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Komentor rada: dr. sc. Ivana Jakovljević, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije

dr. sc. Filip Car, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Ivana Jakovljević, znan. sur., Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada,
Zagreb

Zagreb, rujan 2024.

ZAHVALE

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Vesni Tomašić na prihvaćenom mentorstvu, stručnom vodstvu i pomoći prilikom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se dr. sc. Ivani Jakovljević, znanstvenoj suradnici s IMI-ja na susretljivosti, ugodnoj atmosferi i pomoći oko izrade eksperimentalnog dijela rada.

Veliko hvala obitelji, prijateljima i kolegama na podršci tijekom cijelog studija.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za higijenu okoliša Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu pod mentorstvom dr. sc. Ivane Jakovljević, dipl. kem. ing., znan. sur. i neposrednim voditeljstvom Tajane Horvat, mag. ing. cheming.

Diplomski rad izrađen je u okviru znanstvenoistraživačkog projekta EDIAQI - Evidence Driven Indoor Air Quality Improvement (European Union's Horizon Europe research and innovation program, Grant agreement No. 101057497), a dio eksperimentalnog istraživanja sufinanciran je iz sredstava Europske unije – NextGenerationEU (Programski ugovor od 8. prosinca 2023. KLASA: 643-02/23-01/00016, URBROJ: 533-03-23-0006) – EnvironPollutHealth. Oprema korištena za izradu diplomskog rada nabavljena je u sklopu projekta KK.01.1.1.02.0007 "Istraživačko-edukacijski centar za zdravstvenu i medicinsku ekologiju i zaštitu od zračenja - rekonstrukcija i dogradnja Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada".

SAŽETAK

Organska onečišćenja unutarnjeg zraka

U ovom radu naglasak je bio na analizi onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima. Onečišćujuće tvari u zatvorenim prostorima mogu potjecati od uobičajenih predmeta koji se nalaze u kućanstvima, kao što su namještaj, tepih, sredstva za čišćenje, uređaji za kuhanje i drugi. Onečišćenje unutrašnjeg zraka može biti puno izraženije od onečišćenja vanjskog zraka. Dozvoljene koncentracije onečišćujućih tvari vanjskog zraka propisane su zakonima i direktivama, međutim kvaliteta unutrašnjeg zraka nije regulirana.

U ovom radu određene su koncentracije PM₁ frakcije lebdećih čestica (čestice aerodinamičkog promjera 1 μm ili manje) te sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) u PM₁ frakciji. Uzorkovanje je provedeno u kućanstvima na području Zagreba i okolice. Za čestice PM₁ Direktivom o kvaliteti zraka i čistom zraku za Europu (EU, 2008) nisu propisane granične vrijednosti, iako mogu biti opasnije po ljudsko zdravlje od čestica PM_{2,5} i PM₁₀ jer se mogu lakše distribuirati po tijelu zbog svojih dimenzija.

Najviša masena koncentracija PM₁ frakcija čestica, kao i najviša masena koncentracija svih PAH-ova izmjerena je u uzorku uzorkovanom u kućanstvu na području naselja Trstenik. Osim Trstenika povećana koncentracija PM₁ i PAH-ova izmjerena je u kućanstvu u Sigetu i Jarunu. Uočene su značajne prostorne razlike što ukazuje na nužnost daljnjih istraživanja koje će uzeti u obzir brojne čimbenike kao što su kvaliteta vanjskog zraka, fizičke karakteristike kućanstva i same navike ukućana.

Dominantni PAH-ovi na gotovo svim mjernim mjestima su benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[a]piren (BaP), benzo[ghi]perilen (BghiP) i indeno[1,2,3-cd]piren (IP).

Na temelju specifičnih omjera pojedinačnih PAH-ova izvedeni su zaključci o potencijalnim izvorima onečišćenja (fosilna goriva, sagorijevanje ugljena). Utvrđen je veći doprinos PAH-ova s većim brojem prstenova u odnosu PAH-ove s 2 ili 3 prstena. Izračunati mutageni ekvivalent za detektirane PAH-ove u uzorcima iznosio je 0,439 ng/m³, dok je karcinogeni ekvivalent iznosio 0,313 ng/m³. Dobiveni rezultati potvrdili su prikladnost BaP-a kao markera mutagenog i kancerogenog potencijala različitih PAH-ova u zraku. Razine za dobivene ekvivalente su bile niske, stoga nisu ukazivale na lošu kvalitetu unutarnjeg zraka s obzirom na PAH-ove.

KLJUČNE RIJEČI: lebdeće čestice, unutrašnje onečišćenje, organska onečišćenja, PM₁

SUMMARY

Organic pollutants in indoor air

The focus of this work was on the analysis of indoor air pollution. Indoor pollutants can come from typical household items such as furniture, carpets, cleaning products, cooking appliances and much more. Indoor air pollution can be much worse than outdoor air. While the concentrations of pollutants in outdoor air are regulated by laws and directives, there are no regulations for indoor air quality.

The concentrations of the PM₁ fraction (particles with an aerodynamic diameter of 1 µm or less) of particulate matter and the composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the PM₁ fraction were determined, and sampling was carried out in households in the Zagreb area and its surroundings. The Air Quality and Cleaner Air for Europe Directive (EU, 2008) does not set limit values for PM₁, although they can be more dangerous to human health than PM_{2.5} and PM₁₀ particles because their size makes them easier to disperse in the body.

The highest mass concentration of PM₁ particle fractions and the highest mass concentration of all PAHs were measured in the sample taken from a household in the Trstenik. In addition to Trstenik, elevated concentrations of PM₁ and PAHs were also measured in households in Siget and Jarun.

Significant spatial differences were observed, which indicates the necessity of further research that will take into account numerous factors such as the quality of the outdoor air, the physical characteristics of the household and the habits of the householders themselves.

The dominant PAHs at almost all measurement sites are benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[a]pyrene (BaP), benzo[ghi]perylene (BghiP), and indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP).

Based on the specific ratios of the individual PAHs, conclusions were drawn about possible sources of pollution (fossil fuels, coal combustion). A greater contribution was found from PAHs with a larger number of rings than from PAHs with 2 or 3 rings. The calculated mutagenic equivalent for the PAHs detected in the samples was 0.439 ng/m³, while the carcinogenic equivalent was 0.313 ng/m³. The results obtained confirm the suitability of BaP as a marker for the mutagenic and carcinogenic potential of various PAHs in the air. The values determined for the equivalents were low and therefore not indicative of poor indoor air quality in view of PAHs.

KEYWORDS: particulate matter, indoor pollution, organic pollution, PM₁

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 3 |
| 2.1. Lebdeće čestice..... | 3 |
| 2.1.1. Podrijetlo lebdećih čestica u unutarnjem zraku | 6 |
| 2.1.2. Ostale onečišćujuće tvari u zraku | 9 |
| 2.2. Organska onečišćenja unutarnjeg zraka | 12 |
| 2.2.1. Policiklički aromatski ugljikovodici – definicije i izvori emisija..... | 15 |
| 2.2.2. Policiklički aromatski ugljikovodici u zatvorenim prostorima..... | 17 |
| 2.3. Zakonski propisi | 22 |
| 2.4. Utjecaj lebdećih čestica na zdravlje ljudi | 28 |
| 2.4.1. Utjecaj najvažnijih onečišćenja na zdravlje ljudi..... | 28 |
| 2.4.2. Fizikalne i kemijske značajke lebdećih čestica odgovornih za neželjene zdravstvene učinke..... | 32 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 33 |
| 3.1. Cilj istraživanja..... | 33 |
| 3.2. Uzorkovanje PM ₁ frakcije lebdećih čestica | 33 |
| 3.3. Određivanja policikličkih aromatskih ugljikovodika u PM ₁ frakciji lebdećih čestica u zraku | 34 |
| 3.3.1. Priprava uzoraka za analizu | 34 |
| 3.3.2. Analiza policikličkih aromatskih ugljikovodika | 36 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 38 |
| 4.1. Razine PM ₁ frakcije lebdećih čestica i PAH-ova u PM ₁ frakciji lebdećih čestica | 38 |
| 4.2. Procjena izvora onečišćenja unutarnjeg zraka | 44 |
| 4.3. Karcinogena i mutagena aktivnost | 47 |
| 5. ZAKLJUČAK I PREPORUKE ZA BUDUĆA ISTRAŽIVANJA | 50 |
| 6. POPIS KRATICA I SIMBOLA | 52 |
| 7. LITERATURA | 54 |

1. UVOD

Onečišćenje atmosfere predstavlja globalni problem koji je usko povezan s načinom na koji ljudi zadovoljavaju svoje potrebe i obavljaju svakodnevne aktivnosti. Industrijska proizvodnja, proizvodnja energije i transport, koji su ključni za moderni život, emitiraju u atmosferu onečišćenja koja značajno pogoršavaju kvalitetu zraka. Osim vanjske atmosfere od posebne je važnosti kvaliteta unutarnjeg zraka. Kvaliteta unutarnjeg zraka postaje ključan čimbenik za očuvanje zdravlja s obzirom na to da većina ljudi provodi više od polovice svog vremena u zatvorenim prostorima, poput domova, ureda i škola. Iako je udio vremena provedenog u zatvorenim prostorima manji u ruralnim nego u urbanim područjima, individualna izloženost može biti visoka zbog visokih koncentracija onečišćujućih tvari u unutarnjem zraku. Stoga izloženost u zatvorenom prostoru, uključujući onu u radnom okruženju, dominira u ukupnoj izloženosti različitim onečišćujućim tvarima [1]. Unutarnji zrak može biti kontaminiran različitim vrstama onečišćujućih tvari koji potječu iz različitih izvora. Ove tvari mogu biti emitirane iz građevinskih materijala, namještaja, sredstava za čišćenje, duhanskog dima, goriva za grijanje te aktivnosti poput kuhanja i korištenja kozmetike [2].

Lebdeće čestice su od posebnog interesa jer imaju važnu ulogu u onečišćenju zraka i negativno utječu na ljudsko zdravlje. Lebdeće čestice definiraju se kao smjesa iznimno malih krutih čestica i kapljica sastavljenih od ugljične frakcije i anorganskih sastojaka [1]. Zbog svoje veličine mogu lako prodrijeti u dišni sustav i taložiti se u dubokim regijama pluća, što rezultira akutnim ili dugotrajnim kardiovaskularnim i respiratornim bolestima te poremećenim djelovanjem imunološkog sustava. Ovisno o aerodinamičkom promjeru najčešće se dijele u tri skupine: PM_{10} , $PM_{2,5}$ i $PM_{0,1}$ (čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10, 2,5 odnosno 0,1 μm). Ovisno o meteorološkim uvjetima mogu se prenositi na velike udaljenosti jer se postupno talože i uklanjaju iz atmosfere [3]. Lebdeće čestice mogu na sebe adsorbirati razne štetne tvari, uključujući organska onečišćenja, sulfate, nitate, metale i dr. spojeve.

Organska onečišćenja unutarnjeg zraka uključuju širok spektar kemijskih spojeva, kao što su hlapljivi organski spojevi, policiklički aromatski ugljikovodici i druge opasne tvari koje potječu iz brojnih izvora [3].

U teorijskom dijelu ovoga rada opisane su lebdeće čestice, njihov kemijski sastav, izvor njihovog nastajanja u unutarnjem zraku te njihov utjecaj na zdravlje ljudi. Nadalje, dan je pregled najznačajnijih organskih onečišćenja u zatvorenim prostorima, s posebnim naglaskom na policikličke aromatske ugljikovodike (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAHs).

U eksperimentalnom dijelu rada određena je masena koncentracija PM₁ frakcije lebdećih čestica te sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika u PM₁ frakciji lebdećih čestica. Uzorci PM₁ frakcije sakupljali su u unutarnjem zraku kućanstava na području grada Zagreba i okolice. Izračunati su dijagnostički omjeri policikličkih aromatskih ugljikovodika kako bi se dobio uvid u potencijalne izvore onečišćenja. Osim toga provedena je i procjena izloženosti policikličkim aromatskim ugljikovodicima pomoću mutagenih i karcinogenih ekvivalenata.

2. OPĆI DIO

2.1. Lebdeće čestice

Lebdeće čestice (engl. *Particulate Matter*, PM) su dvofazni sustavi sitnih krutih i/ili tekućih čestica raspršenih u zraku. Pojam *aerosol* obično se odnosi na smjesu raspršenih lebdećih čestica i zraka, za razliku od samih lebdećih čestica [4]. Često nisu ili su jedva vidljivi ljudskom oku, ali njihov utjecaj na klimu, vrijeme, zdravlje i ekologiju je značajan. Njihov kemijski sastav uglavnom nije homogen te često varira ovisno o meteorološkim parametrima, izvoru, starosti samih čestica i lokaciji. Lebdeće čestice pojavljuju se u različitim veličinama, oblicima, koncentracijama i sastavima. Izvori lebdećih čestica mogu biti prirodni ili antropogeni.

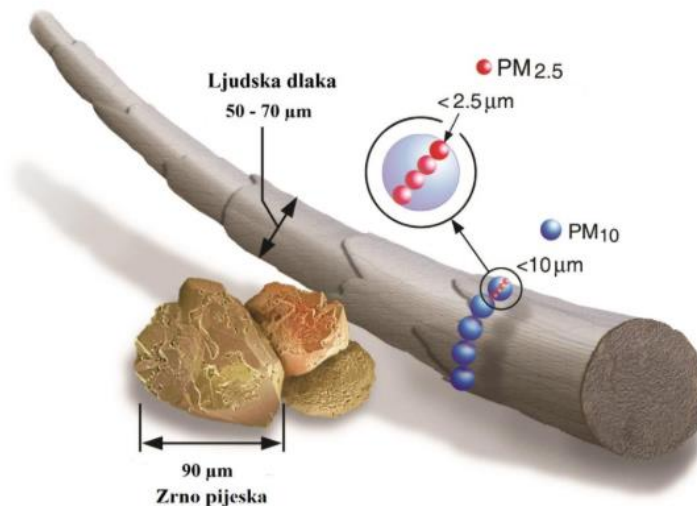
Lebdeće čestice mogu prodrijeti u atmosferu u obliku prašine, lebdećeg pepela, čađe (čestice bogate ugljikom koje nastaju pri nepotpunom izgaranju i talože se prije ispuštanja dimnih plinova u zrak), dima (plinovi izgaranja s čvrstim česticama), vodene prašine, magle, smoga (kombinacija dima i magle koja nastaje pod utjecajem ultraljubičastog zračenja u područjima visoke koncentracije onečišćenja zraka) te u drugim oblicima (silikati, minerali itd.) [5]. Lebdeće čestice smatraju se najopasnijim od svih onečišćenja okoliša. Mogu štetno djelovati na zdravlje ljudi, kao i na okoliš.

Prema aerodinamičkom promjeru čestice se mogu podijeliti u tri skupine: [6, 7]

- a) grube čestice dimenzija $< 10 \mu\text{m}$ "udišljive grube čestice", koje su prisutne u zraku nekoliko dana te se pod utjecajem vjetra mogu raspršivati i na veće udaljenosti,
- b) fine čestice dimenzija $< 2,5 \mu\text{m}$ (PM_{2,5}) i
- c) ultrafine čestice dimenzija $< 0,1 \mu\text{m}$ (PM_{0,1}).

Frakcija lebdećih čestica PM₁₀ naziva se torakalna ili inhalabilna frakcija te uključuje grubu i finu frakciju, a frakcija PM_{2,5} naziva se respirabilna frakcija. Veličina čestica određuje njihovu depoziciju u respiratornom traktu ljudi. Grube lebdeće čestice talože se uglavnom u gornjem dijelu dišnog trakta, dok se fine i ultrafine čestice talože u plućnim alveolama te se putem cirkulacijskog sustava mogu distribuirati po cijelom tijelu. Lebdeće čestice mogu ostati raspršene u zraku u vremenskom razdoblju od nekoliko sati, pa do nekoliko tjedana i mjeseci.


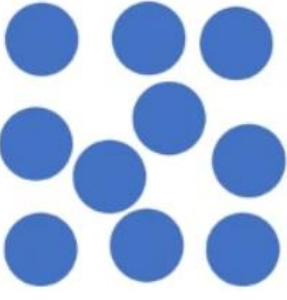

Općenita podjela lebdećih čestica na temelju promjera prikazana je na slici 1, gdje se može vidjeti usporedba karakterističnih dimenzija zrna pijeska, ljudske vlasi i čestica PM_{2,5} i PM₁₀. Prosječna ljudska vlas kose ima promjer oko $70 \mu\text{m}$ – što je 30 puta veće od najveće fine čestice.



Slika 1. Usporedba dimenzija zrna pijeska, ljudske vlasi te čestica PM_{2,5} i PM₁₀ (preuzeto i prilagođeno prema [8])

Zbog vrlo malih dimenzija ultrafine čestice mogu dospjeti do najudaljenijih područja pluća (alveole). Na taj način mogu se pomoću cirkulacijskog sustava raspodijeliti po cijelom tijelu. Ultrafine čestice opasnije su za ljudsko zdravlje u odnosu na lebdeće čestice većeg promjera zbog svoje veće specifične površine. Usporedba specifičnih površina lebdećih čestica različitih dimenzija dana je u tablici 1, uz pretpostavku da su čestice u svim kategorijama savršene kugle, da imaju istu gustoću i da su prisutne u jednakom masenom udjelu. Masa, broj čestica i površina grubih čestica proizvoljno su označeni sa 1. Ostali brojevi odnose se na sitnije čestice. Velika površina i sposobnost ulaska u ljudski organizam dvije su najvažnije neželjene značajke ultrafinih čestica koje ih čine toksičnijima od većih čestica. Velika površina i visoka površinska reaktivnost omogućuju ultrafinim česticama da adsorbiraju, za određenu masu čestica, veće količine opasnih metala i organskih spojeva koji mogu uvjetovati oksidativni stres [9]. Iz ovog se može zaključiti da veličina čestica značajno utječe na adsorpciju čestica u dišnom sustavu ljudi.

Tablica 1. Usporedba lebdećih čestica PM₁₀, PM_{2,5} i PM_{0,1} (preuzeto i prilagođeno prema [9])

| | 10 μm (grube) | 2,5 μm (fine) | 0,1 μm (ultrafine) |
|-------------------------|--|--|---|
| |  |  |  |
| Ukupna masa | 1 | 1 | 1 |
| Broj čestica | 1 | 64 | 1000000 |
| Površina po čestici | 1 | 0,0625 | 0,0001 |
| Ukupna površina po masi | 1 | 4 | 100 |
| | <ul style="list-style-type: none"> • Filtrira u proksimalnom dišnom putu • Može iritirati kožu, sluznicu | <ul style="list-style-type: none"> • Dospijeva u periferne dišne puteve • Ne može ući u sustavnu cirkulaciju | <ul style="list-style-type: none"> • Više adsorbiranog toksičnog materijala po površini • Može ući u sustavnu cirkulaciju |

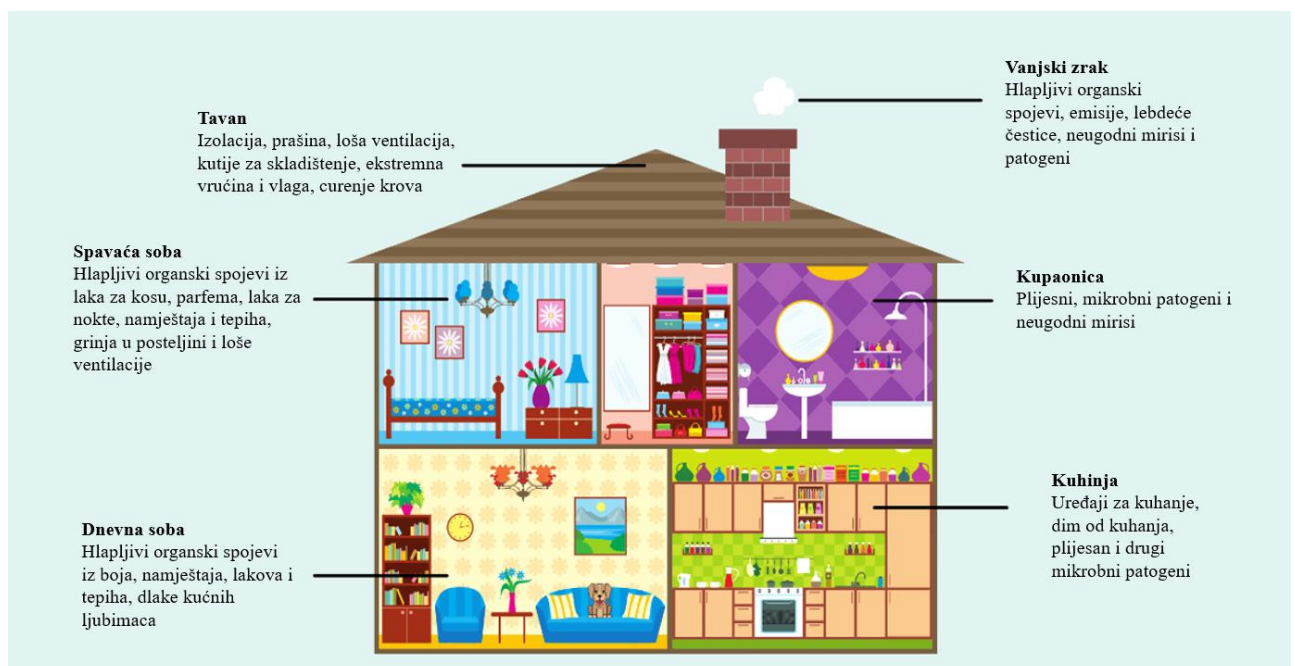
Još jedna podjela lebdećih čestica odnosi se na primarne i sekundarne čestice. Primarne su one čestice koje su iz nekog izvora emitirane izravno u atmosferu, a sekundarne čestice su čestice koje su nastale iz plinovitih prekursora. Prekursori su prethodno emitirani iz različitih izvora u atmosferu [10]. Najvažniji prekursori za formiranje sekundarnih lebdećih čestica su sumporov dioksid (SO₂), dušikovi oksidi (NO_x) i hlapivi organski spojevi (engl. *volatile organic compounds*, VOCs).

Kao što je već istaknuto, kemijski sastav lebdećih čestica ovisi o veličini i starosti čestica, području, vremenskim uvjetima te o izvoru njihovog nastanka. Nitrati, sulfati, voda, kloridi, ugljik su kemijske tvari koji čine sekundarne lebdeće čestice.

2.1.1. Podrijetlo lebdećih čestica u unutarnjem zraku

Općenito, lebdeće čestice nastaju procesima isparavanja, kondenzacije i izgaranja. Glavni i najveći izvori emisija lebdećih čestica su velika industrijska postrojenja i termoenergetski objekti u kojima se provode proizvodni procesi. Značajan doprinos nastajanju lebdećih čestica imaju i pokretni izvori onečišćenja, kao i promet [11].

Prema podacima američke gencije za zaštitu okoliša (engl. *Environmental Protection Agency*, EPA), postoji 13 uobičajenih onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima, koji se mogu podijeliti u četiri kategorije: biološke onečišćujuće tvari, sporedni produkti izgaranja, zaostala onečišćenja i hlapljivi organski spojevi (VOC). Hlapljivi organski spojevi uključuju razne kemijske spojeve koje se oslobađaju u zrak iz brojnih izvora unutar zatvorenih prostora, kao što su unutarnje izgaranje (poput duhanskog dima, grijanja ili kuhanja, te paljenja svijeća), iz uobičajenih kućanskih proizvoda poput boja, namještaja i građevinskih materijala, sredstava za čišćenje i dezinfekciju, osvježivala zraka te unutarnjih pesticida [12]. Na slikama 2 i 3 prikazani su najčešći izvori onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima.



Slika 2. Izvori onečišćenja zraka u kućanstvu (preuzeto i prilagođeno prema [13])

Na kvalitetu zraka u unutrašnjim prostorima utječe vanjsko onečišćenje. To se odnosi na tvari poput ispušnih plinova, dima, peludi i prašine, koje mogu ući u zatvoreni prostor kroz otvorene prozore ili vrata. Međutim, postoji i mnogo drugih izvora unutar kućanstava ili drugog zatvorenog prostora koji mogu pridonijeti lošoj kvaliteti zraka. Koncentracija plinovitih onečišćenja i čestica u zatvorenim prostorima često je mnogo viša u usporedbi s vanjskim prostorima zbog brojnih izvora emisija, uključujući ljudske aktivnosti [14]. Neki izvori emisija čestica su gotovo kontinuirani (npr. infiltracija vanjskog zraka, sustavi grijanja i sl.), dok su drugi tek povremeni (npr. kuhanje, pušenje, paljenje svijeća, printanje) (slika 3).



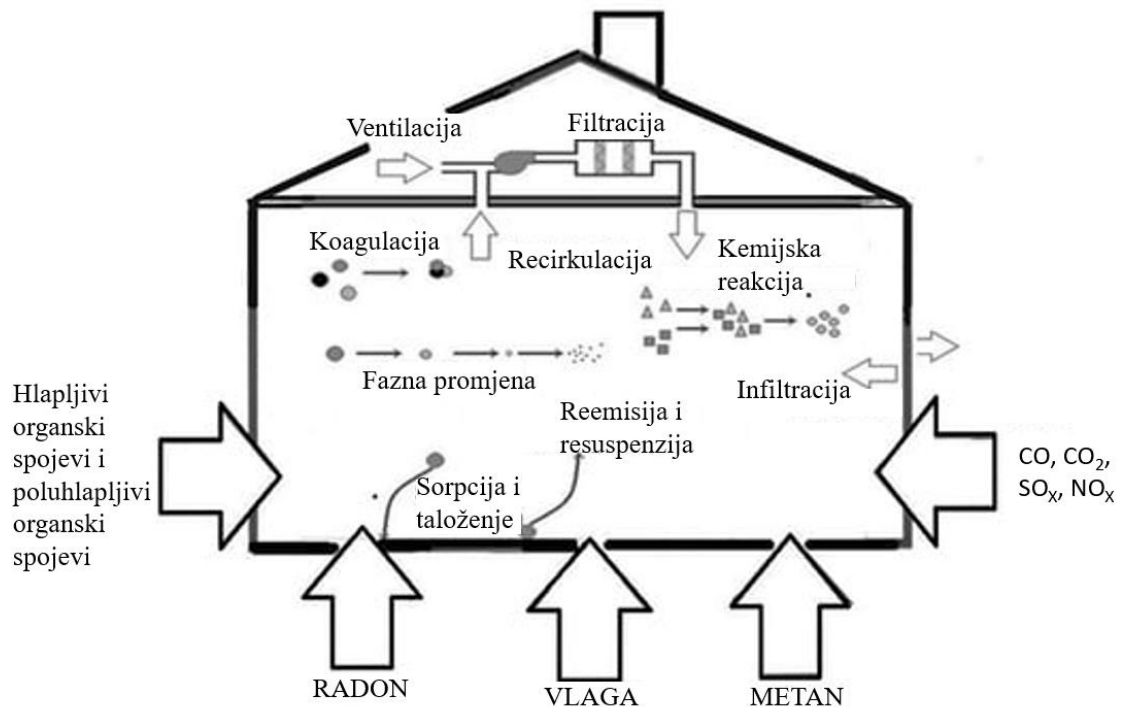
Slika 3. Izvori onečišćenja zraka u unutrašnjim prostorima (preuzeto i prilagođeno prema [15])

Osim primarnih lebdećih čestica koje nastaju izravnim emitiranjem iz izvora koji se nalazi u zatvorenom prostoru, čestice mogu nastati i reakcijama koje uključuju prekursore u plinovitoj fazi, emitirane, kako unutar tako i izvan zatvorenih prostora, tj. procesima sekundarnog formiranja čestica. Na primjer, sekundarne čestice mogu nastati u zatvorenim prostorima putem reakcija koje inicira ozon, O_3 (pojačanih foto-oksidacijom), koje nastaju zbog ulaska izvana ili iz unutarnjih ozonizatora i izvora UV zračenja i reagiraju s kemikalijama koje emitiraju potrošački proizvodi, građevinski materijali i sredstva za čišćenje [16].

U sastavulebdećih čestica, ugljik (organski i anorganski) posebno je važan element jer su brojna istraživanja pokazala da on predstavlja značajan udio njihovog sadržaja, posebno crni ugljik, koji se definira kao neželjeni sporedni produkt nepotpunog sagorijevanja fosilnih goriva i biomase, te obuhvaća široku paletu ugljičnih tvari, od djelomično spaljenih biljnih ostataka do visoko grafitizirane čađe. Crni ugljik je čvrsta tvar gotovo u cijelosti sastavljena od elementarnog ugljika, koja apsorbira sunčevo zračenje pri svim valnim duljinama. Smeđi ugljik

još je jedna organska ugljikova vrsta koja se emitira u procesima sagorijevanja biomase i može apsorbirati ultraljubičasto i vidljivo sunčevo zračenje [2].

Raspon koncentracija onečišćujućih tvari u zraku vrlo teško je odrediti zbog njihove dinamičke prirode, ali i zbog fizikalnih i kemijskih pojava koje se događaju u zatvorenim prostorima. Na slici 4 ilustriran je pregled fizikalno-kemijskih procesa potencijalnih izvora onečišćenja u unutarnjoj atmosferi zgrada.



Slika 4. Pregled fizikalno-kemijskih procesa potencijalnih izvora onečišćenja u unutarnjem okolišu zgrade (preuzeto i prilagođeno prema [17])

Toksičnost lebdećih čestica u unutrašnjoj atmosferi može biti viša od onih u vanjskoj atmosferi ako su prisutni visoki emitenti. Unutarnje čestice mogu međusobno reagirati uslijed procesa aglomeracije, mogu nastati iz plinske faze procesima kondenzacije ili nukleacije, mogu se prevoditi u plinsku fazu isparavanjem ili se mogu taložiti na površinama u zatvorenim prostorijama. Koncentracija i kemijski sastav lebdećih čestica unutrašnjeg prostora također snažno zavise o parametrima kao što su veličina prostorije, mikroklimatske varijable, stupanj ventilacije i izmjene zraka te učincima upijanja na površinama (npr. zidovima, stropovima, podnim oblogama, namještaju).

2.1.2. Ostale onečišćujuće tvari u zraku

Osim lebdećih čestica u zraku su prisutne i razne druge onečišćujuće tvari kao što su:

- *Hlapljivi organski spojevi* čije su koncentracije u zatvorenim prostorima najmanje deset puta veće od koncentracija na otvorenom. U zatvorenom prostoru četiri su glavna izvora nastajanja VOC-a:
 - a) ljudske aktivnosti, uključujući kuhanje, pušenje i korištenje sredstava za čišćenje i osobnu njegu;
 - b) kemijske reakcije u zatvorenom prostoru;
 - c) prodor vanjskog zraka kroz infiltracijske i ventilacijske sustave i
 - d) iz građevinskih materijala.

Primjerice, nađeno je da se oko 50 različitih hlapljivih organskih spojeva identificira tijekom razdoblja kuhanja od svega 90 minuta.

- *Dušikovi oksidi, NO_x* - dva glavna dušikova oksida su dušikov monoksid (NO) i dušikov dioksid (NO_2), a oba su povezana s izvorima izgaranja, kao što su štednjaci i grijalice. Ambijentalne koncentracije NO i NO_2 značajno se mijenjaju zavisno o lokalnim izvorima i ponorima. Njihova prosječna koncentracija u zgradama bez aktivnosti izgaranja upola je manja od one na otvorenom, ali kada se koriste plinske peći i grijalice, unutarnje razine često premašuju vanjske razine. U atmosferskim uvjetima, NO brzo oksidira u NO_2 te se stoga NO_2 obično smatra primarnom onečišćujućom tvari. Reakcija NO_2 s vodom proizvodi dušičnu kiselinu (HONO), jaki je oksidans i uobičajeno zagađivalo unutarnje atmosfere okoliša. Glavni izvori u zatvorenom prostoru uključuju uređaje za sagorijevanje drva, plina, ulja, ugljena i kerozina, kao što su peći, pećnice, grijači vode i kamini.
- *Ozon, O_3* - omogućuje brzu reakciju s ostalim onečišćujućim tvarima u zatvorenom prostoru, a produkti reakcije mogu djelovati iritirajuće na ljude i oštetiti materijale. Glavni izvori ozona u zatvorenim prostorima uglavnom potječu iz vanjske atmosfere ili su rezultat rada električnih uređaja. Strojevi koji obično emitiraju ozon u zatvorenim prostorima uključuju fotokopirne uređaje, uređaje za dezinfekciju, uređaje za pročišćavanje zraka i druge uredske uređaje. Razine unutarnjeg ozona općenito variraju između 20% i 80% od vanjske koncentracije ozona prema stupnju izmjene zraka. Ljudi su izloženi ozonu primarno udisanjem.
- *Sumporov dioksid, SO_2* - unutarnji izvori emisije SO_2 uključuju plinske uređaje s ventilacijom, peći na ulje, duhanski dim, kerozinske grijalice i peći na ugljen ili drva.

Osim toga, vanjski zrak također se smatra glavnim izvorom SO₂ u zatvorenim prostorima. Unutarnje koncentracije SO₂ često su niže od vanjskih. Emisija SO₂ u zatvorenim prostorima obično je mala, zahvaljujući njegovoj reaktivaciji, koju unutarnje površine mogu lako apsorbirati. Poznato je da je satna koncentracija SO₂ u zgradama često ispod 20 ppb. Ljudska izloženost ovom spoju koji može oslabiti respiratornu funkciju, moguća je samo udisanjem.

- *Ugljikovi oksidi, CO_x* - ugljikov monoksid (CO) u unutarnjem zraku nastaje uglavnom procesima izgaranja, poput kuhanja ili grijanja. Osim toga, CO također može ući u zatvorene prostore infiltracijom iz vanjskog zraka. Važni izvori emisija CO u zatvorenim prostorima uključuju neventilirane kerozinske i plinske grijače prostora; ispuštanja iz dimnjaka i peći; povratno strujanje iz peći, plinskih bojlera, peći na drva i kamina; plinske peći; generatori i druga oprema na benzinski pogon te duhanski dim. Prosječna koncentracija CO u zgradi bez plinskih peći iznosi oko 0,5-5 ppm, dok se koncentracija u prostorima u blizini plinskih peći kreće od 5 do 15 ppm, pa čak i 30 ppm ili više. Izloženost djelovanju CO može uzrokovati štetne zdravstvene učinke, kao što su:

a) pri niskim koncentracijama postoje utjecaji na kardiovaskularne i neurobihevioralne procese; i

b) pri visokim koncentracijama može doći do nesvjestice ili smrti.

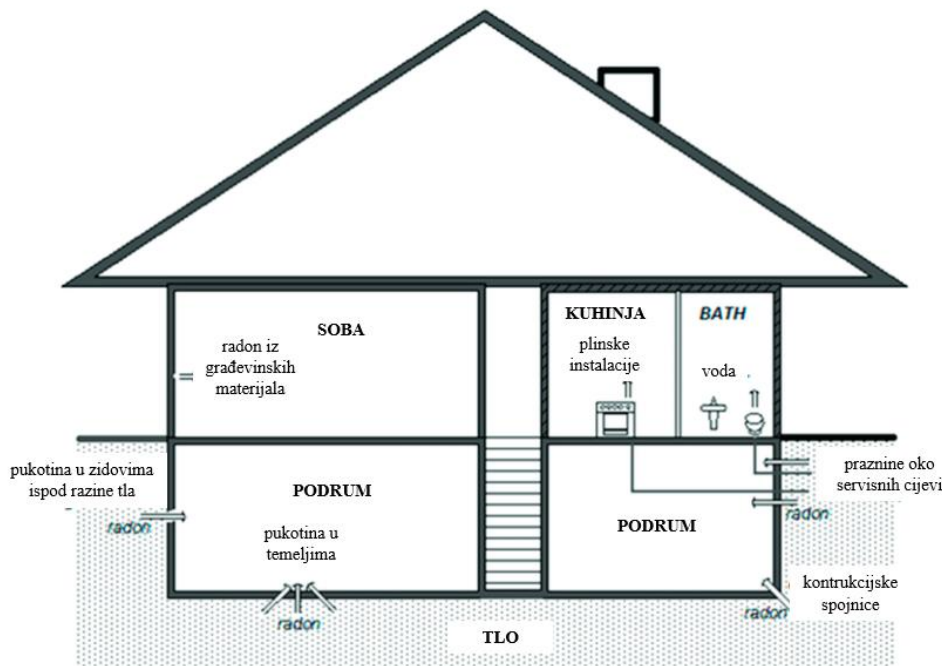
Ugljikov dioksid (CO₂), plin bez boje i mirisa, dobro je poznati sastojak zemljine atmosfere i također glavni ljudski metabolit. Nedavno se unutarnja razina CO₂ počela primjenjivati kao referenca za procjenu IAQ-a (engl. *Indoor Air Quality*) kao i za kontrolu ventilacije. Prema standardu ASHRAE (engl. *American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers*) preporuča se da unutarnja koncentracija CO₂ bude ispod 700 ppm kako bi se osiguralo zdravlje ljudi. Utvrđeno je da izloženost koncentraciji CO₂ od 3000 ppm povećava intenzitet glavobolje, pospanost, umor te poteškoće s koncentracijom.

- *Otrovni metali* - prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje raka (engl. *International Agency for Research on Cancer, IARC*) teški metali u zraku zatvorenih prostorija dijele se u dvije skupine na temelju njihovih učinaka na ljude:
 - a) nekancerogeni elementi (Co, Al, Cu, Ni, Fe, Zn) i
 - b) karcinogeni i toksični elementi (As, Cr, Cd, Pb).

Teški metali u prašini u zatvorenom prostoru koji u ljudsko tijelo ulaze udisanjem, gutanjem ili dermalnim kontaktom, mogu imati izuzetno štetne učinke na ljudsko zdravlje.

- *Radon, Rn* - primarni izvori radona u zatvorenim prostorima uključuju građevinske materijale, plin iz tla i vodu iz slavine. Svi građevinski materijali koji sadrže radon u tragovima mogu ga i otpuštati. Od građevinskih materijala, materijali za zidanje (tj. kamen, beton i cigla) glavni su izvori emisije radona u zatvorenim prostorima, jer se tone takvih materijala koriste u izgradnji zgrada. Radon u zatvorenim prostorima može se osloboditi korištenjem vode iz podzemnih izvora vode koji sadrže granit ili druge stijene koje sadrže radon, a takvi izvori vode obično sadrže koncentracije radona iznad 10 000 pCi/L. Također, vanjski zrak smatra se izvorom radona u zatvorenim prostorima. Izloženost ljudi radonu u zgradama nastaje uglavnom kroz putove prodiranja plina iz tla. Na slici 5 prikazani su načini ulaska radona u stambene prostore. Epidemiološke studije pokazale su da radon u zatvorenim prostorima može uzrokovati povećanje rizika od raka pluća za 3% do 14%, ovisno o prosječnoj razini radona.
- *Pesticidi* - u zatvorenom prostoru, pesticidi su obično poluhlapljivi spojevi koji mogu postojati u obliku plina ili čestica što ovisi o njihovim svojstvima, kao što su tlak pare, viskoznost proizvoda i topljivost u vodi. Pretpostavlja se da će pesticidi u vlaknima migrirati u jastučice od poliuretanske pjene kada se koriste u tepisima, tekstilu i namještaju s jastucima. Vanjski zrak često je glavni izvor pesticida u unutarnjem zraku, gdje mogu postojati mjesecima ili godinama zbog postojanosti na sunčevo zračenje, ekstremne temperature, kišu i sl. Vjeruje se da su dermalni unos, gutanje i udisanje čestica ili hlapljivih spojeva koji sadrže pesticide mogući putevi izloženosti pesticidima u zatvorenim prostorima. Izloženost pesticidima povezana je sa štetnim zdravstvenim rizicima, uključujući:
 - a) kratkotrajnu iritaciju kože i očiju, vrtoglavicu, glavobolju i mučninu i
 - b) dugoročne kronične učinke, kao što su rak, astma i dijabetes.
- *Biološka onečišćenja* - u zatvorenim prostorima uključuju biološke alergene (npr. životinjsku dlaku i mačju slinu, kućnu prašinu, žohare, grinje i pelud) i mikroorganizme (viruse, gljivice i bakterije). Unutarnji izvori alergena uglavnom uključuju krznene kućne ljubimce (pseća i mačja dlaka), grinje iz kućne prašine, plijesni, biljke, žohare i glodavce, a postoje i vanjski izvori. Virusi i bakterije često potječu od ljudi i životinja ili ih prenose ljudi. Dokazano je da izloženost biološkim alergenima može dovesti do preosjetljivosti, respiratornih infekcija, respiratornih alergijskih bolesti i piskanja, dok

izloženost bakterijama i virusima u zatvorenim prostorima vjerojatno uzrokuje neinfektivne i zarazne štetne zdravstvene učinke [18].



Slika 5. Mjesta ulaska radona u stambene prostore (preuzeto i prilagođeno prema [19])

2.2. Organska onečišćenja unutarnjeg zraka

Organske komponente čine značajan udio u sastavu lebdećih čestica. S obzirom na širok spektar molekularnih struktura, one značajno utječu na fizikalno-kemijska i biološka svojstva, kao i na klimatske i zdravstvene učinke aerosola. Stoga su važan parametar u analizi lebdećih čestica i ključne su za određivanje razine onečišćenja iz antropogenih izvora, koji izazivaju veliku pažnju javnosti i zakonodavnih tijela [7].

Jedan od najvažnijih predstavnika organskih spojeva koji predstavljaju značajan problem u zaštiti zraka su hlapljivi organski spojevi, VOC. Ponekad se svrstavaju u skupinu ugljikovodika, ali od njih se razlikuju po tome što u svom sastavu osim atoma vodika i ugljika mogu sadržavati i atome drugih kemijskih elemenata. Prema jednom tumačenju, to su tvari koje sadrže organski ugljik (ugljik vezan s ugljikom, vodikom, dušikom ili sumporom) pri čemu su isključeni spojevi poput CO, CO₂, metalnih karbida ili amonijeva karbonata. Njihova ključna značajka je brzo isparavanje, ponekad čak i pri sobnoj temperaturi. Prema drugoj definiciji, hlapljivi organski spojevi obuhvaćaju organske spojeve s točkom vrelišta između 50 i 260 °C, što uključuje većinu

organskih spojeva s manje od 12 ugljikovih atoma. Spojevi s višom točkom vrelišta vrlo sporo isparavaju osim pri povišenim temperaturama, pa su stoga najčešće vezani na lebdeće čestice dok su hlapljiviji spojevi prisutni u plinovitom stanju. Pretpostavlja se da organski ugljik čini samo jedan dio kompleksne organske tvari koja obuhvaća stotine organskih spojeva različite hlapljivosti. To je jedan od razloga zašto koncentracije, sastav i mehanizmi nastajanja organskih komponenti čestica još nisu potpuno razjašnjeni. S obzirom na navedeno, masa organske tvari veća je od mase organskog ugljika, zbog dodatnih elemenata prisutnih u spojevima. Koncentracija organske tvari procjenjuje se množenjem koncentracije organskog ugljika s korekcijskim faktorom α prema sljedećem izrazu:

$$\text{organska tvar} = \alpha \cdot \text{organski ugljik}$$

gdje se vrijednost korekcijskog faktora kreće između 1,2 i 3,2 [20].

Hlapljivi organski spojevi uključuju spojeve kao što su izopreni i monoterpeni, alkan, alkeni, karbonili, alkoholi, esteri, eteri i kiseline.

Još jedna važna skupina koja se ubraja u organska onečišćenja su postojana organska onečišćenja (engl. *Persistent organic pollutants*, POPs) [21]. U njih se ubrajaju spojevi iz sljedećih skupina:

- poliklorirani bifenili (engl. *Polychlorinated biphenyl*, PCB),
- poliklorirani dibenzo-p-dioksini (engl. *Polychlorinated-p-dioxin*, PCDD),
- poliklorirani dibenzofurani (engl. *Polychlorinated dibenzofuran*, PCDF),
- polibromirani difenil-eteri (engl. *Polybrominated diphenyl ether*, PBDE),
- različiti organoklorovi pesticidi,
- fenolni spojevi,
- terpeni,

te policiklički aromatski ugljikovodici (engl. *Polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH) koji spadaju u tvari posebno zabrinjavajućih svojstava [21].

Postojana organska onečišćenja posjeduju specifičnu kombinaciju fizičkih i kemijskih svojstava zbog kojih, jednom otpušteni u okoliš, ostaju netaknuti/postojani iznimno dugo vremena (mnogo godina) te se zbog toga prenose po svim segmentima okoliša zbog prirodnih procesa, uključujući tlo, vodu i, posebno, zrak. Akumuliraju se u živim organizmima, a nalaze

se u većim koncentracijama na višim razinama u prehrambenom lancu i toksični su kako za ljude tako i za divlje životinje [21].

U tablici 2 nalazi se pregled uobičajenih organskih spojeva koji se nalaze u zraku u zatvorenim prostorima, grupiranih u karakteristične skupine spojeva.

Tablica 2. Najčešće organske onečišćujuće tvari u zatvorenim prostorima (preuzeto i prilagođeno prema [22])

| SKUPINA | ORGANSKI SPOJEVI U ZATVORENOM PROSTORU |
|---|--|
| Alifatski ugljikovodici | n-propan, n-butan, izobutan |
| | n-heksan, n-heptan, n-oktan |
| | n-nonan, n-dekan, n-dodekan, n-undekan |
| Aromatski ugljikovodici | benzen, toluen, etilbenzen, p-ksilen, m-ksilen, o-ksilen, 1,2,4 trimetilbenzen, stiren |
| Halogenirani ugljikovodici | diklorometan, 1,2-dikloro-1,1,2,2-tetrafluoroetan, vinil klorid, etil klorid, triklorofluorometan, 1,1-dikloroetan, diklorometan, 1,1-dikloroeten, 1,2-dikloropropan, triklorometan, 1,2-dikloroetan, 1,1,1-trikloroetan, trikloroeten-tetrakloreten (TCE) |
| Halogenirani aromatski ugljikovodici | klorobenzen, p-diklorobenzen |
| Alkoholi, fenoli | fenol, 2-metilpropan-1-ol, butan-1-ol, 2-etilheksan-1-ol, oktan-1-ol, metanol, etanol |
| Organske kiseline | octena kiselina, mravlja kiselina, masne kiseline |
| Eteri | metil tert-butil eter (MTBE) |
| Aldehidi i ketoni | 2 alkil propanoat, pentanal, heksanal, heptanal, formaldehid, oktanal, akrolein, benzaldehid, acetaldehid, 2 butanon, 4-metil-2-pentanon |
| Amini | 2-naftilamin, 4-aminobifenil, o-, m-, p-toluidini, dimetilanilini |

| | |
|------------------|---|
| Terpeni | C-10, C-15 terpeni, d-limonen, 3-karen, α -pinen |
| PAH | fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo[a]antracen (BaA), krizen (Kri), benzo[j]fluoranten B _j F), benzo[b]fluoranten (B _b F), benzo[k]fluoranten (B _k F), benzo[a]piren (BaP), dibenzo[a,h]antracen (DahA), benzo[ghi]perilen (B _{ghi} P), indeno[1,2,3-cd]piren (IP) |
| Pesticidi | DDT, PCP- pentaklorfenol, klorpirifos |

Kao što je već spomenuto, koncentracije organskih spojeva u bilo kojem zatvorenom prostoru mogu se mijenjati u vremenu i prostoru. Također, mogu biti podložne geografskim, sezonskim i dnevnim varijacijama. Stoga, umjesto izravno izmjerene koncentracije analita, često se koristi omjer koncentracije analita u unutarnjem (I) i vanjskom (O) zraku (omjer I/O) iz istovremenih mjerenja. Vrijednost omjera I/O bolje odražava važnost vanjskih naspram unutarnjih izvora, u odnosu na apsolutnu koncentraciju. Tako izračunati parametar omogućuje nam, s određenom aproksimacijom, utvrđivanje uzroka loše kvalitete zraka u zatvorenim prostorima i ukazuje na podrijetlo onečišćenja. Omjer $I/O \gg 1$ ukazuje na to da su glavni izvori emisije unutar prostora odgovorni za kvalitetu unutarnjeg zraka; $I/O \approx 1$ ukazuje na to da unutarnji i vanjski izvori podjednako utječu na kvalitetu unutarnjeg zraka, a za $I/O \ll 1$, kvaliteta vanjskog zraka pretežno određuje kvalitetu unutarnjeg zraka [22].

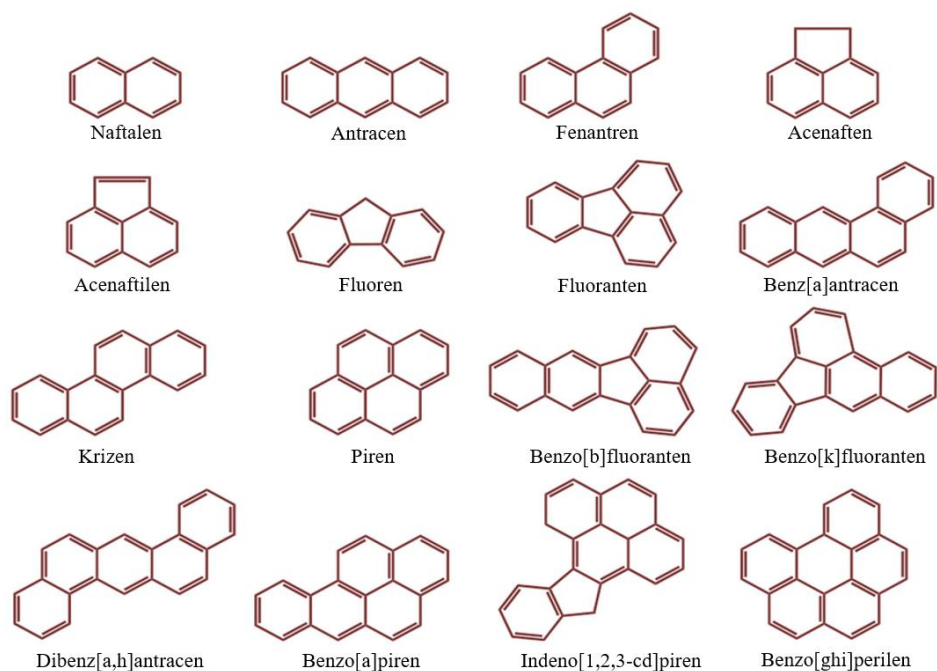
2.2.1. Policiklički aromatski ugljikovodici – definicije i izvori emisija

Policiklički aromatski ugljikovodici organski su spojevi sastavljeni od dva ili više spojenih aromatskih prstenova. Prisutni su u zatvorenim prostorima, iako njihovi izvori mogu biti i unutarnji i vanjski [12]. Policiklički aromatski ugljikovodici smatraju se prioritetnim onečišćivalima zbog velike rasprostranjenosti, postojanosti, bioakumulacije i štetnih učinaka na ljudsko zdravlje [23]. Nadalje, zbog fizikalno-kemijskih svojstava, posebice nepolarosti i hidrofobnosti, smatraju se sveprisutnim onečišćivalima okoliša [24]. Produkti su nepotpunog sagorijevanja i pirolize organskih materijala. Transport (kopneni, vodeni i zračni) smatra se jednim od glavnih izvora emisija policikličkih aromatskih ugljikovodika, kao i mnogi industrijski procesi, poput proizvodnje asfalta, proizvodnje ugljena i koksa, proizvodnje željeza/čelika, spaljivanja otpada, rafiniranja nafte, itd. U urbanim područjima ispušni plinovi

motornih vozila i izvori iz kućnih ložišta identificirani su kao najznačajniji izvori PAH-ova u zraku [25]. Osim navedenih, unutarnji izvori PAH-ova uključuju pušenje, kuhanje, paljenje svijeća, grijanje i čišćenje kućanstva. Starost kuće ili zgrade, budući da odražava njezino fizičko stanje, utječe na koncentracije PAH-ova u zatvorenom prostoru. Na primjer, što je kuća starija, to će koncentracije PAH-ova biti više jer vanjski izvori imaju veći utjecaj zbog veće izmjene zraka kroz takve rute (npr. loše postavljene prozori). Do sada je u zraku identificirano više od petsto PAH-ova, a Europska agencija za zaštitu okoliša) klasificirala je 16 prioriteta PAH-ova (slika 6) [23]. Neki PAH-ovi, kao što su benzo[a]piren, benz[a]antracen, benzo[b]fluoranten i krizen dobro su poznati kancerogeni, mutageni i teratogeni, te stoga predstavljaju ozbiljnu prijetnju za ljudsko zdravlje [26].

Benzo[a]piren (BaP) često se koristi kao pokazatelj ukupne izloženosti karcinogenim PAH-ovima, budući da je doprinos BaP-a ukupnom karcinogenom potencijalu veći od 50 posto. Njegova je toksikologija najpoznatija, većina pojedinačnih podataka o koncentraciji PAH-a u ambijentalnom i unutarnjem zraku odnosi se na BaP te se on uglavnom koristi kao indikatorski spoj za izloženost u epidemiološkim istraživanjima [27].

Neki PAH-ovi karakteristični su za sagorijevanje biomase (Flu, Pir), dok su BghiP, BbF i IP specifični za ispušne plinove automobila. PAH-ovi s dva i tri aromatska prstena prisutni su gotovo isključivo u plinovitoj fazi, te se zbog niže molekularne mase obično nazivaju lakšim PAH-ovima. PAH-ovi s četiri ili više aromatskih prstena uglavnom su adsorbirani na čestice i nazivaju se teškim PAH-ovima. Zbog stabilnosti, PAH-ovi vezani na čestice ostaju u atmosferi dugo vremena i mogu se transportirati na velike udaljenosti od izvora emisije [25].



Slika 6. Struktura 16 PAH-ova koje je EPA uvrstila među prioritarna onečišćenja (preuzeto i prilagođeno prema [28])

2.2.2. Policiklički aromatski ugljikovodici u zatvorenim prostorima

Izgaranje drva u kaminima i pećima na drva/čvrsta goriva koristi se kao glavni izvor grijanja u zemljama u razvoju i kao sekundarni izvor grijanja u zemljama s hladnom zimskom klimom. Izgaranje fosilnih goriva, čvrstih goriva i biomase prepoznato je kao važan izvor PAH-ova u zraku, jer oslobađa širok spektar zagađivala zraka, uključujući PAH-ove, koji se emitiraju u unutarnju atmosferu u pećima bez ventilacije ili dimnjaka, kao i u vanjski zrak. Čak i u hermetičkim pećima s dimnjakom, povećane razine PAH-ova u zatvorenim prostorima mogu nastati uslijed prodiranja vanjskog zraka i/ili ispuštanja iz uređaja za izgaranje drva. Izloženost PAH-ovima tijekom razdoblja kuhanja 2-10 puta je veća od izloženosti u vanjskom okolišu.

Koncentracije PAH-ova i BaP-a u zatvorenim prostorima, koristeći različite vrste goriva za obradu hrane, povećavaju se prema sljedećem redoslijedu: LPG (ukapljeni naftni plin) < kerozin < ugljen < drvo < mješavina balege i drva < balega, kako je prikazano u tablicama 3 i 4. Privremeni visoki koncentracijski vrhunci zabilježeni su u mjerenjima obavljenim tijekom kuhanja [27, 29]. U tablicama 3 i 4 navedene su koncentracije PAH-ova u zatvorenom prostoru prema različitim literaturnim izvorima.

Tablica 3. Koncentracije PAH-ova u zatvorenom prostoru povezane s različitim izvorima (preuzeto i prilagođeno prema [29])

| Izvor | Koncentracija ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Komentar |
|-----------------------------|--|---|
| ETS (dim duhana iz okoliša) | 0,02-0,84 | Kafići i restorani (16 PAH-ova) |
| Gorivo | 0,11 | LPG za kuhanje |
| | 0,27-0,31 | Kerozin za kuhanje |
| | 1,22-1,9 | Stajski gnoj i drvo kao gorivo za kuhanje |
| | 2,01 | Drvo kao gorivo za kuhanje, 45-60 minuta, 16 PAH-ova |
| | 3,46 | Drveni gnoj kao gorivo za kuhanje, 45-60 minuta, 16 PAH-ova |
| | 3,56 | Gnoj kao gorivo za kuhanje, 45-60 minuta, 16 PAH-ova |
| Kuhanje | 7,6 | Kinesko domaće kuhanje, 12 PAH-ova |
| Grijanje | 0,164 | Kerozinski štednjaci u indijskim domovima, 12 PAH-ova |

Tablica 4. Koncentracije PAH-ova u zatvorenom prostoru povezane s različitim izvorima (preuzeto i prilagođeno prema [29])

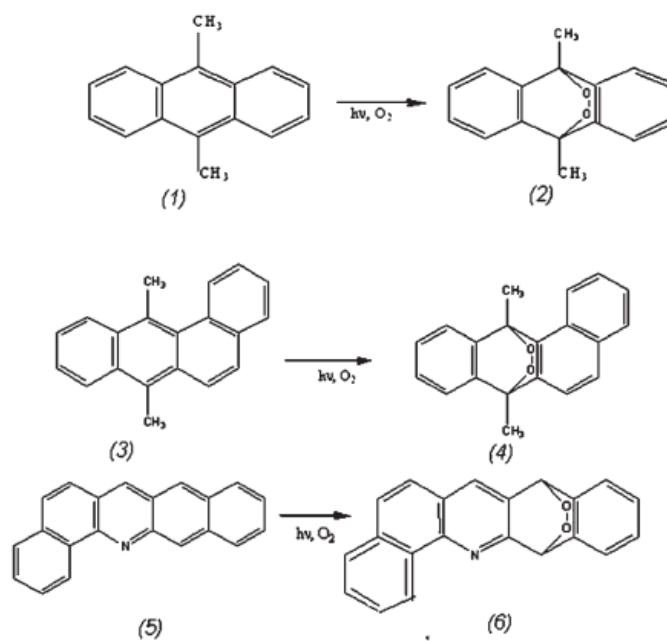
| Izvor | Koncentracija (ng/m³) | Komentar |
|-----------------------------|---|---|
| ETS (dim duhana iz okoliša) | 22 | Izuzetno onečišćeno duhanskim dimom |
| | 0,23-1,7 | Domovi sa duhanskim dimom u industrijaliziranim zemljama |
| | 0,01-0,58 | Domovi bez duhanskog dima u industrijaliziranim zemljama |
| | 1,45-4,1 | Kafići i noćni klubovi |
| Gorivo | 0,2-17,6 | Kerozin kao gorivo za kuhanje, geometrijska sredina |
| | 33 | Ugljen kao gorivo za kuhanje, geometrijska sredina |
| | 120-186 | Stajski gnoj i drvo kao gorivo za kuhanje, geometrijska sredina |
| | 1300-9300 | Stajski gnoj i drvo kao gorivo za kuhanje, vršne vrijednosti tijekom 15-30 minuta |
| Kuhanje | 6-24 | Kinesko domaće kuhanje, 12 PAH-ova |
| Grijanje | 2-490 | Korištenje nehermetičkih peći |
| | 0,63 | Korištenje hermetičkih peći na drva |
| | 70 | Nevjetreni kamini u domovima u Burundiju |
| | 6,9 | Kerozinske peći u indijskim domovima |
| | 33-166 | Grijanje pomoću ugljena, drva i stajskog gnoja |

| | | |
|------------------|-----------------|---------------------------------|
| Neodređeni izvor | 0,05-0,44 | Američki domovi |
| | 0,01-0,65 | Europski domovi |
| | 1,42 | Talijanski domovi, maksimum |
| | 0,09-25,52 | Poljski domovi |
| | 0,21-3,4 | Azijski urbani domovi |
| | 0,3 (0,01-1,25) | Uredi u Ujedinjenom Kraljevstvu |
| | 0,03-0,07 | Knjižnice i muzeji |

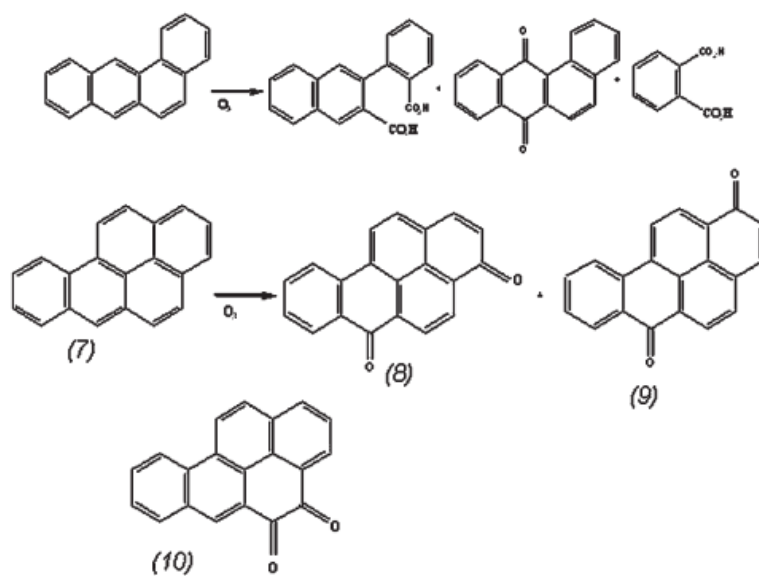
Koncentracije PAH-ova nastale pri obradi hrane u velikoj mjeri ovise o metodi kuhanja, udjelu masti u hrani i količini hrane koja se kuha. Hrana s višim udjelom masti emitira više PAH-ova od hrane s niskim udjelom masti. Također, porast temperature kuhanja općenito pridonosi nastajanju većine PAH-ova, jer najprije dolazi do povećanja isparavanja PAH-ova iz zagrijanih ulja u zrak, a zatim do povećanja koncentracije PAH-ova generiranih pirolizom iz djelomično razgrađenih organskih spojeva u hrani i uljima za kuhanje. Komparativno istraživanje kuhanja pokazalo je da kuhanje proizvodi najmanje PAH-ova, dok pečenje i prženje pridonose nastajanju većih koncentracija PAH-ova.

Različite koncentracije PAH-ova prisutne su u krezolu, koji se tradicionalno koristi kao konzervans za drvo u temeljima zgrada, ogradama te pri proizvodnji vrtnog namještaja i vanjskih rekreacijskih objekata u parkovima. EU ograničava primjenu krezola unutar zgrada, a Japan ograničava sadržaj benzo[a]pirena u krezolu. Međutim, drvo tretirano krezolom često je izvor emisije PAH-ova u zatvorenim prostorima u drugim dijelovima svijeta. Emisija PAH-ova iz Kine i Indije čini 40 % globalne emisije navedenih spojeva.

Oksidacija i fotooksidacija ključni su mehanizmi razgradnje policikličkih aromatskih ugljikovodika. Primjeri fotooksidacije PAH-ova prikazani su na slici 7. Prikazan je prijelaz 9,10-dimetilantracena (1) u 9,10-endoperoksid (2), 7,12-dimetilbenz[a]antracena (3) u 7,12-endoperokside (4) te dibenz[b,h]akridina (5) u 1,4-endoperokside (6). Na slici 8 prikazana je reakcija ozona s benzo[a]pirenom pri čemu nastaje smjesa smjesa 3,6-diona (8) i 1,6-diona (9) u omjeru 3:1, a dodatno je popraćena nastajanjem 4,5-diona (10). Općenito, policiklički aromatski ugljikovodici vrlo brzo reagiraju s ozonom iz zraka, što dovodi do cijepanja njihovih dvostrukih veza [30].



Slika 7. Primjeri fotooksidacije policikličkih aromatskih ugljikovodika (preuzeto i prilagođeno prema [30])



Slika 8. Primjer reakcije policikličkog aromatskog ugljikovodika s ozonom iz zraka (preuzeto i prilagođeno prema [30])

2.3. Zakonski propisi

U Republici Hrvatskoj donesen je Zakon o zaštiti zraka (NN 127/19, NN 57/22) na temelju kojeg se prati i procjenjuje kvaliteta zraka, donose mjere za sprječavanje i smanjenje onečišćenja zraka te financira zaštita zraka [31]. Pravilnik o praćenju kvalitete zraka (NN 72/2020) donesen je na temelju Zakona o zaštiti zraka, i njime se propisuje način praćenja kvalitete zraka i prikupljanja podataka, referentne metode mjerenja te način provjere kvalitete mjerenja i podataka. Procjenjivanje kvalitete zraka u Republici Hrvatskoj provodi se za sljedeće onečišćujuće tvari [32]:

- sumporov dioksid,
- dušikov dioksid i dušikove okside,
- lebdeće čestice (PM₁₀, PM_{2,5}),
- olovo,
- benzen,
- ugljikov monoksid,
- prizemni ozon,
- arsen,
- kadmij,
- živu,
- nikal,
- benzo(a)piren (BaP).

Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku propisane su granične vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari (GV) i ciljne (CV) u zraku obzirom na zaštitu zdravlja ljudi, zaštitu vegetacije i kvalitetu života. U tablici 5 prikazane su GV propisane s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi. Granična vrijednost je razina onečišćenosti koja se ne smije prekoračiti u zadanom razdoblju, ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji ili je najmanji mogući rizik od štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini [33].

Tablica 5. Granične vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi [33]

| Onečišćujuća tvar | Vrijeme usrednjavanja | Granična vrijednost (GV) | Učestalost dozvoljenih prekoračenja |
|-------------------------------------|--|--------------------------|---|
| Sumporov dioksid (SO ₂) | 1 sat | 350 µg/m ³ | GV ne smije biti prekoračena više od 24 puta tijekom kalendarske godine |
| | 24 sata | 125 µg/m ³ | GV ne smije biti prekoračena više od 3 puta tijekom kalendarske godine |
| Dušikov dioksid (NO ₂) | 1 sat | 200 µg/m ³ | GV ne smije biti prekoračena više od 18 puta tijekom kalendarske godine |
| | kalendarska godina | 40 µg/m ³ | - |
| Ugljikov monoksid (CO) | maksimalna dnevna osmosatna srednja vrijednost | 10 µg/m ³ | - |
| PM ₁₀ | 24 sata | 50 µg/m ³ | GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine |
| | kalendarska godina | 40 µg/m ³ | - |
| Benzen | kalendarska godina | 5 µg/m ³ | - |

| | | | |
|-------------------------------------|--------------------|-----------------------|---|
| Olovo (Pb) u PM₁₀ | kalendarska godina | 0,5 µg/m ³ | - |
| | kalendarska godina | 1 µg/m ³ | - |
| Ukupna plinovita živa (Hg) | kalendarska godina | 0,6 ng/m ³ | - |
| | kalendarska godina | 0,4 ng/m ³ | - |

Pravni standardi postavljeni Direktivom o kvaliteti zraka i čistom zraku za Europu (EU, 2008) za lebdeće čestice promjera 10 µm ili manje (PM₁₀) te lebdeće čestice promjera 2,5 µm ili manje (PM_{2,5}) nalaze se u tablici 6. Za čestice promjera 1 µm ili manje (PM₁) Direktivom nisu propisane granične vrijednosti, iako mogu biti opasnije po ljudsko zdravlje od čestica PM_{2,5} i PM₁₀ zbog vrlo malih dimenzija (slika 9) [34].

Tablica 6. Granične vrijednosti za frakciju lebdećih čestica PM_{2,5} i PM₁₀ (preuzeto i prilagođeno prema [34])

| Čestica | Vrijeme usrednjavanja | Granična vrijednost |
|-------------------|-----------------------|----------------------|
| PM ₁₀ | 1 dan | 50 µg/m ³ |
| | kalendarska godina | 40 µg/m ³ |
| PM _{2,5} | kalendarska godina | 25 µg/m ³ |

I Europska unija i Svjetska zdravstvena organizacija smatraju ukupnu masu PM₁₀ i PM_{2,5} kao važan pokazatelj prilikom definiranja standarda. Nove smjernice WHO (WHO, 2021) predlažu postroživanje postojećih standarda.

Iako se granične vrijednosti lebdećih čestica (PM_{2,5} i PM₁₀) primjenjuju već više od desetljeća u Europi i odgovarajuće referentne metode njihovog mjerenja u vanjskoj atmosferi su dobro uspostavljene, mjerenje koncentracije lebdećih čestica u zatvorenom prostoru i dalje ostaje velik izazov, a pritom je i standardizacija protokola mjerenja jako složena. Lebdeće čestice unutrašnje atmosfere od velikog su interesa za javno zdravlje, jer njihova koncentracija može biti značajno drugačija od one na otvorenom [14]. Kvaliteta zraka u zatvorenim prostorima regulirana je samo u nekoliko zemalja (Finska, Litva, Portugal, Slovenija). Međutim, važnost

praćenja kvalitete zraka unutrašnjih prostora u prevenciji negativnih zdravstvenih ishoda je neupitna [35]. Iako nema propisanih graničnih vrijednosti koncentracija čestica u unutarnjem zraku, u tablici 7 nalazi se lista nekih onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima i njihove prihvatljive granice, pri čemu se podaci odnose na Maleziju [36].

Tablica 7. Popis onečišćenja zraka u zatvorenom prostoru i prihvatljive granice (podaci se odnose na Maleziju) (preuzeto i prilagođeno prema [36])

| Onečišćivala zraka u zatvorenom prostoru | Prihvatljive granice* | | |
|---|-----------------------|-------------------|--------------------|
| | ppm | mg/m ³ | cfu/m ³ |
| <u>Kemijska onečišćenja</u> | | | |
| a) ugljikov monoksid | 10 | - | - |
| b) formaldehid | 0,1 | - | - |
| c) ozon | 0,05 | - | - |
| d) inhalibilne čestice | - | 0,15 | - |
| e) ukupni hlapljivi organski spojevi (TVOC) | 3 | - | - |
| <u>Biološka onečišćenja</u> | | | |
| a) Ukupni broj bakterija | - | - | 500* |
| b) Ukupni broj gljivica | - | - | 1000* |
| <u>Indikator učinka ventilacije</u> | | | |
| | C1000 | - | - |

*za kemijska onečišćenja, ograničenja su osmosatne vremenski ponderirane prosječne koncentracije u zraku.

mg/m³ odnosi se na broj miligrama po kubnom metru zraka pri 25°C i atmosferskom tlaku.

ppm su dijelovi pare ili plina na milijun dijelova kontaminiranog zraka po volumenu.

cfu/m³ su jedinice stvaranja kolonija po kubnom metru.

C je gornja granica koja se ne smije prekoračiti niti u jednom trenutku. Očitavanja iznad 1000 ppm pokazatelj su neodgovarajuće ventilacije.

*Prekomjerni broj bakterija ne znači nužno zdravstveni rizik, već služi kao pokazatelj za daljnje ispitivanje.

Budući da postoji dovoljno dokaza da su neki PAH-ovi, uključujući benzo[a]piren, genotoksični i karcinogeni, ne može se odrediti prag i sva se izlaganja navedenim spojevima u zatvorenom prostoru smatraju relevantnima za zdravlje. Na razine PAH-ova u zraku u zatvorenim prostorima utječe ne samo ulazak PAH-ova iz vanjskog zraka, već i emisije u zatvorenim prostorima povezane s načinom života. Razine BaP u kućanstvima koja koriste biomasu i ugljen za grijanje i kuhanje kreću se od 33 do 186 ng/m³ (raspon geometrijskih sredina) u usporedbi s razinama BaP općenito manjim od 1 ng/m³ u nepušačkim kućanstvima u razvijenim zemljama (obično na temelju 24-satnog prosjeka). Unutarnje koncentracije BaP u zemljama u razvoju povećavaju inhalacijske doze (105–2523 ng/dan; raspon geometrijskih sredina) [27]. Na temelju epidemioloških podataka iz istraživanja o radnicima u koksarama, procjenjuje se da jedinični rizik za rak pluća za mješavine PAH-a iznosi $8,7 \times 10^{-5}$ po ng/m³ BaP. Ovo je smjernica za PAH-ove u zraku u zatvorenom prostoru. Odgovarajuće koncentracije za cjeloživotnu izloženost BaP-u koje stvaraju prekomjerne životne rizike od raka od 1/10 000, 1/100 000 i 1/1 000 000 približno iznose 1,2, 0,12 i 0,012 ng/m³ [27].

Primjeri i usporedba različitih pristupa vezanih uz određivanje prihvatljivih koncentracija uobičajenih onečišćujućih tvari u zatvorenom prostoru navedeni su u tablici 8. U tablici su navedene preporučene vrijednosti prema rezultatima europskog projekta *HealthVent*, čiji je cilj bio razviti smjernice za ventilaciju temeljene na zdravlju. Tablica 8 također uključuje preporuke Svjetske zdravstvene organizacije o prihvatljivim razinama koncentracija onečišćujućih tvari, kao i preporuke drugih organizacija, kao što su kineske standardne vrijednosti IAQ-a. Različiti pristupi kvaliteti zraka dovode do toga da se granice izloženosti navedenim spojevima u različitim izvornim materijalima međusobno razlikuju [17].

Tablica 8. Usporedba prihvatljivih koncentracija uobičajenih onečišćujućih tvari u zatvorenom prostoru (preuzeto i prilagođeno prema [17]).

| Onečišćivalo | Smjernice WHO-a za IAQ | Projekt HealthVent | EN 16798-1:2019 | IAQ standardi za Kinu | IAQ certifikat Hong Kong |
|-----------------------|--|-----------------------------------|--|------------------------------|--|
| CO₂ | - | - | <500 ppm iznad vanjske razine | 485 ppm | <1000 ppmv 1800 mg/m ³ (8 h) |
| CO | 100 mg/m ³ (15 min) 35 mg/m ³ (1 h) 10 mg/m ³ (8 h) 7 mg/m ³ (24 h) | 19 mg/m ³ (8 h) | 100 mg/m ³ (15 min) 35 mg/m ³ (1 h) 7 mg/m ³ (24 h) | 1 mg/m ³ | 10 mg/m ³ 7000 µg/m ³ (8 h) |
| Formaldehid | 0,1 mg/m ³ (30 min) | 0,03 mg/m ³ (30 min) | 0,1 mg/m ³ (30 min) | 10 µg/m ³ | <0,1 mg/m ³ (8 h) |
| Benzen | >0,17 mg/m ³ | <vanjska koncentracija | Ne može se odrediti sigurna razina | 0,11 mg/m ³ | 17 µg/m ³ |
| NO₂ | 40 µg/m ³ (1 godina) 200 µg/m ³ (1 h) | 40 µg/m ³ (1 tjedan) | 40 µg/m ³ (1 godina) 200 µg/m ³ (1 h) | 10 µg/m ³ | 150 µg/m ³ (8 h) |
| SO₂ | 20 µg/m ³ (24 h) | - | 20 µg/m ³ (24 h) | 20 µg/m ³ (24 h) | - |
| Naftalen | 0,01 mg/m ³ 0,02 (1 godina) | 0,01 mg/m ³ (1 godina) | 0,01 mg/m ³ (1 godina) | - | 0,01 mg/m ³ (8 h) |
| Trikloretilen | >2,3 µg/m ³ | - | - | - | 230 µg/m ³ (8 h) |

| | | | | | |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--|---------------------------------|
| Perkloretilen | 0,25 mg/m ³ (1 godina) | 0,25 mg/m ³ (1 godina) | 0,25 mg/m ³ (1 godina) | - | 0,25 mg/m ³ (8 h) |
| PM_{2,5} | 10,0 µg/m ³ (1 godina) | - | 10 µg/m ³ (1 godina) | 15 µg/m ³ (1 godina) 35 µg/m ³ (24 h) | 100 µg/m ³ (8 h) |
| PAH | >0,012 ng/m ³ | - | Ne može se odrediti sigurna razina | - | 1,2 ng/m ³ (8 h) |
| TVOC | - | - | 1000 µg/m ³ | 600 µg/m ³ | 600 µg/m ³ (8 h) |

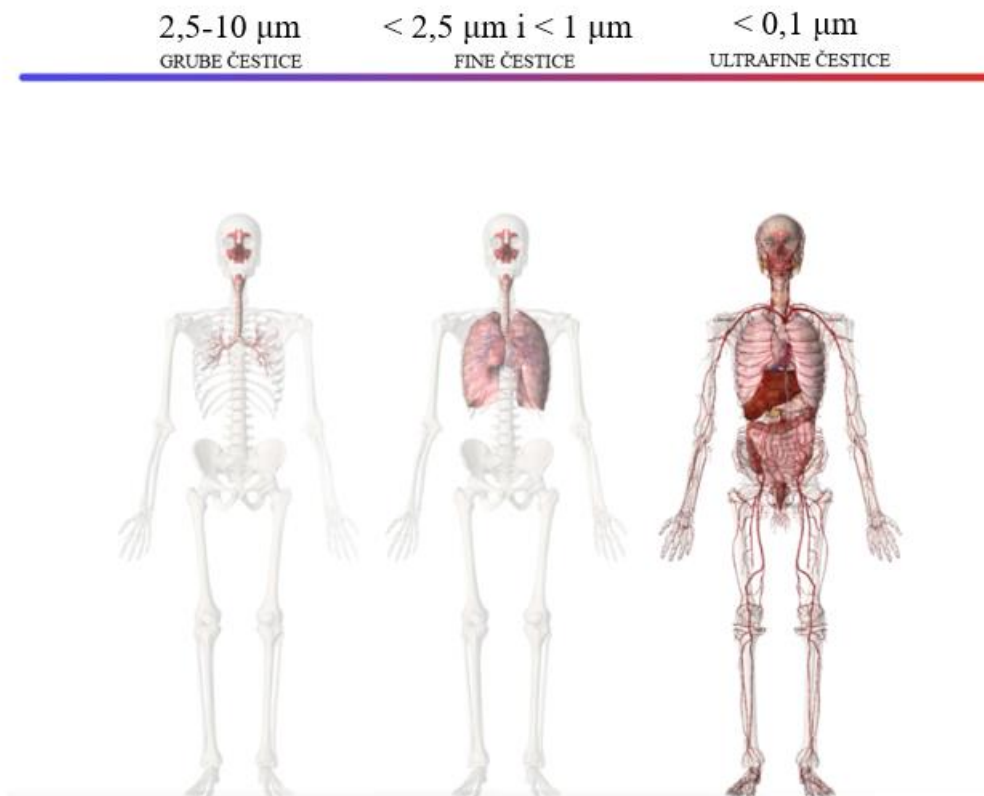
2.4. Utjecaj lebdećih čestica na zdravlje ljudi

2.4.1. Utjecaj najvažnijih onečišćenja na zdravlje ljudi

Ljudi većinu svog vremena provode u zatvorenim prostorima, a za odrasle, glavna unutarnja okruženja uključuju domove, radna mjesta i osobne automobile, dok djeca i mala djeca većinu vremena provode kod kuće, u vrtićima te automobilima tijekom putovanja. Mala djeca su populacija koja je najviše izložena onečišćivalima putem djelovanja prašine, odnosno zbog specifičnih obrazaca ponašanja (puzanje, igranje na podu, aktivnosti stavljanja ruku u usta i sl.). Također, osjetljiviji su na štetne učinke koje ta onečišćenja mogu imati na ljudsko zdravlje [12, 37].

Istraživanja su pokazala da se lebdeće čestice povezuju s bolestima i smrtnim ishodima od srčanih ili plućnih bolesti. Svjetska zdravstvena organizacija prikupila je dovoljno znanstvenih dokaza za tvrdnju da je najštetnija izloženost lebdećim česticama dugotrajna izloženost finim česticama (PM_{2,5}) [3].

Što su čestice manje, to dublje ulaze u dišni sustav (slika 9). Karakteristične dimenzije nanočestica su 100 nm ili još manje. Za usporedbu, one su 25 puta manje u odnosu na PM_{2,5}, a kao rezultat toga mogu doprijeti do bilo kojeg organa u ljudskom tijelu te ne postoji sustav filtracije u ljudskom tijelu od 2500 nm koji bi ih učinkovito mogao zaustaviti [15].



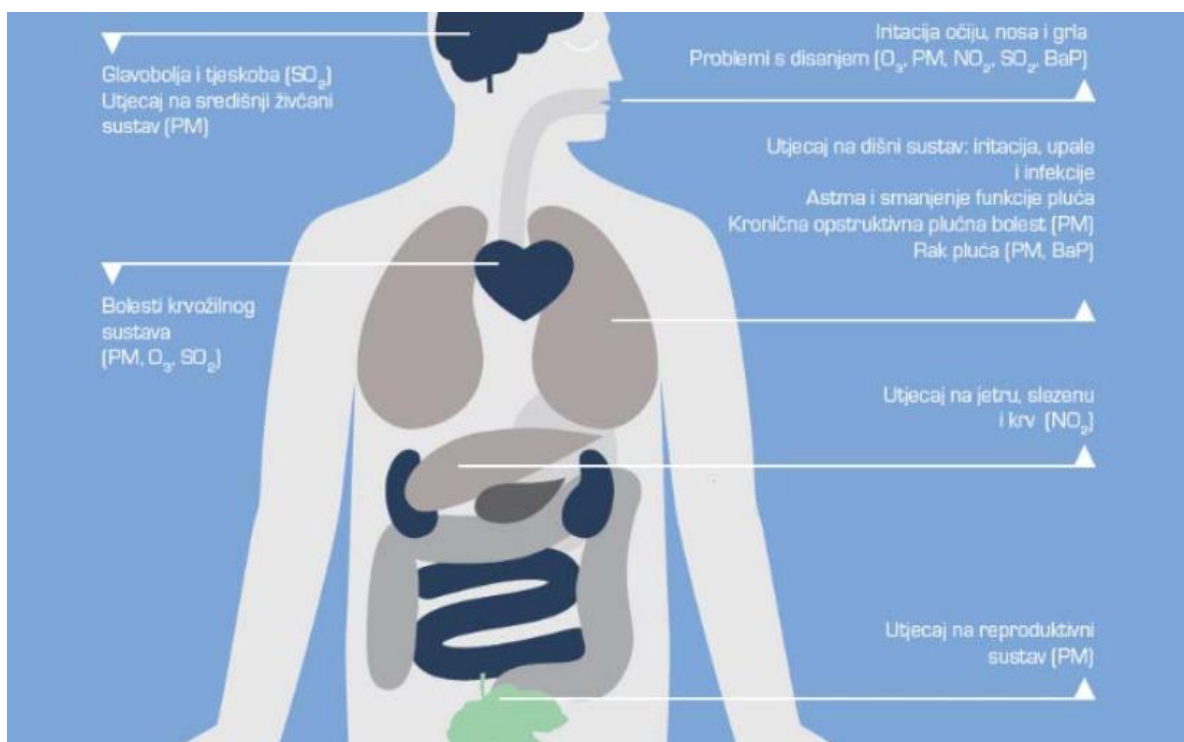
Slika 9. Prikaz prodiranja čestica u ljudskom tijelu (preuzeto i prilagođeno prema [15])

U tablici 9 navedeni su učinci na ljudsko zdravlje za glavna onečišćenja unutrašnjeg prostora. Uglavnom se odnose na iritacije nosa, očiju i grla, oštećenja vida i raznih alergija. Osim ovih blažih postoje i puno opasniji učinci na zdravlje, kao što su oštećenja bubrega i središnjeg živčanog sustava te rak pluća.

Tablica 9. Prikaz najvažnijih onečišćenja unutarnjeg zraka i njihovi učinci na ljudsko zdravlje (preuzeto i prilagođeno prema [18])

| | |
|----------------------------------|---|
| Hlapljivi organski spojevi (VOC) | <ul style="list-style-type: none"> •Iritacija očiju, nosa i grla •Glavobolje, gubitak koordinacije i mučnina •Oštećenje jetre, bubrega i središnjeg živčanog sustava •Neke organske tvari mogu izazvati rak |
| NO ₂ | <ul style="list-style-type: none"> •Pojačane astmatične reakcije •Oštećenje dišnog sustava koje dovodi do respiratornih simptoma |
| O ₃ | <ul style="list-style-type: none"> •Oštećenje DNA, oštećenje pluća, astma, smanjene respiratorne funkcije |
| SO ₂ | <ul style="list-style-type: none"> •Oštećenje respiratorne funkcije •Astma, kronična opstruktivna bolest pluća i kardiovaskularne bolesti |
| CO _x | <ul style="list-style-type: none"> •Umor, bol u prsima, oštećenje vida, smanjena funkcija mozga |
| Teški metali | <ul style="list-style-type: none"> •Rak, oštećenje mozga •Mutageni i kancerogeni učinci: respiratorne bolesti, kardiovaskularne smrti |
| Radon | <ul style="list-style-type: none"> •Rak pluća |
| Pesticidi | <ul style="list-style-type: none"> •Iritacija očiju, nosa i grla •Oštećenje središnjeg živčanog sustava i bubrega •Povećan rizik od raka |
| Biološki alergeni | <ul style="list-style-type: none"> •Astma i alergije •Respiratorne infekcije, preosjetljivost, respiratorne alergijske bolesti |
| Mikroorganizmi | <ul style="list-style-type: none"> •Groznica, probavni problemi, zarazne bolesti, kronične respiratorne bolesti |

Ilustrativan prikaz gore navedenih učinaka na ljudsko zdravlje dan je na slici 10.



Slika 10. Utjecaj najvažnijih onečišćenja na ljudsko zdravlje (preuzeto i prilagođeno prema [38])

Tijekom proteklih desetljeća, različiti simptomi i bolesti povezani su sa smanjenom kvalitetom zraka unutaršnjeg prostora u zgradama i kućama. Unutarnja izloženost anorganskim, organskim, fizičkim i biološkim onečišćivačima, iako često pri niskim koncentracijama, uobičajena je, sveprisutna i dugotrajna. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji bolest koju mogu imati stanovnici stanova ili kuća odnosi se na bilo koju bolest uzrokovanu čimbenicima unutarnjeg okoliša, a uobičajeno se naziva sindrom bolesne zgrade (engl. *Sick building syndrome*, SBS) [39]. SBS često se odnosi na skupinu simptoma koji su povezani s fizičkim okruženjima određenih zgrada. Akutni učinci SBS-a na zdravlje i udobnost pojavit će se kada pacijenti provedu određeno vrijeme u zgradi, ali njih i njihove uzroke teško je jasno identificirati. Ti su učinci ili lokalizirani u određenim područjima ili rašireni po cijeloj zgradi. Zabilježeno je da se navedeni simptomi pogoršavaju ovisno o vremenu izloženosti u zgradama i mogu nestati ako ljudi provode više vremena izvan zgrada. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji, simptomi SBS-a mogu se podijeliti u četiri kategorije [39]:

- a) iritacija sluznice: iritacija očiju, grla i nosa,
- b) neurotoksični učinci: glavobolje, razdražljivost i umor,

- c) astma i simptomi slični astmi: stezanje u prsima,
- d) iritacija i suhoća kože, gastrointestinalni problemi i drugi.

2.4.2. Fizikalne i kemijske značajke lebdećih čestica odgovornih za neželjene zdravstvene učinke

Postoje čvrsti dokazi da su fine čestice ($< 2,5 \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2,5}$) opasnije od većih (grubih čestica) u smislu smrtnosti te krajnjih točaka kardiovaskularnog i respiratornog sustava. To ne znači da je gruba frakcija PM_{10} bezopasna. U toksikološkim i kontroliranim istraživanjima izloženosti ljudi njihovom djelovanju, utvrđeno je da nekoliko fizičkih, bioloških i kemijskih značajki čestica izaziva kardiopulmonalne reakcije. Ključne značajke za koje je utvrđeno da pridonose toksičnosti u epidemiološkim i kontroliranim istraživanjima izloženosti su sadržaj metala, prisutnost policikličkih aromatskih ugljikovodika, drugih organskih komponenti, endotoksina i mala ($< 2,5 \mu\text{m}$) i izuzetno mala veličina ($< 100 \text{nm}$). Moguće fizičke značajke lebdećih čestica su veličina čestica, površina i njihov broj (značajke koje su međusobno povezane). Što je čestica manja, to je veća površina dostupna za njezinu interakciju s dišnim putevima i za adsorpciju biološki aktivnih tvari. Male čestice općenito izazivaju veću upalu od većih čestica, zbog relativno velike površine djelovanja. Međutim, gruba frakcija lebdećih čestica iz okoline može biti snažnija u induciranju upale od manjih čestica, zbog razlika u kemijskom sastavu. Eksperimentalno je dokazano da inhalirane ultrafine čestice prolaze u krvotok i utječu na proces tromboze [40].

Sve je više dokaza da topljivi metali mogu biti važan uzrok toksičnosti lebdećih čestica iz okoline. Nadalje, dokazano je da metali topljivi u vodi isprani iz čestica lebdećeg pepela zaostalog ulja dosljedno doprinose oštećenju stanica i upalnim promjenama u plućima. Prijelazni metali također su važne komponente povezane s kardiovaskularnim učincima izazvanim lebdećim česticama. Prijelazni metali pojačavaju upalni učinak ultrafina čestica. Međutim, nije utvrđeno da su male količine metala povezane s lebdećim česticama iz okoline u većini okruženja dovoljnih da izazovu zdravstvene učinke. Metali koji se smatraju relevantnima su željezo, vanadij, nikal, cink i bakar. Niz organskih spojeva koji se mogu ekstrahirati iz lebdećih čestica, osobito PAH-ovi, imaju upalne, kao i ostale neželjene učinke. Neki PAH-ovi i njihovi nitro- i oksid-derivati pokazali su se mutagenim u bakterijskim sustavima i sustavima sisavaca i kancerogenim istraživanjima na životinjama, ali većina organskih spojeva odgovornih za većinu mutagenosti okolnog zraka nije identificirana [40].

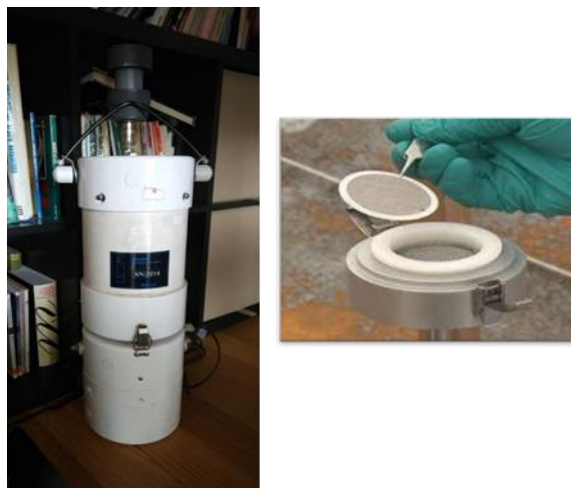
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj istraživanja

Kao što je ranije spomenuto, cilj ovog rada bio je odrediti prostornu raspodjelu masene koncentracije PM₁ frakcije lebdećih čestica te sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika u PM₁ frakciji koja se nalazi u unutarnjem zraku kućanstava. Sakupljanje uzoraka PM₁ frakcije lebdećih čestica izvedeno je pomoću uzorkivača malog volumnog protoka, a analiza policikličkih aromatskih ugljikovodika na uzorcima lebdećih čestica PM₁ provedena je na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu u laboratoriju Zavoda za higijenu okoliša.

3.2. Uzorkovanje PM₁ frakcije lebdećih čestica

Sakupljanje uzoraka PM₁ frakcije lebdećih čestica provedeno je pomoću uzorkivača malog volumnog protoka (Low Volume Sampler LVS/LVS6-RV) tijekom 7 dana na filtre od kvarcnih vlakana (Whatman). Filtri od kvarcnih vlakana promjera 47 mm su prije i poslije uzorkovanja kondicionirani 48 h pri konstantnoj temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka ($20 \pm 1^\circ\text{C}$, 45 - 50 % RH), potom su izvagani na mikrovagi MX 5 (Mettler Toledo) te kondicionirani dodatnih 24 h, a potom još jednom izvagani. Filtri su transportirani na mjesta uzorkovanja u plastičnim Petrijevim zdjelicama kako bi se što više smanjila moguća kontaminacija. Masa lebdećih čestica određena je iz razlike srednjih vrijednosti dviju odvaga filtara s uzorkom i srednje vrijednosti dviju odvaga filtara prije uzorkovanja. Masena koncentracija lebdećih čestica u zraku određena je dijeljenjem mase lebdećih čestica s volumenom zraka koji je prošao kroz filter. Nakon uzorkovanja uzorci su pohranjeni u aluminijske folije i čuvani u zamrzivaču pri temperaturi od -20°C sve do njihove analize. PM₁ frakcija lebdećih čestica u unutarnjem zraku kućanstava sakupljena je na području grada Zagreba i njegove okolice. Uzorci su sakupljeni u periodu od 7. studenoga 2023. do 14. ožujka 2024. Na slici 11 prikazan je uređaj za uzorkovanje PM₁ frakcije lebdećih čestica iz unutarnjeg zraka u kućanstvima.



Slika 11. Uzorkovanje PM₁ frakcije lebdećih čestica

3.3. Određivanja policikličkih aromatskih ugljikovodika u PM₁ frakciji lebdećih čestica u zraku

3.3.1. Priprava uzoraka za analizu

Da bi se odredila masena koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika u PM₁ frakciji, potrebno je provesti ekstrakciju s pogodnim organskim otapalom. Uzorci su ekstrahirani ubrzanom ekstrakcijom pri povišenom tlaku i temperaturi (engl. *Accelerated solvent extraction*, ASE), koja je primjer moderne i učinkovite metode ekstrakcije. To je metoda ekstrakcije koja se provodi u kratkom vremenu, uz povišeni tlak i pri visokoj temperaturi, što omogućava bržu i učinkovitiju ekstrakciju u usporedbi s konvencionalnim metodama. Uređaj koji se koristio za ekstrakciju PAH-ova prikazan je na slici 13, a metoda ekstrakcije je ranije ispitivana i validirana u Zavodu za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada.

Na početku je potrebno sastaviti ekstrakcijsku ćeliju. Shematski prikaz ASE ćelije prikazan je na slici 12. Na dno ćelije postavlja se celulozni filter promjera 27 mm kako bi se spriječilo začepljenje te osigurala čistoća ekstrakta. Zatim se u ćeliju dodaje dijatomejska zemlja koja služi kao adsorbens. Dijatomejska zemlja ima ključnu ulogu u procesu jer upija vlagu iz analita, što poboljšava učinkovitost ekstrakcije i osigurava bolju kvalitetu dobivenih uzoraka.



Slika 12. Shematski prikaz ASE ćelije

U tako pripremljenu ćeliju stavlja se dio filtra s uzorkom, uzorak se pažljivo dodaje, a zatim se ćelija popunjava dijatomejskom zemljom sve do vrha. Time se osigurava da svi dijelovi uzorka budu ravnomjerno izloženi otapalima tijekom ekstrakcije. Ekstrakcijska ćelija se zatvara i proces ekstrakcije započinje prema definiranim parametrima na ASE uređaju, a ekstrakt se sakuplja u jednoznačno označene ASE bočice volumena 60 mL. ASE uređaj za ekstrakciju PAH-ova iz lebdećih čestica prikazan je na slici 13.



Slika 13. Uređaj za ekstrakciju pri povišenom tlaku i temperaturi, ASE

Ekstrakcije je provedena u 2 ciklusa sa smjesom otapala cikloheksana i toluena u omjeru 30:70, pri temperaturi od 125°C i uz volumen otapala koji čini 70 % volumena ćelije. Nakon ekstrakcije ekstrakti su upareni do suha u Rocket uparivaču (GeneVap, Thermo Scientific) prikazanom na slici 14. Tako upareni ekstrakti otopljeni su u 300 µL acetonitrila i prebačeni u HPLC vialu te su bili spremni za kromatografsku analizu.

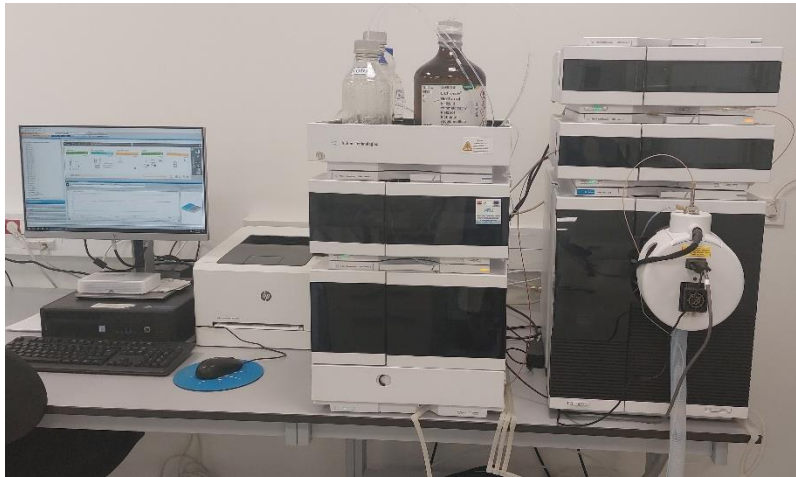


Slika 14. Rocket uparivač

3.3.2. Analiza policikličkih aromatskih ugljikovodika

Masena koncentracija PAH-ova određena je pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti s fluorescentnim detektorom (engl. *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) promjenjivih valnih duljina ekscitacije i emisije. Određivani su sljedeći PAH-ovi: fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo[a]antracen (BaA), krizen (Kri), benzo[j]fluoranten (BjF), benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[k]fluoranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), dibenzo[ah]antracen (DahA), indeno[1,2,3-cd]piren (IP) i benzo[ghi]perilen (BghiP).

Kao pokretna faza korištena je smjesa otapala acetonitrila i vode u omjeru 60:40 s protokom od 0,2 mL min⁻¹. Za razdvajanje PAH-ova korištena je Eclipse PAH kolona (2,1 mm x 100 mm, 5 µm). Tekućinski kromatograf za analizu PAH-ova prikazan je na slici 15.



Slika 15. Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti s fluorescentnim detektorom, HPLC

Ova sofisticirana tehnika omogućava detaljnu analizu PAH-ova u uzorcima zraka, pružajući ključne informacije o prisutnosti i koncentraciji tih spojeva. Rezultati dobiveni HPLC analizom koriste se za procjenu onečišćenja zraka, utvrđivanje izvora onečišćenja i procjenu potencijalnih rizika za zdravlje ljudi i okoliš.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Razine PM₁ frakcije lebdećih čestica i PAH-ova u PM₁ frakciji lebdećih čestica

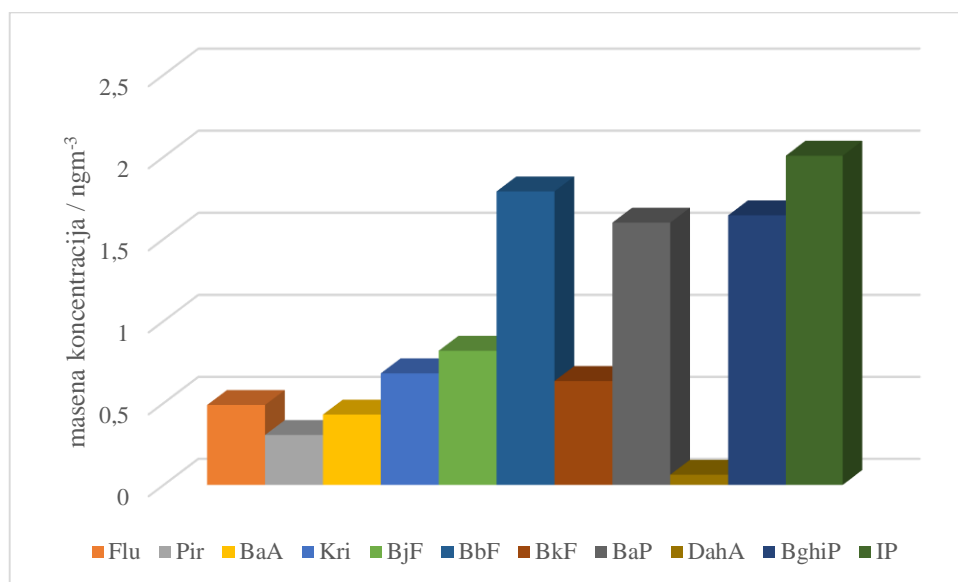
U ukupno 30 skupljenih uzoraka PM₁ frakcije lebdećih čestica detektirano je 11 policikličkih aromatskih ugljikovodika:

- fluoranten (Flu),
- piren (Pir),
- benzoantracen (BaA),
- krizen (Kri),
- benzo[j]fluoranten (BjF),
- benzo[b]fluoranten (BbF),
- benzo[k]fluoranten (BkF),
- benzo[a]piren (BaP),
- dibenz[a,h]antracen (DahA),
- benzo[ghi]perilen (BghiP),
- indeno[1,2,3-cd]piren (IP).

Prosječne tjedne koncentracije PM₁ čestica i PAH-ova u uzorcima skupljenih u svih 30 kućanstva u navedenom periodu nalaze se u tablici 10, a grafički su prikazane na slici 16.

Tablica 10. Prosječne sedmodnevne masene koncentracije PM₁ frakcije lebdećih čestica i PAH-ova u PM₁ frakciji lebdećih čestica u unutarnjem zraku 30 kućanstava na području Zagreba skupljenih u razdoblju 07.11.2023. – 14.03.2024.

| Onečišćujuća tvar (ng/m ³) | Masene koncentracije |
|---|-------------------------|
| PM ₁ (μg/m ³) | 17 |
| Flu | 0,49 |
| Pir | 0,30 |
| BaA | 0,43 |
| Kri | 0,68 |
| BjF | 0,82 |
| BbF | 1,79 |
| BkF | 0,63 |
| BaP | 1,60 |
| DahA | 0,06 |
| BghiP | 1,64 |
| IP | 2,00 |

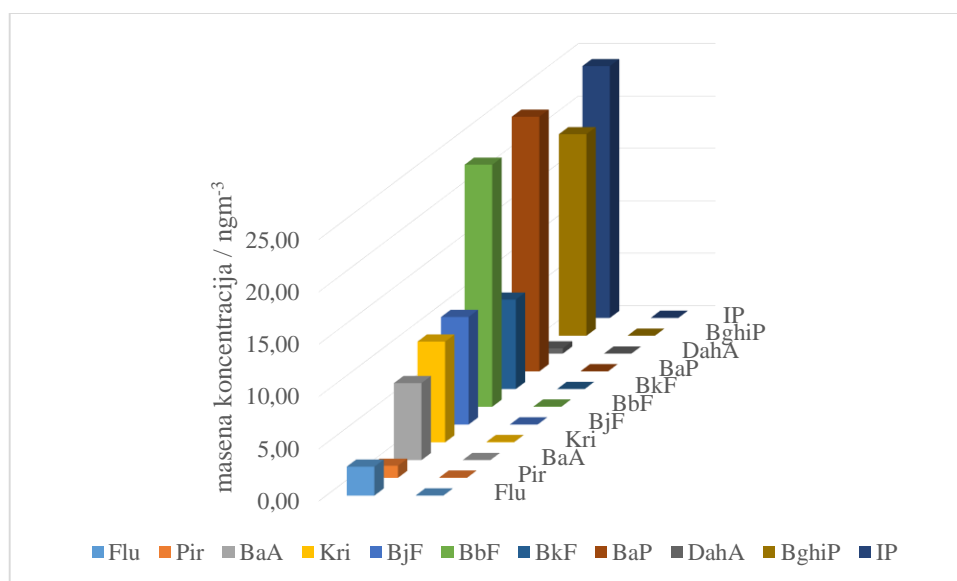


Slika 16. Prosječne sedmodnevne masene koncentracije PAH-ova u unutarnjem zraku 30 kućanstava na području Zagreba sakupljenih u razdoblju 07.11.2023. – 14.03.2024.

Pregled najviših i najnižih koncentracija PM₁ frakcije čestica i PAH-ova u PM₁ frakciji čestica naveden je u tablici 11, a njihova usporedba dana je grafičkim prikazom na slici 17.

Tablica 11. Prikaz najviših i najnižih sedmodnevnih masenih koncentracija PM₁ frakcije lebdećih čestica i PAH-ova u PM₁ frakciji lebdećih čestica u 30 kućanstava na području Zagreba sakupljenih u razdoblju 07.11.2023. – 14.03.2024.

| Onečišćujuća tvar (ng/m ³) | Najviša koncentracija | Najniža koncentracija |
|---|--------------------------|--------------------------|
| PM ₁ (μg/m ³) | 71 | 2 |
| Flu | 2,77 | 0,02 |
| Pir | 1,16 | 0,03 |
| BaA | 7,37 | 0,01 ³ |
| Kri | 9,64 | 0,04 |
| BjF | 10,29 | 0,02 |
| BbF | 23,12 | 0,03 |
| BkF | 8,54 | 0,01 |
| BaP | 24,30 | 0,02 |
| DahA | 0,50 | 0,001 |
| BghiP | 19,24 | 0,01 |
| IP | 24,04 | 0,02 |



Slika 17. Prikaz najviših i najnižih sedmodnevnih masenih koncentracija PM₁ čestica i PAH-ova u PM₁ frakciji lebdećih čestica u 30 kućanstava na području Zagreba sakupljenih u razdoblju 07.11.2023. – 14.03.2024.

Najviša masena koncentracija PM₁ frakcija čestica kao i najviša masena koncentracija svih PAH-ova izmjerena je u uzorku uzorkovanom u kućanstvu na području naselja Trstenik. Osim Trstenika povećanu koncentraciju PM₁ i PAH-ova pokazuju uzorci s područja Sigeta i Jaruna. Dominantni PAH-ovi na gotovo svim mjernim mjestima su benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[a]piren (BaP), benzo[ghi]perilen (BghiP) i indeno[1,2,3-cd]piren (IP).

Najniža masena koncentracija PM₁ frakcija čestica, kao i najniža masena koncentracija svih PAH-ova izmjerena je na području Sesevetskog Kraljevca.

Na temelju samo jednog mjerenja u kućanstvu ne može se donjeti zaključak o onečišćenju unutarnjeg zraka na području Trstenika jer to može biti povezano s brojnim čimbenicima kao što su kvaliteta vanjskog zraka, fizičke karakteristike kućanstva i same navike ukućana. Uočene su značajne prostorne razlike što ukazuje na nužnost daljnjih istraživanja koje će uzeti u obzir gore navedene čimbenike.

Sve izmjerene masene sedmodnevne koncentracije PM₁ frakcija čestica i spomenutih PAH-ova za određene kvartove prikazane su u tablici 12.

Tablica 12. Pregled koncentracija detektiranih PAH-ova unutar kućanstava na području Zagreba i okolice

| Datum | Kvart | C [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] | c (Flu) [ng/m^3] | c (Pir) [ng/m^3] | c (BaA) [ng/m^3] | c (Kri) [ng/m^3] | c (BjF) [ng/m^3] | c (BbF) [ng/m^3] | c (BkF) [ng/m^3] | c (BaP) [ng/m^3] | c (DahA) [ng/m^3] | c (BghiP) [ng/m^3] | c (IP) [ng/m^3] |
|----------------------|----------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---|--------------------------------------|
| 07.11. - 14.11.2023. | Središće | 11,41 | 0,216 | 0,119 | 0,101 | 0,160 | 0,266 | 0,507 | 0,174 | 0,432 | 0,020 | 0,433 | 0,520 |
| 07.11. - 14.11.2023. | Bestovje | 9,56 | 0,444 | 0,264 | 0,181 | 0,279 | 0,462 | 0,996 | 0,324 | 0,907 | 0,044 | 1,034 | 1,291 |
| 09.11. - 16.11.2023. | Središće | 16,38 | 0,273 | 0,145 | 0,118 | 0,215 | 0,303 | 1,203 | 0,400 | 0,896 | 0,057 | 1,163 | 1,418 |
| 14.11. - 21.11.2023. | Remete | 16,94 | 0,367 | 0,393 | 0,084 | 0,193 | 0,165 | 0,337 | 0,106 | 0,213 | 0,023 | 0,386 | 0,414 |
| 20.11. - 27.11.2023. | Središće | 14,09 | 0,424 | 0,394 | 0,259 | 0,427 | 0,549 | 1,127 | 0,381 | 0,916 | 0,057 | 1,115 | 1,190 |
| 21.11. - 28.11.2023. | Novi Zagreb | 17,12 | 0,315 | 0,252 | 0,186 | 0,321 | 0,569 | 1,159 | 0,384 | 1,018 | 0,050 | 1,225 | 1,325 |
| 21.11. - 28.11.2023. | Sesvete | 16,55 | 0,293 | 0,171 | 0,079 | 0,145 | 0,249 | 0,686 | 0,220 | 0,601 | 0,045 | 0,925 | 1,007 |
| 21.11. - 28.11.2023. | Ses. Kraljevac | 2,31 | 0,021 | 0,028 | 0,014 | 0,036 | 0,020 | 0,034 | 0,012 | 0,018 | 0,001 | 0,013 | 0,021 |
| 28.11. - 05.12.2023. | Maksimir | 13,38 | 0,849 | 0,591 | 0,371 | 0,620 | 0,779 | 1,557 | 0,532 | 1,320 | 0,058 | 1,279 | 1,512 |
| 29.11. - 06.12.2023. | Šalata | 8,89 | 0,132 | 0,166 | 0,043 | 0,109 | 0,077 | 0,147 | 0,049 | 0,093 | 0,010 | 0,116 | 0,154 |
| 29.11. - 06.12.2023. | Šalata | 9,86 | 0,250 | 0,275 | 0,104 | 0,192 | 0,225 | 0,472 | 0,153 | 0,400 | 0,031 | 0,554 | 0,646 |
| 06.12. - 13.12.2023. | Srednjaci | 16,20 | 0,748 | 0,534 | 0,395 | 0,693 | 1,564 | 1,956 | 0,680 | 1,652 | 0,090 | 1,760 | 1,906 |
| 07.12. - 14.12.2023. | Ksaver | 16,23 | 0,518 | 0,315 | 0,415 | 0,753 | 0,915 | 2,025 | 0,719 | 1,645 | 0,075 | 2,248 | 2,301 |
| 23.01. - 30.01.2024. | Špansko | 16,51 | 0,850 | 0,409 | 0,399 | 0,844 | 0,994 | 2,265 | 0,793 | 1,632 | 0,069 | 2,140 | 2,484 |
| 23.01. - 30.01.2024. | Siget | 50,08 | 1,117 | 0,611 | 0,740 | 1,445 | 1,154 | 3,218 | 1,131 | 3,063 | 0,096 | 3,308 | 3,758 |
| 30.01. - 06.02.2024. | Jarun | 30,70 | 0,900 | 0,570 | 0,443 | 1,059 | 1,166 | 2,874 | 1,033 | 1,650 | 0,082 | 2,422 | 2,827 |
| 30.01. - 06.02.2024. | Dugave | 23,94 | 0,454 | 0,326 | 0,287 | 0,545 | 0,760 | 1,343 | 0,464 | 0,951 | 0,055 | 1,237 | 1,527 |
| 06.02. - 13.02.2024. | Lanište | 9,10 | 0,258 | 0,127 | 0,084 | 0,184 | 0,278 | 0,639 | 0,222 | 0,352 | 0,050 | 0,585 | 0,774 |
| 07.02. - 14.02.2024. | Kustošija | 7,57 | 0,232 | 0,146 | 0,088 | 0,169 | 0,213 | 0,524 | 0,179 | 0,395 | 0,028 | 0,553 | 0,690 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|
| 08.02. - 15.02.2024. | Trstenik | 70,94 | 2,773 | 1,163 | 7,365 | 9,637 | 10,288 | 23,120 | 8,544 | 24,305 | 0,502 | 19,242 | 24,042 |
| 08.02. - 15.02.2024. | Jarun | 12,58 | 0,172 | 0,120 | 0,054 | 0,141 | 0,378 | 0,471 | 0,156 | 0,316 | 0,045 | 0,661 | 0,788 |
| 14.02. - 21.02.2024. | Prisavlje | 13,79 | 0,325 | 0,191 | 0,094 | 0,198 | 0,237 | 0,765 | 0,251 | 0,617 | 0,041 | 0,763 | 1,187 |
| 20.02. - 27.02.2024. | Centar | 7,58 | 0,212 | 0,148 | 0,067 | 0,148 | 0,138 | 0,460 | 0,156 | 0,345 | 0,024 | 0,497 | 0,630 |
| 20.02. - 27.02.2024. | Prisavlje | 3,47 | 0,129 | 0,104 | 0,042 | 0,098 | 0,206 | 0,201 | 0,069 | 0,140 | 0,010 | 0,152 | 0,204 |
| 27.02. - 05.03.2024. | Prisavlje | 15,55 | 0,374 | 0,254 | 0,140 | 0,297 | 0,434 | 0,869 | 0,296 | 0,552 | 0,052 | 0,765 | 1,077 |
| 27.02. - 05.03.2024. | Centar | 15,89 | 0,421 | 0,321 | 0,142 | 0,295 | 0,389 | 0,832 | 0,285 | 0,591 | 0,040 | 0,765 | 0,988 |
| 28.02. - 06.03.2024. | Kerestinec | 10,86 | 0,251 | 0,210 | 0,075 | 0,220 | 0,258 | 0,570 | 0,192 | 0,318 | 0,045 | 0,632 | 0,940 |
| 06.06. - 13.03.2024. | Srednjaci | 13,98 | 0,343 | 0,218 | 0,087 | 0,232 | 0,391 | 0,700 | 0,239 | 0,357 | 0,048 | 0,649 | 0,925 |
| 07.03. - 14.03.2024. | Ivanić Grad | 11,09 | 0,276 | 0,183 | 0,150 | 0,311 | 0,434 | 0,941 | 0,313 | 0,657 | 0,056 | 0,967 | 1,307 |
| 07.03. - 14.03.2024. | Gradići | 29,98 | 0,708 | 0,397 | 0,273 | 0,466 | 0,702 | 1,695 | 0,569 | 1,630 | 0,068 | 1,733 | 2,353 |

4.2. Procjena izvora onečišćenja unutarnjeg zraka

Specifični omjeri pojedinačnih PAH-ova karakteristični su za neke procese izgaranja i u brojnim istraživanjima korišteni su dijagnostički omjeri PAH-ova za prepoznavanje potencijalnih izvora onečišćenja [6]. Dijagnostički omjeri PAH-ova mogu pružiti ključne podatke za identifikaciju glavnih izvora emisije PAH-ova, što se može postići usporedbom omjera parova emisija PAH-ova koji se često nalaze. U ovom istraživanju odabrani su sljedeći omjeri: $IP/(IP + BghiP)$, $BaP/BghiP$, $Flu/(Flu + Pyr)$ i $BaP/(BaP + Kri)$. Vrijednosti utvrđene u ovom eksperimentu uspoređene su s istim dijagnostičkim omjerima izračunatim iz karakterističnih izvora emisije na temelju relevantne literature.

Omjeri $IP/(IP + BghiP)$ u rasponu od 0,35 do 0,7 povezani su s dizelskim gorivom, dok neki istraživači navode da vrijednost od 0,56 ukazuje na izgaranje ugljena [6, 41]. Za omjer $BaP/BghiP$, vrijednosti između 0,3 i 0,4 uobičajene su za promet, 0,46–0,81 za izgaranje dizela, a 0,9–6,6 za izgaranje ugljena [41]. Omjer $Flu/(Flu + Pyr)$ u rasponu od 0,2 do 0,5 sugerira prisutnost dizela, dok omjer od 0,4 do 0,5 ukazuje na tekuće fosilno gorivo, a vrijednosti veće od 0,5 na izgaranje drva. Na kraju, omjer $BaP/(BaP + Kri)$ manji od 0,5 ukazuje na dizel, dok vrijednosti veće od 0,5 ukazuju na benzin [6, 41, 42]. Prosječni dijagnostički omjeri PAH-ova prikazani su u tablici 13.

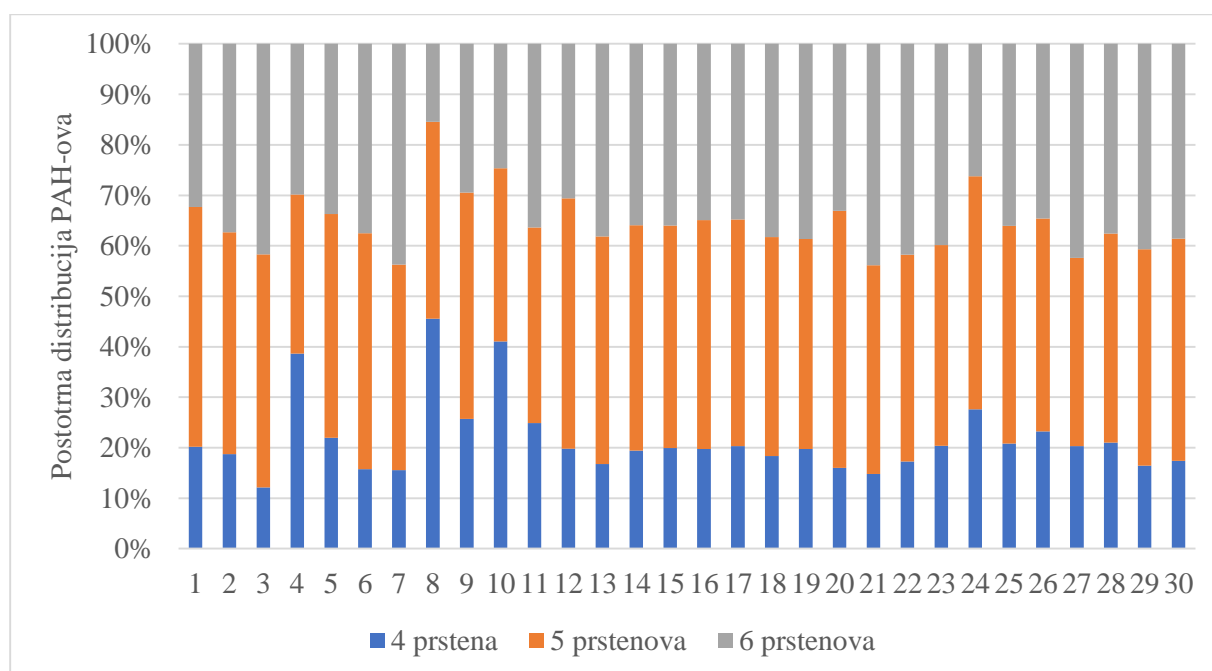
Tablica 13. Usporedba prosječnih dijagnostičkih omjera PAH-ova u PM₁ u ovom istraživanju i glavnih izvora emisije [6, 41, 42].

| Dijagnostički omjer | Literatura | | Ovo istraživanje | | |
|---------------------|---|--|------------------|------------|------------------------------------|
| | Vrijednost omjera | Izvor | Prosječni omjer | Percentil* | Potencijalni izvor |
| Flu/(Flu + Pyr) | 0,2-0,5 0,4-0,5 >0,5 <0,4 | dizel tekuće fosilno gorivo izgaranje drva fosilna goriva | 0,09 | 62 | fosilna goriva |
| BaP/BghiP | 0,3-0,4 0,46-0,81 0,9-6,6 <0,6 | promet dizel izgaranje drva ili ugljena emisije izvan prometa | 0,14 | 86 | emisije koje ne potječu iz prometa |
| BaP/(BaP + Kri) | <0,5 >0,5 0,07-0,24 | dizel benzin izgaranje ugljena, biomasa | 0,1 | 68 | dizel, izgaranje ugljena |
| IP/(IP + BghiP) | 0,35-0,7 0,56 <0,2 | dizel ugljen fosilna goriva | 0,08 | 45 | fosilna goriva |

* percentil kojem odgovara prosječna vrijednost

U ovom radu prosječni omjer IP/(IP + BghiP) iznosi 0,08, što sugerira da su proizvedeni PAH-ovi proizašli iz emisije fosilnih goriva. Ta vrijednost odgovara vrijednosti 45. percentila, odnosno 45 % uzoraka (kućanstava) imalo je vrijednost omjera manju od 0,08. Prosječni omjer BaP/(BaP + Kri) je 0,1 i predstavlja 68. percentil. Ostalih 32 % rezultata bilo je više od prosječne vrijednosti omjera. Ovaj prosječni omjer ukazuje na izgaranje ugljena i sagorijevanje biomase kao potencijalne izvore. Prosječna vrijednost omjera Flu/(Flu + Pyr) iznosi 0,09 što ukazuje na izgaranje fosilnih goriva kao potencijalni izvor PAH-ova. 62 % kućanstava imalo je vrijednost omjera manju od 0,09. Prosječna vrijednost omjera BaP/BghiP iznosi 0,14. Ova vrijednost upućuje na emisije koje ne potječu iz prometa. 86 % rezultata pokazuje manju vrijednost omjera od prosječne. Iz navedenog se može zaključiti da na koncentracije PAH-ova u zatvorenim prostorima utječu vanjski izvori.

Prema broju aromatskih prstenova koje posjeduju, PAH spojevi mogu se jednostavno kategorizirati u: PAH-ove s 2 prstena, PAH-ove s 3 prstena, PAH-ove s 4 prstena, PAH-ove s 5 prstenova i PAH-ove sa 6 prstenova. U ovom slučaju 11 detektiranih PAH-ova dijeli se prema sljedećim kategorijama: 4 prstena (Flu, Pir, BaA, Kri), 5 prstenova (BjF, BbF, BkF, BaP, DahA) i 6 prstenova (BghiP, IP). Slika 18 prikazuje postotak PAH-ova s različitim brojem prstenova u odnosu na ukupnu koncentraciju PAH-ova u PM₁ frakciji na mjestima uzorkovanja, tj. u 30 kućanstava.



Slika 18. Postotna distribucija PAH-ova s različitim brojem prstenova

PAH-ovi s 4 prstena imali su manji doprinos ukupnoj koncentraciji PAH-ova (oko 20 %), dok su PAH-ovi s 5 ili 6 prstenova imali puno veći doprinos (oko 40 %). Već je prethodno istaknuto da je velika sklonost komponenti PAH-ova s prstenom od 4 do 6 da ih manje čestice adsorbiraju i čvrsto kondenziraju, zbog dostupnosti velike površine. To je jedan od vjerojatnih objašnjenja većeg doprinosa PAH-ova s većim brojem prstenova u odnosu na doprinos PAH-ova s 2 ili 3 prstena koji su prisutni u plinovitoj fazi [3].

4.3. Karcinogena i mutagena aktivnost

Procjena izloženosti policikličkim aromatskim ugljikovodicima važna je zbog njihove raširene prisutnosti u okolišu i njihove toksikološke važnosti, posebno za osjetljivu populaciju kao što su djeca i njihovo zdravlje. Benzo(a)piren korišten je kao pokazatelj utjecaja PAH-ova na zdravlje ljudi. Kancerogeno i mutageno djelovanje pojedinih PAH-ova procijenjeno je na temelju faktora toksične ekvivalencije (engl. *Toxic equivalency factors*, TEFs) i mutagene ekvivalencije (engl. *Mutagenic equivalency factors*, MEFs) iz literature. Mutageni (engl. *Mutagenic equivalent*, MEQ) i karcinogeni (engl. *Carcinogenic equivalent*, TEQ) ekvivalenti izraženi u ng/m³ izračunati su množenjem koncentracija svakog pojedinog PAH spoja s njegovim faktorom mutagene ekvivalencije (MEF) za mutageni potencijal u odnosu na BaP i faktorom karcinogene ekvivalencije (TEF) za karcinogeni potencijal u odnosu na BaP [1, 6]. Razine MEQ i TEQ izračunate su korištenjem odgovarajućih vrijednosti MEF-a i TEF-a (tablica 14) prema sljedećim jednadžbama [1]:

$$MEQ = \sum_{i=1}^N (PAH)_i \cdot MEF_i$$

$$TEQ = \sum_{i=1}^N (PAH)_i \cdot TEF_i$$

Kancerogeni potencijal (engl. *Carcinogenic potential*, CP) i doprinos ukupne mutagenosti izražen kao mutageni potencijal (engl. *Mutagenic potential*, MP) određuju se korištenjem sljedećih jednadžbi [1]:

$$CP_i = \frac{\frac{(PAH)_i}{(BaP)} \cdot TEF_i}{\sum_{i=1}^N \frac{(PAH)_i}{(BaP)} \cdot TEF_i} \cdot 100\%$$

$$MP_i = \frac{\frac{(PAH)_i}{(BaP)} \cdot MEF_i}{\sum_{i=1}^N \frac{(PAH)_i}{(BaP)} \cdot MEF_i} \cdot 100\%$$

Tablica 14. Mutageni i karcinogeni faktori ekvivalencije za PAH-ove [1]

| PAH | MEF | TEF |
|-------|-------|-------|
| Flu | - | 0,001 |
| Pir | - | 0,001 |
| BaA | 0,082 | 0,1 |
| Kri | 0,017 | 0,01 |
| BbF | 0,25 | 0,1 |
| BkF | 0,11 | 0,1 |
| BaP | 1,0 | 1,0 |
| DahA | 0,29 | 1,0 |
| BghiP | 0,19 | 0,01 |
| IP | 0,31 | 0,1 |

Mutageni ekvivalent (MEQ) i mutageni potencijal (MP) za prikupljene uzorke iz kućanstava na području Zagreba i okolice prikazani su u tablici 15, a karcinogeni ekvivalent (TEQ) i kancerogeni potencijal (CP) u tablici 16.

Tablica 15. Mutageni ekvivalent (MEQ) i mutageni potencijal (MP) PAH-ova

| PAH | MEQ (ng/m ³) | MP (%) |
|-------|--------------------------|--------|
| BaA | 0,005 | 1,13 |
| Kri | 0,001 | 0,37 |
| BbF | 0,06 | 14,36 |
| BkF | 0,01 | 2,24 |
| BaP | 0,23 | 51,33 |
| DahA | 0,003 | 0,58 |
| BghiP | 0,04 | 10,03 |
| IP | 0,09 | 19,96 |
| ΣPAH | 0,439 | 100,00 |

Tablica 16. Karcinogeni ekvivalent (TEQ) i kancerogeni potencijal (CP) PAH-ova

| PAH | TEQ (ng/m³) | CP (%) |
|--------------|-------------------------------|---------------|
| Flu | 0 | 0,02 |
| Pir | 0 | 0,01 |
| BaA | 0,006 | 1,98 |
| Kri | 0,001 | 0,31 |
| BbF | 0,026 | 8,24 |
| BkF | 0,009 | 2,92 |
| BaP | 0,23 | 73,64 |
| DahA | 0,009 | 2,88 |
| BghiP | 0,002 | 0,76 |
| IP | 0,03 | 9,24 |
| ΣPAH | 0,313 | 100 |

Izračunati mutageni ekvivalent za detektirane PAH-ove u uzorcima iznosi 0,439 ng/m³, dok karcinogeni ekvivalent iznosi 0,313 ng/m³. Najveći udio u MEQ i TEQ izračunat je za BaP. Ovi rezultati sugeriraju prikladnost BaP-a kao markera mutagenog i kancerogenog potencijala smijese PAH-ova u zraku. Razine za dobivene ekvivalente su niske, stoga ne ukazuju na lošu kvalitetu unutarnjeg zraka.

5. ZAKLJUČAK I PREPORUKE ZA BUDUĆA ISTRAŽIVANJA

Kada se procjenjuje utjecaj onečišćenja na ljudsko zdravlje važno je staviti naglasak na analizu onečišćenja unutarnjeg zraka. Kvaliteta zraka u zatvorenim prostorima često je presudna, jer ljudi većinu svog vremena provode u unutarnjim prostorima. Pored toga, onečišćenja unutar domova, ureda i drugih zatvorenih prostora mogu biti štetnija zbog dužeg izlaganja, a neka se mogu pronaći samo u zatvorenim prostorima dok ih u vanjskoj atmosferi nema.

Mjerenjem koncentracija lebdećih čestica PM₁ frakcije u kućanstvima na području Zagreba i okolice dobiven je uvid o kvaliteti unutarnjeg zraka. PM₁ čestice, za razliku od PM₁₀ i PM_{2,5}, ne podliježu standardima kvalitete zraka, niti preporukama WHO-a. Stoga se ne mjere rutinski, iako imaju veći potencijal da izazovu štetne učinke na zdravlje ljudi.

Na temelju dobivenih rezultata uočeno je da se tjedne masene koncentracije PM₁ čestica kreću između 2,31 i 70,4 µg/m³. Najviša masena koncentracija PM₁ frakcije čestica, kao i najviša masena koncentracija svih PAH-ova, izmjerena je u kućanstvu koje se nalazi u području naselja Trstenik. Najniža masena koncentracija PM₁ frakcije čestica kao i najniža masena koncentracija svih PAH-ova izmjerena je u kućanstvu koje se nalazi na području Sesevetskog Kraljevca. Razlika u koncentraciji čestica u različitim kućanstvima ovisi o načinu grijanja, izolaciji, starosti građevine, kao i o vanjskim čimbenicima, poput blizine prometnice ili industrijskog postrojenja.

U gotovo svim kućanstvima najzastupljeniji policiklički aromatski ugljikovodici bili su benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[a]piren (BaP), benzo[ghi]perilen (BghiP) i indeno[1,2,3-cd]piren (IP). Navedeni spojevi uglavnom nastaju kao rezultat upotrebe loživog ulja, kuhanja na otvorenom plamenu te pušenja unutar domaćinstava, što je potvrđeno izračunima dijagnostičkih omjera. Nađeno je da PAH-ovi s 5 i 6 prstenova imaju veći doprinos ukupnoj koncentraciji PAH-ova od onih s 4 prstena. To proizlazi iz činjenice da PM₁ čestice pokazuju veću sklonost da čvrsto vežu PAH-ove s većim brojem prstenova zbog veće dostupne površine. Iz dijagnostičkih omjera PAH-ova zaključeno je da su fosilna goriva i sagorijevanje ugljena glavni izvori PAH-ova na mjernim mjestima, iako je moguće i postojanje nekih uređaja u kućanstvima koji sagorijevaju fosilna goriva (npr. plinski grijač vode). S obzirom da su mjerenja provedena u zimskim mjesecima (od 11. do 3. mjeseca) moguće je da je grijanje značajan izvor primjene fosilnih goriva (prirodni plin, ugljen).

U budućim istraživanjima potrebno je posvetiti veću pažnju kvaliteti zraka u zatvorenim prostorima. Prilikom traženja najboljeg načina za rješavanje tog problema, važno je razmotriti

sve specifične značajke i način ponašanja onečišćujućih tvari. Iako su učinci pojedinačnih onečišćenja na zdravlje dobro istraženi, velik izazov je procjena utjecaja smjese niskih koncentracija različitih onečišćujućih tvari te njihovog mogućeg sinergističkog djelovanja. Sinergističko djelovanje otežava preciznu procjenu rizika za zdravlje i zahtijeva integrirani pristup u proučavanju i upravljanju kvalitetom unutarnjeg zraka.

U budućim istraživanjima potrebno je napraviti analizu unutarnjeg zraka u većem broju kućanstva na istom području te koncentracije onečišćujućih tvari staviti u korelaciju s brojnim čimbenicima kao što su kvaliteta vanjskog zraka, fizičke karakteristike kućanstva i same navike ukućana.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

| | |
|-------------------|--|
| PM | lebdeće čestice (engl. <i>particulate matter</i> , PM) |
| PM _{0,1} | lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 0,1 µm |
| PM ₁ | lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 1 µm |
| PM _{2,5} | lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 µm |
| PM ₁₀ | lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 µm |
| EPA | Europska agencija za zaštitu okoliša (engl. <i>Environmental Protection Agency</i>) |
| VOC | hlapljivi organski spojevi (engl. <i>volatile organic compounds</i>) |
| IAQ | kvaliteta zraka u zatvorenim prostorima (engl. <i>Indoor Air Quality</i>) |
| ASHRAE | Američko društvo inženjera za grijanje, hlađenje i klimatizaciju (engl. <i>American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers</i>) |
| IARC | Međunarodna agencija za istraživanje raka (engl. <i>International Agency for Research on Cancer</i>) |
| PAH | policiklički aromatski ugljikovodici (engl. <i>Polycyclic aromatic hydrocarbon</i>) |
| PCB | poliklorirani bifenili (engl. <i>Polychlorinated biphenyl</i>) |
| PCDD | poliklorirani dibenzo-p-dioksini (engl. <i>Polychlorinated-p-dioxin</i>) |
| PCDE | poliklorirani dibenzofurani (engl. <i>Polychlorinated dibenzofuran</i>) |
| PBDE | polibromirani difenil-eteri (engl. <i>Polybrominated diphenyl ether</i>) |
| MTBE | metil tert-butil eter |
| Flu | fluoranten |
| Pir | piren |
| BaA | benzo[a]antracen |
| Kri | krizen |
| BjF | benzo[j]fluoranten |
| BbF | benzo[b]fluoranten |
| BkF | benzo[k]fluoranten |
| BaP | benzo[a]piren |
| DahA | dibenzo[a,h]antracen |
| BghiP | benzo[ghi]perilen |
| IP | indeno[1,2,3-cd]piren |
| LPG | ukapljeni naftni plin |

| | |
|-----------------|---|
| ETS | dim duhana iz okoliša |
| GV | granična vrijednost |
| TVOC | ukupni hlapljivi organski spojevi |
| SBS | sindrom bolesne zgrade |
| ASE | ekstrakcija pri povišenom tlaku i temperaturi |
| HPLC | tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti |
| MEQ | mutageni ekvivalent |
| TEQ | karcinogeni ekvivalent |
| MEF | faktor mutagene ekvivalencije |
| TEF | faktor toksične ekvivalencije |
| CP _i | kancerogeni potencijal |
| MP _i | mutageni potencijal |

7. LITERATURA

- [1] Błaszczyk, E., Rogula-Kozłowska, W., Klejnowski, K., Fulara, I., Mielżyńska-Švach, D., Polycyclic aromatic hydrocarbons bound to outdoor and indoor airborne particles (PM_{2.5}) and their mutagenicity and carcinogenicity in Silesian kindergartens, Poland, *Air Qual. Atmos. Health*, **10** (2016) 389-400.
- [2] Correa-Ochoa, M.A., Bedoya, R., Gómez, L.M., Aguiar, D., Palacio-Tobón, C.A., Colorado, H.A., A Review on the Characterization and Measurement of the Carbonaceous Fraction of Particulate Matter, *Sustainability*, **15** (2023) 8717.
- [3] Jahedi, F., Dehdari Rad, H., Goudarzi, G., Tahmasebi Birgani, Y., Babaei, A. A., Ahmadi Angali, K., Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀ atmospheric particles: identification, sources, temporal and spatial variations, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, **19** (2021) 851–866.
- [4] Seinfeld, J., Pandis, S., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 1998., str.1248.
- [5] Šega, K., Lebdeće čestice (Aerosoli), *Gospodarstvo i okoliš*, **66** (2004) 11-16.
- [6] Jakovljević, I., Sever Štrukil, Z., Godec, R., Bešlić, I., Davila, S., Lovrić, M., Pehnc, G., Pollution Sources and Carcinogenic Risk of PAHs in PM₁ Particle Fraction in an Urban Area, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **17** (2020) 9587.
- [7] Pöschl, U., Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects, *Angew. Chemie*, **46** (2005) 7520–7540.
- [8] Environmental Protection Agency, Particulate Matter, <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM> (pristup 15. lipnja 2024.)
- [9] Kwon, H.S., Ryu, M.H., Carlsten, C., Ultrafine particles: unique physicochemical properties relevant to health and disease, *Exp. Mol. Med.*, **52** (2020) 318–328.
- [10] European Environment Agency, What is particulate matter and what are its effects on human health?, (2024), <https://www.eea.europa.eu/en/about/contact-us/faqs/what-is-particulate-matter-and-what-are-its-effects-on-human-health> (pristup 26. lipnja 2024.)
- [11] Nadali, A., Arfaenia, H., Asadgol, Z., Fahiminia, M., Indoor and outdoor concentration of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in residential building and evaluation of negative air ions (NAIs) in indoor PM removal, *Environ. Pollut. Bioavailab.*, **32** (2020), 47-55.

- [12] Dvorščak, M., Jakovljević, I., Jagić, K., Tariba Lovaković, B., Klinčić D., Polybrominated diphenyl ethers and polycyclic aromatic hydrocarbons in dust from different indoor environments in Zagreb, Croatia: Levels and human exposure assessment, *Indoor Air*, **32** (2022) 13145.
- [13] Ellerker, T., What Impacts Air Quality In Your House?, *Urban Cooling*, (2022), <https://www.urbancooling.com/blog/what-impacts-air-quality-in-your-house> (pristup 1. srpnja 2024.)
- [14] Bergmans, B., Cattaneo, A., Duarte, R. M. B. O., Gomes, J. F. P., Saraga, D. E., Ródenas García, M., Querol, X., Liotta, L. F., Safell, J., Spinazzé, A., Rovelli, S., Borghi, F., Cavallo, D. M., Villanueva, F., Di Gilio, A., Maggos, T., Mihucz, V. G., Ia, M. R. O. G., Spinazz, A., Particulate matter indoors: a strategy to sample and monitor size-selective fractions, *Applied Spectroscopy Reviews*, **57** (2022) 675–704.
- [15] Papathanasiou, S., See The Air: Proof that Air pollution kills, Independently Published, 2022., str.110.
- [16] Sarwar, G., Olson, D. A., Corsi, R. L., Weschler, C. J., Indoor Fine Particles: The Role of Terpene Emissions from Consumer Products, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **54** (2004) 367–377.
- [17] Piasecki, M., Kostyrko, K.B., Combined Model for IAQ Assessment: Part 1—Morphology of the Model and Selection of Substantial Air Quality Impact Sub-Models, *Appl. Sci.*, **9** (2019) 3918.
- [18] Tran, V. V., Park, D., Lee, Y. C., Indoor Air Pollution, Related Human Diseases, and Recent Trends in the Control and Improvement of Indoor Air Quality, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **17** (2020) 2927.
- [19] Dobrzyńska, M. M., Gajowik, A., Wieprzowski, K., Radon – Occurrence and Impact on the Health, *Rocz. Panstw. Zakl. Hig.*, **74** (2023) 5-14.
- [20] Godec, R., Ugljik u lebdećim česticama u zraku, *Arh. Hig. Rada Toksikol.*, **59** (2008) 309-318.
- [21] Jones, K. K. C., de Voogt, P., Persistent organic pollutants (POPs): state of the science, *Environmental Pollution*, **100** (1999) 209–221.
- [22] Zabiegała, B., Organic Compounds in Indoor Environments, *Polish J. of Environ. Stud.*, **15** (2006) 383-393.

- [23] Jakovljević, I., Sever Štrukil, Z., Peh nec, G., Bešlić, I., Milinković, A., Bakija Alempijević, S., Frka, S., Comparison of PAH Mass Concentrations in Aerosols of the Middle Adriatic Coast Area and Central Croatia, **69** (2020) 75-82.
- [24] Jakovljević, I., Peh nec, G., Vadjić, V., Šišović, A., Davila, S., Bešlić, I., Carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons bounded on particle fraction, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22** (2015) 15931-15940.
- [25] Pooltawee, J., Pimpunchat, B., Junyapoon, S., Size distribution, characterization and risk assessment of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons during haze periods in Phayao Province, northern Thailand, *Air Qual. Atmos. Health*, **10** (2017) 1097–1112.
- [26] Wang, M., Jia, S., Lee, S. H., Chow, S., Fang, M., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor environments are still imposing carcinogenic risk, *J. Hazard. Mater.*, **409** (2021) 124531.
- [27] Choi, H., Harrison, R., Komulainen, H., Delgado Saborit, J. M., Polycyclic aromatic hydrocarbons - WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants, World Health Organization, Geneva, 2010.
- [28] Ghosal, D., Ghosh, S., Dutta, T., Ahn, Y. H., Current State of Knowledge in Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review, *Front. Microbiol.*, **7** (2016) 1369.
- [29] Raiyani, C. V., Shah, S. H., Desai, N. M., Venkaiah, K., Patel, J. S., Parikh, D. J., Kashyap, S. K., Characterization and problems of indoor pollution due to cooking stove smoke, *Atm. Environ., Part A: General Topics*, **27** (1993) 1643-1655.
- [30] Jakovljević, I., Žužul, S., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air, *Arh. Hig. Rada.*, **62** (2011) 357-370.
- [31] Zakon o zaštiti zraka NN 127/19, <https://www.zakon.hr/z/269/Zakon-o-za%C5%A1titi-zraka> (pristup 23. lipnja 2024.)
- [32] Pravilnik o praćenju kvalitete zraka NN 72/20, Ministarstvo zaštite okoliša i energetike, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_06_72_1410.html (pristup 24. lipnja 2024.)
- [33] Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku NN 77/20, Vlada Republike Hrvatske, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_07_77_1465.html (pristup 24. lipnja 2024.)

- [34] European Environment Agency, González Ortiz, A., Guerreiro, C. and Soares, J., Air quality in Europe – 2020 report, Publications Office, 2020.
- [35] Bennitt, F. B., Wozniak, S. S., Causey, K., Burkart, K., Brauer, M., Estimating Disease Burden Attributable to Household Air Pollution: New Methods within the Global Burden of Disease Study, *Lancet Glob. Health*, **9** (2021) 18.
- [36] Department of occupational safety and health, Ministry of Human Resources, Malaysia, Indoor Air Quality, <https://www.dosh.gov.my/index.php/chemical-management-v/indoor-air-quality> (pristup 10. srpnja 2024.)
- [37] Gibson, E. A., Siegel, E. L., Eniola, F., Herbstman, J. B., Factor-Litvak, P., Effects of polybrominated diphenyl ethers on child cognitive, behavioral, and motor development, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **15** (2018) 1636.
- [38] European Environmental Agency, Healthy environment, healthy lives: how the environment influences health and well-being in Europe, Publications Office, 2020., <https://www.eea.europa.eu/publications/healthy-environment-healthy-lives> (pristup 30. kolovoza 2024.)
- [39] Marmot, A.F., Eley, J., Stafford, M., Stansfeld, S.A., Warwick, E., Marmot, M.G., Building health: An epidemiological study of "sick building syndrome" in the whitehall II study, *Occup. Environ. Med.*, **63** (2006) 283–289.
- [40] World Health Organization, Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, 2003, 1-92.
- [41] Agudelo-Castañeda, D.M., Teixeira, E.C., Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM₁₀, *Atmos. Environ.*, **96** (2014) 186–200.
- [42] Kumar, B., Goel, G., Gaur, R., Prakash, D., Kumar, S., Sharma, S., Distribution, Composition Profiles and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Roadside Soil of Delhi, India, *Environ. Earth Sci.*, **2** (2011) 10-19.