

Policiklički aromatski ugljikovodici u okolišu

Košćak, Tajana

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:708695>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

TAJANA KOŠČAK

POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U OKOLIŠU

ZAVRŠNI RAD

Varaždin, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U OKOLIŠU

KANDIDAT:

Tajana Koščak

MENTOR:

izv. prof. dr. sc. Anita Ptiček Siročić

KOMENTOR:

izv. prof. dr. sc. Nikola Sakač

Varaždin, 2019.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnica: TAJANA KOŠČAK

Matični broj: 2525 - 2015./2016.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U OKOLIŠU

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Opći dio
3. Zaključak
4. Literatura

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 18.03.2019.

Rok predaje: 05.09.2019.

Mentor:


Izv.prof.dr.sc. Anita Pticek Siročić

Drugi mentor/komentor:


Izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač

Predsjednik Odbora za nastavu:


Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović



IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

Policiklički aromatski ugljikovodici u okolišu

(naslov završnog rada)

isključivo rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima i oslanja na objavljenu literaturu te je izrađen pod mentorstvom **izv. prof. Anite Ptiček Siročić**. Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada, te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem, također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj, ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 02.09.2019

Tajana Koščak

(ime i prezime)

Košćak

(vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) su organski spojevi u čijoj se strukturi nalaze dva ili više kondenzirana aromatska benzenska prstena, a razlikuju se prema fizikalnim i kemijskim svojstvima. Najčešći izvori nastajanja su procesi pirolize, nekvalitetno izgaranje organskih materijala, a prisutni su i u ispušnim plinovima motornih vozila i duhanskom dimu. Policiklički aromatski ugljikovodici topljivi su u lipidima, inertni i stabilni na određenim temperaturama, vežu se s organskim i anorganskim česticama uslijed čega se najveće koncentracije PAU nalaze u tlu. Iako nastaju nepotpunim i nekvalitetnim izgaranjem, najniža koncentracija PAU-a nalazi se upravo u zraku dok ih je u vodi teže detektirati zbog njihove izrazite hidrofobnosti. Izazivaju imunotoksičnost, karcinom i arteriosklerozu te oštećuju deoksiribonukleinsku kiselinu (DNK) što znači da su izrazito mutageni, toksični i kancerogeni spojevi. Budući da su prisutni u svim sastavnicama okoliša i imaju sklonost prijenosa na velike udaljenosti, loše djeluju na okoliš kao i na zdravlje ljudi te ih je potrebno konstantno pratiti kako bi se smanjilo njihovo nastajanje i rizici po okoliš.

Ključne riječi: policiklički aromatski ugljikovodici, okoliš, ljudsko zdravlje

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opći dio	2
2.1 Ugljikovodici	2
2.2 Policiklički aromatski ugljikovodici	8
2.3 Prisutnost policikličkih aromatskih ugljikovodika u tlu	16
2.4 Prisutnost policikličkih aromatskih ugljikovodika u zraku	18
2.5 Prisutnost policikličkih aromatskih ugljikovodika u vodi	20
2.6 Utjecaj na ljudsko zdravlje	21
2.7 Metode određivanja policikličkih aromatskih ugljikovodika u okolišu	24
2.8 Zakonska regulativa	28
3. Zaključak	30
4. Literatura	31

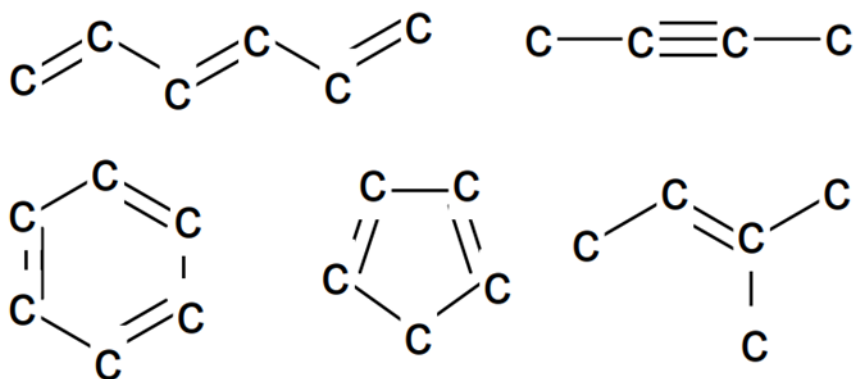
1. Uvod

Povećanje industrijske proizvodnje, gospodarski i tehnološki razvoj, urbanizacija i porast stanovništva uzrok su brzih i velikih promjena u svijetu. Procesi termičke obrade, nekvalitetno i nepotpuno izgaranje, ispuštanje plinova iz motornih vozila, zagrijavanje prostora, ne samo da onečišćuju okoliš, nego stvaraju vrlo toksične spojeve, opasne po zdravlje ljudi i ostalih živih bića, koji se nazivaju policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) te se pojavljuju gotovo svugdje, u tlu, vodi, zraku pa čak i u hrani, a uz to su izrazito kancerogeni, teratogeni, toksični te mutageni. Policiklički aromatski ugljikovodici – PAU (*eng. Polycyclic aromatic hydrocarbons – PAH*) su organski spojevi, strukturno sastavljeni od dvaju ili više kondenziranih aromatskih prstena benzena. PAU imaju visoka tališta i vrelišta, te nizak tlak para. Hlapljivost, topljivost i tlak para policikličkih aromatskih ugljikovodika se smanjuje s porastom broja prstena u molekuli dok hidrofobnost raste, a svojstvo fluorescencije može poslužiti za njihovo kvantitativno i kvalitativno određivanje [1]. Agencija za zaštitu okoliša SAD-a (*eng. – United States Environmental Protection Agency, USEPA*) klasificirala je šesnaest vrsta PAU-a kao primarna i najopasnija onečišćivala okoliša [2]. Nazive su dobili prema karakteristikama, primjerice boji, imenu spoja iz kojeg su izolirani ili pak obliku molekule. Iako stabilni na zraku, nestabilni su na visokoj temperaturi, a u ljetnim mjesecima prisutni su u manjim koncentracijama zbog oksidacije i fotooksidacije, dok ih zimi, zbog zagrijavanja prostora, ima mnogo više. U atmosferi su podložni brojnim reakcijama s drugim spojevima s kojima mogu tvoriti još toksičnije spojeve. U okolišu, osnovni put uklanjanja policikličkih aromatskih ugljikovodika jest mikrobiološka razgradnja pri čemu dolazi do enzimske oksidacije PAU-a. PAU koji se nalaze u atmosferi mogu se ukloniti procesima suhog ili mokrog taloženja, ovisno o fizikalnim i kemijskim svojstvima te meteorološkim uvjetima te na taj način dospijevaju u tlo. PAU-e iz tla uklanjaju mikroorganizmi, odnosno bakterije ili gljive koje imaju sposobnost razgradnje takvih spojeva. Cilj ovog rada je opisati policikličke aromatske ugljikovodike, prisutnost PAU-a u tlu, vodi i zraku, njihov utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje.

2. Opći dio

2.1 Ugljikovodici

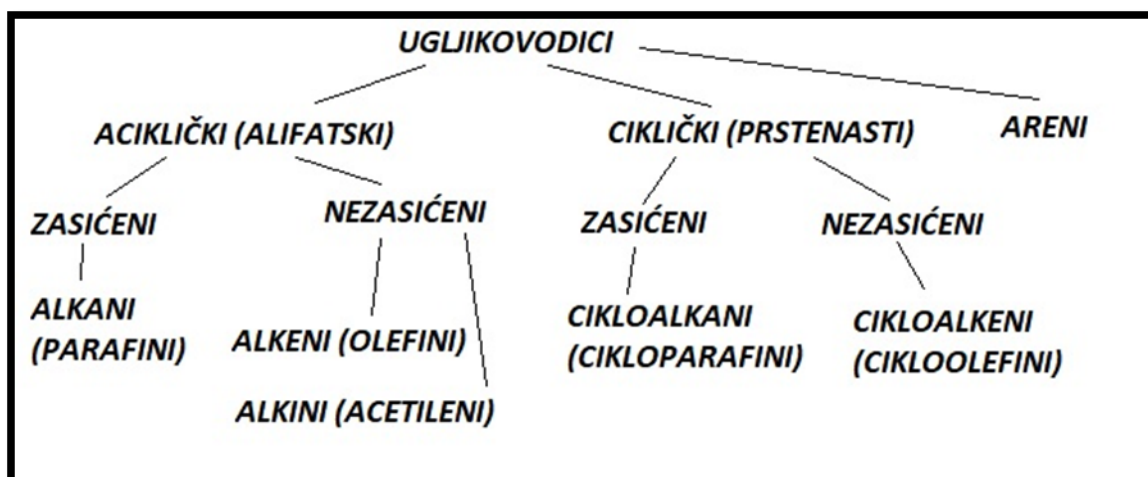
Osnovna građevna jedinica organskih spojeva jest četverovalentni atom ugljika. Ugljik je tvar bez mirisa i okusa te je kemijski prilično stabilan. Jedna od karakteristika atoma ugljika jest sposobnost međusobnog povezivanja jednostrukom, dvostrukom ili trostrukom kovalentnom vezom, što je prikazano na slici 1. Kod razmjerno visokih temperatura reagira s drugim elementima, primjerice vodikom. Vodik je plin bez boje, mirisa i okusa, a kao element 1766. godine prepoznao ga je Sir Henry Cavendish, a vodiku daje ime Lavoisier iz riječi grčkog podrijetla *"hydro genes"* što u prijevodu znači *"vodu stvara"* [3]. Vodik je osnovni sastojak vode i hidrata, svih kiselina i baza, hidrida i ugljikovodika kao i gotovo svih drugih organskih spojeva.



Slika 1. Jednostruke, dvostruke i trostruke veze atoma ugljika

Organski spojevi koji se sastoje samo od ugljikovih i vodikovih atoma nazivaju se ugljikovodicima. Dijelev se na alifatske ili acikličke, alicikličke ili cikličke te aromatske ugljikovodike (slika 2.). Alifatski ugljikovodici se sastoje od lanaca ugljikovih atoma bez prstenastih struktura. Ugljikovodici sastavljeni od ugljikovih atoma koji tvore jedan ili više prstena nazivaju se alicikličkim. Posebna skupina cikličkih spojeva koji najčešće imaju šesteročlane prstene i prikazuju se naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama nazivaju se aromatski

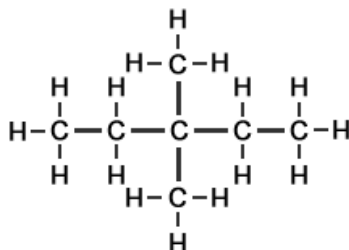
ugljikovodici. Zbog različitih fizikalnih i kemijskih svojstava, uvrštavaju se u zasebnu skupinu ugljikovodika [4]. Ugljikovodici čine kostur organskih struktura, a zajedno s heteroatomima određuju važna svojstva ugljikovih spojeva [4].



Slika 2. Podjela ugljikovodika

Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (*eng. – International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*) je institucija koja izdaje periodične izvještaje o pravilima za nomenklaturu u organskoj kemiji [4]. Kemičari diljem svijeta koriste različite nomenklaturne sustave, ali najpraktičniji i najviše korišten je upravo IUPAC-ov sustav nomenklature jer predstavlja logičan pristup označavanju i prikazivanju organskih molekula [4]. Prema IUPAC-ovu sustavu nomenklature kod imenovanja spojeva osnova imena ključan je korak. Broj atoma u najduljem lancu označava korijen imena, a izvodi se od osnove imena. Dodavanjem nastavka *-an* korijenu imena dobiva se cjelokupna osnova imena za alkane, a ako se radi o alkenima tada je nastavak *-en*. Alkinima se dodaje nastavak *-in* na korijen imena. U tablici 1. prikazani su korijeni naziva te brojevi atoma ugljika u najduljem kontinuiranom lancu, što odgovara osnovi imena osnovnog alkana, alkena ili alkina. Kod razgranatih ugljikovodika, najduljem ugljikovodičnom lancu odgovara osnova imena na kojoj se temelji cjelokupan naziv alkana, alkena ili alkina. Sekundarni prefiks se upotrebljava kod struktura s bočnim lancima koji su pripojeni na glavni lanac ugljikovodika te se dodaje

nastavak *-il*, s upotrebom odgovarajućih korijena imena. Na slici 3. prikazan je primjer nomenklature ugljikovodika s bočnom skupinom, koja je pripojena glavnom lancu (alkan 3,3-dimetilpentan). Položaj bočne skupine označava se brojem ugljikovih atoma glavnog lanca koji se numerira tako da bočni lanac dobije što manji broj. 3,3-dimetilpentan ima dva istovrsna bočna lanca koji se označavaju odgovarajućim grčkim umnožnim prefiksom *di-* (dva), što znači da prefiksi ovise o broju tih istovrsnih lanaca (*tri-* (tri), *tetra-* (četiri) [4].



Slika 3. 3,3-dimetilpentan

Na glavni lanac ugljikovodika mogu biti vezane dvije različite skupine ili više njih, a njihova se imena svrstavaju abecednim redom ispred osnove imena bez obzira na obilježeni broj bočnog lanca. U slučaju kada postoje dvije različite mogućnosti numeriranja, koje započinju istim brojem, odabrat će se ona koja ima manji broj pri prvoj ustanovljenoj razlici. Kod prstenastih struktura prefiks je uvijek *ciklo-* koji se stavlja neposredno ispred osnove imena [4].

Tablica 1. Nomenklatura ugljikovodika

Broj C-atoma	Korijen naziva	Broj C-atoma	Korijen naziva
1	met-	11	undek-
2	et-	12	dodek-
3	prop-	13	tridek-
4	but-	14	tetradek-
5	pent-	15	pentadek-
6	heks-	16	heksadek-
7	hept-	17	heptadek-
8	okt-	18	oktadek-
9	non-	19	nonadek-
10	dek-	20	ikos-

Alkani

Alkani (parafini) su alifatski ugljikovodici s jednostrukom vezom te se ubrajaju u razred zasićenih ugljikovodika jer sadržavaju maksimalan broj vodikovih atoma. Empirijska formula zasićenih alifatskih ugljikovodika je C_nH_{2n+2} , a empirijska formula monocikličkih alkana je C_nH_{2n} . Otapaju se u nepolarnim otapalima i u otapalima male polarnosti (npr. u benzenu). Molekulska masa alkana ovisi o njihovom agregatnom stanju, tj. alkani male molekulske mase su plinovi ili tekućine, a alkani velike molekulske mase su čvrste tvari. Imaju najmanju gustoću od svih organskih spojeva (manju od 1 g/cm^3), niska tališta i vrelišta, a s povećanjem njihove relativne molekulske mase, odnosno s povećanjem duljine njihovog lanca, talište i vrelište alkana je veće. Skloni su reakcijama gorenja, pirolize i reakcijama supstitucije s halogenim elementima [5].

Alkeni

Ugljikovodici koji sadržavaju dvostruku vezu ugljik-ugljik nazivaju se alkeni ili cikloalkeni, te se često rabi naziv olefini (uljeviti produkti). Alkeni i cikloalkeni su nezasićeni ugljikovodici jer nemaju maksimalan broj vodikovih atoma. Kod nomenklature alkena, osnova imena je najdulji lanac ugljikovih atoma koji sadrže dvostruku vezu te se glavni lanac numerira tako da ta dvostruka veza dobije što manji broj. Fizikalna svojstva alkana i alkena su dosta slična. Kao i alkani, ne otapaju se u vodi, imaju približno istu gustoću, talište i vrelište [3].

Alkini

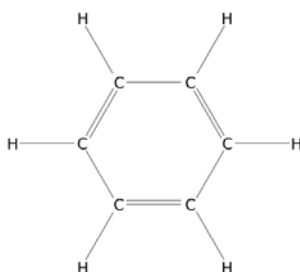
Uz alkane i alkene, postoje nezasićeni ugljikovodici koji su vezani trostrukom vezom ugljik-ugljik te se nazivaju alkinima, a njihova strukturna formula je linearna upravo zbog trostruke veze. Alkeni i alkani se zbog svojih jednostrukih i dvostrukih veza mogu vezati u prstene dok alkinini ne mogu, osim ako u strukturi sadrže više od osam ugljikovih atoma, tada njihova struktura može biti u obliku prstena. Često se nazivaju i acetileni, a po fizikalnim svojstvima vrlo su slični alkanima i alkenima. Nastavak na korijen imena alkina je –enin, ovisno o dvostrukim i trostrukim vezama glavnog lanca. Nezasićenim vezama treba

pripisati što manje brojeve, a dvostruka veza uvijek ima prednost nad trostrukom te joj se pripisuje manji broj [5].

Aromatski ugljikovodici

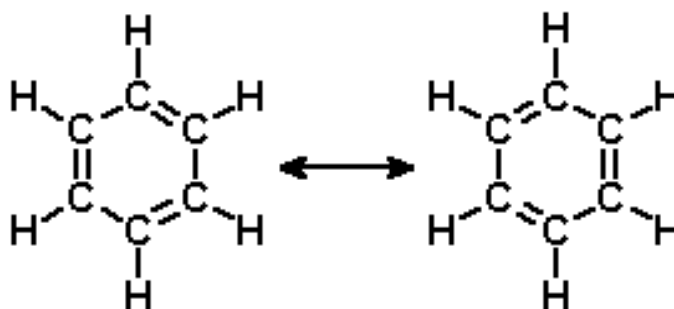
Pod ugljikovodike spadaju još aromatski ugljikovodici (areni) čija je struktura vrlo slična cikloalkenima, no zbog razlike u svojstvima promatraju se kao zasebna skupina. Pod izrazom "aromatičnost" podrazumijevaju se fizikalna i kemijska svojstva, a ne miris pojedinog spoja [2]. Areni se znatno razlikuju od običnih alkena, a izvode se iz šesteročlanog konjugiranog karbocikličkog sustava – benzena. Benzen je najjednostavniji aromatski ugljikovodik, bezbojan je, lako zapaljiv i kancerogen, a pare su mu otrovne i eksplozivne što može imati vrlo štetan učinak na ljudsko zdravlje. Može izazvati leukemiju, smanjujući broj crvenih krvnih stanica te povećanje nefunkcionalnih bijelih krvnih stanica. Iako iznimno opasan, vrlo je važna sirovina za mnoge organske sinteze te je dobro otapalo. Koristi se pri proizvodnji plastike, gume, boja, pesticida ali i lijekova, a najviše se koristi za dobivanje derivata stirena koji se koristi za dobivanje polimera i plastike [3].

August Kekulé, njemački kemičar, je predložio prstenastu strukturu benzena (slika 4.) i time postavio temelje teoriji aromatskih spojeva [4]. Kekulé je strukturnu formulu benzena prikazao kao pravilni šesterokut, a kasnije je u šesterokut dodao tri naizmjenice postavljene dvostruke veze te tako zadovoljio četverovalentnost ugljikovog atoma. Posljednja Kekuléova strukturna formula upotrebljava se i danas za prikazivanje benzena [4].



Slika 4. Struktura benzena prema Kekuléu

Rezonantne strukturne formule benzena predstavljaju ciklički raspored dvostrukih i jednostrukih veza benzena, a dobivaju jednostavnom uzajamnom izmjenom dvostrukih i jednostrukih veza (slika 5.). Kekuléove benzenske strukture energetski su jednako vrijedne, no tekući ugljikovodik benzen ima kemijska svojstva koja ne odgovaraju nijednoj od Kekuléovih struktura, nego odgovara njihovom rezonantnom hibridu [4].



Slika 5. Rezonantne strukture benzena po Kekuléu

Aromatski ugljikovodici se imenuju kao derivati benzena, a osim benzena i njegovih derivata, u aromatske spojeve spadaju još mnogi drugi kemijski spojevi [4]. Spojevi koji se sastoje se od dva ili više kondenziranih benzenskih prstena nazivaju se polcikličkim aromatskim ugljikovodicima, a uvođenjem atoma koji nije ugljik, u cikličku okosnicu, dobiva se opsežna skupina heterocikličkih aromatskih ugljikovodika [4].

Izvori ugljikovodika

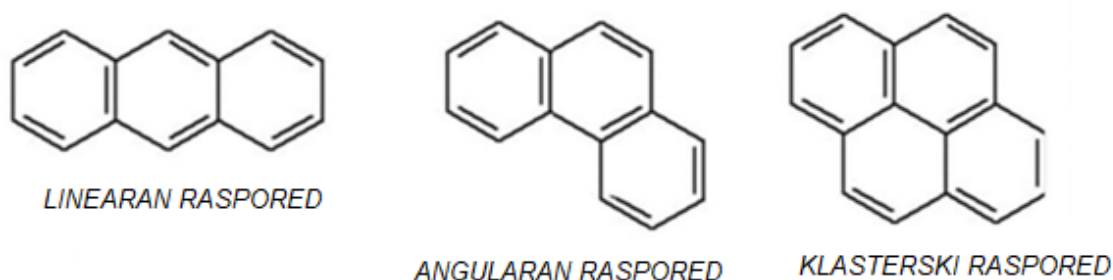
Glavni izvori ugljikovodika su nafta i prirodni plin. Osiromašene svjetske rezerve nafte i plina potaknule su interes znanstvenika za proučavanje i sintezu ugljikovodika. Jedna mogućnost dobivanja ugljikovodika je pretvorba dijela rezervi ugljena u ugljikovodike, a druga te bolje rješenje za okoliš, leži u istraživanju biljaka koje bi mogle imati važan izvor alkana [4].

Metan (CH_4) je glavni sastojak prirodnog plina, dok etan (C_2H_6) i propan (C_3H_8) čine 5 do 10 % plina zajedno s tragovima ugljikovodika C_4 i C_5 . Metan se upotrebljava isključivo kao gorivo nakon što se očisti od različitih nepoželjnih

nečistoća. Nafta je sastavljena pretežito od zasićenih ugljikovodika. Sirova nafta se prerađuje u rafinerijama gdje se procesima frakcijske destilacije te različitim ekstrakcijskim postupcima dobivaju upotrebljive frakcije. Petroleter i ligroin su najhlapljiviji tekući sastojci, a sastoje se uglavnom od ugljikovodika C_5 , C_6 i C_7 . Ostale glavne naftne frakcije su petrolej, plinsko ulje, maziva ulja, masti i asfalt. Postupcima izomerizacije, krekiranja i alkiliranja moguće je poboljšati pojedina svojstva ugljikovodika, čineći ih boljim gorivima. Prevođenje nerazgranatih ugljikovodika u izomerne razgranate spojeve naziva se izomeriziranjem, a krekiranje je proces pri kojem se iz ugljikovodika veće relativne molekulske mase dobivaju ugljikovodici manje relativne molekulske mase. Alkiliranjem se odabrani produkti krekiranja ponovo spajaju dajući motorno gorivo veće vrijednosti. Ugljikovodici se pretežno upotrebljavaju kao goriva, te kao sirovina za petrokemijsku industriju. Glavni polazni produkti za proizvodnju finih kemikalija, lijekova i polimera su eten (etilen, C_2H_4) i propen (propilen, C_3H_6) [4].

2.2 Policiklički aromatski ugljikovodici

Policiklički aromatski ugljikovodici – PAU (eng. *Polycyclic aromatic hydrocarbons* – PAH) su organski spojevi koji se sastoje od dva ili više kondenziranih aromatskih prstena benzena. Prikazuju se rezonantnim strukturama, a raspored prstena može biti linearan, angularan ili klusterski (slika 6.) [4].



Slika 6. Raspored prstena benzena PAU [6]

Proučavanje i pronalaženje PAU-ova počelo prije uvođenja systemske nomenklature te mnogi PAU-ovi nemaju sistematizirana imena. Neki PAU-ovi su dobili nazive prema svojim karakteristikama kao na primjer boja (križen i fluoranten), oblik molekule (koronen) ili pak po imenu spoja iz kojeg su izolirani (katran kamenog ugljena, naftalen i piren) [7]. 1957. godine Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) uvela je pravila za sistematizaciju PAU-a pomoću nekoliko osnovnih principa:

- 1) stranice prstena se crtaju okomito kad god je to moguće
- 2) bez obzira na njihov broj u horizontalnu liniju stavlja se maksimalan broj prstena
- 3) ostatak strukture se postavlja u gornji desni kvadrant, što je manje moguće u donji lijevi
- 4) ugljikovi atomi se počinju brojiti od prvog ugljikova atoma koji nije uključen u grupu prstena, a nalazi se na desnoj strani i na vrhu ravnine u najduljem položaju
- 5) ugljikovi se atomi označavaju u smjeru kazaljke na satu
- 6) ugljikovi atomi koji pripadaju dvama prstena ili više njih se ne numeriraju, nego se označavaju slovima (a, b, c itd.), nakon što se imenuju slobodni atomi [7].

Kad je uvedena systemska nomenklatura, imena PAU-ova koja su ušla u općenitu upotrebu nisu promijenila svoj naziv (fluoranten, križen) [8].

Svojstva PAU-a

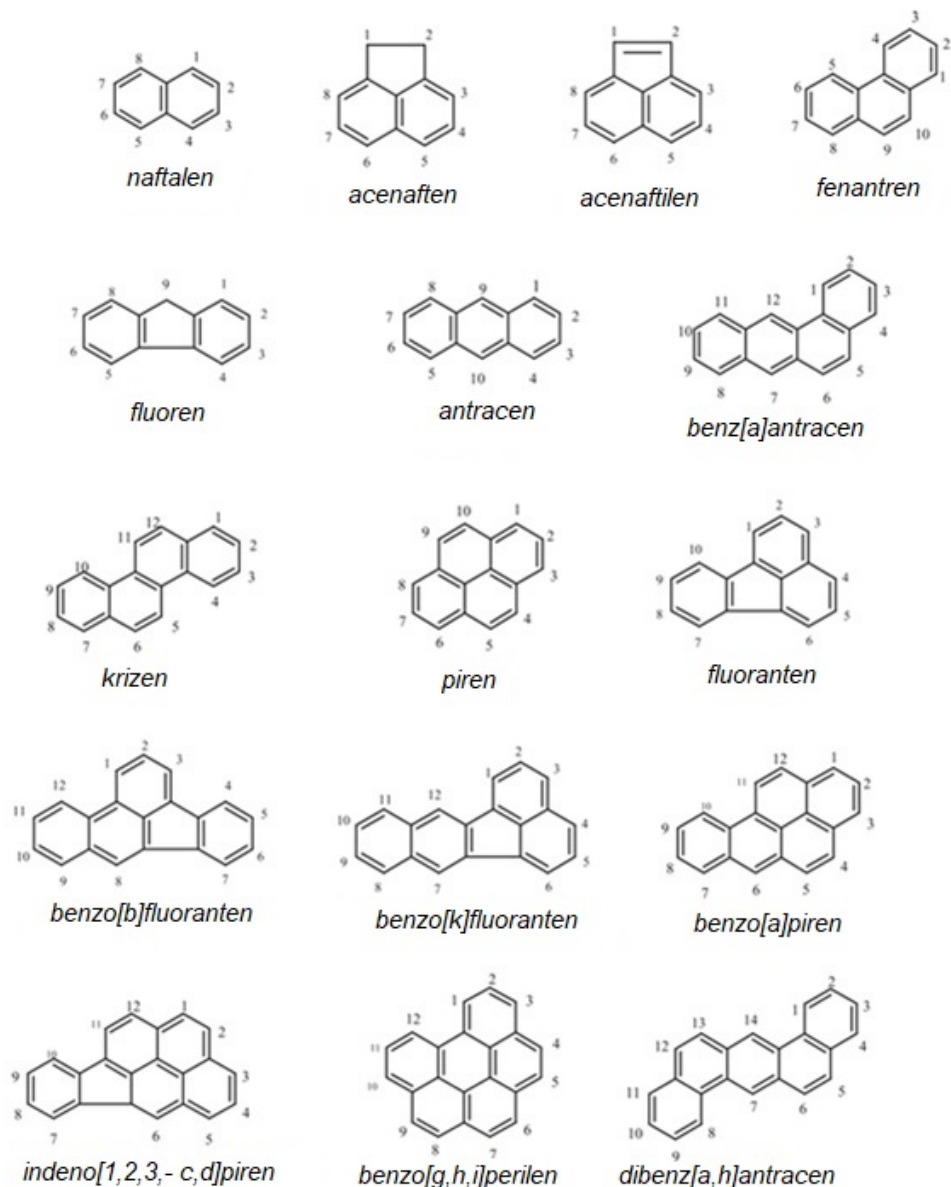
Policiklički aromatski ugljikovodici su vrlo problematične onečišćujuće tvari široko rasprostranjene u okolišu zbog svoje kemijske stabilnosti i inertnosti, što je posljedica konjugiranih π elektrona aromatskih prstena. PAU-ovi mogu biti u plinovitom ili čvrstom agregatnom stanju, a u plinovitoj fazi obično se nalaze PAU-ovi s manjim brojem prstena, odnosno manjom molekulskom masom. Oni s većim brojem prstena imaju veću molekulsku masu, vezani su na čestice, imaju izraženije kancerogeno djelovanje te su krutine pri sobnoj temperaturi. PAU-ovi u čvrstom stanju mogu biti bezbojni, ali i u različitim bojama, primjerice žuta ili blijedo zelena. Policiklički aromatski ugljikovodici imaju visoka tališta i

vrelišta, a tlak para nizak. Hlapljivost, topljivost i tlak para policikličkih aromatskih ugljikovodika se smanjuje s porastom broja prstena u molekuli dok hidrofobnost u vodi raste, što znači da su biološki teže razgradivi. PAU-ovi su vrlo lipofilni zbog aromatske strukture, a to utječe na mjesto taloženja i zadržavanja PAU-ova u okolišu. Brzo se vežu s ostalim organskim i anorganskim česticama što je razlog njihove veće prisutnosti u tlu (95%) nego u zraku (0,2%) i vodi (4,8%) [1, 2, 7].

Nastanak PAU

Policiklički aromatski ugljikovodici nastaju prirodnim (vulkanske erupcije, šumski požari) ili antropogenim (čovjekovim) utjecajem, a njihov nastanak ovisi o klimi, meteorološkim uvjetima, temperaturi, vlažnosti zraka, vjetru i sunčevoj svjetlosti. Emisije iz prirodnih izvora mnogo su manje od onih prouzročenih čovjekovim djelovanjem zbog razvoja industrije, prometa, ali i povećanjem populacije. Antropogeni izvori PAU-ova su procesi spaljivanja, proizvodnja ugljena, sirove nafte, benzina i drugih goriva, preradi katrana, proizvodnji asfalta te prerada aluminija, ali i mnoge druge slične djelatnosti. Prisutni su i u ispušnim plinovima motornih vozila, a na hranu se vežu preko ulja i masnoća prilikom pečenja, dimljenja i prženja [1, 7].

U okolišu se pojavljuje više od stotinjak policikličkih aromatskih ugljikovodika, od čega su njih šesnaest klasificirani kao primarna, najopasnija onečišćivala okoliša prema Agenciji za zaštitu okoliša SAD-a (EPA) (slika 7.) [2].

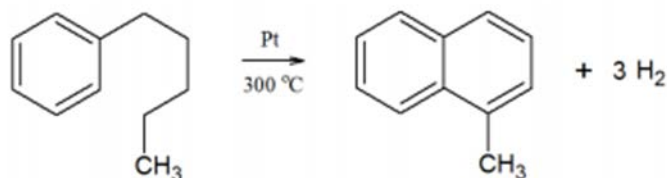


Slika 7. 16 vrsta PAU-ova klasificiranih od Američke Agencije za zaštitu okoliša

Naftalen

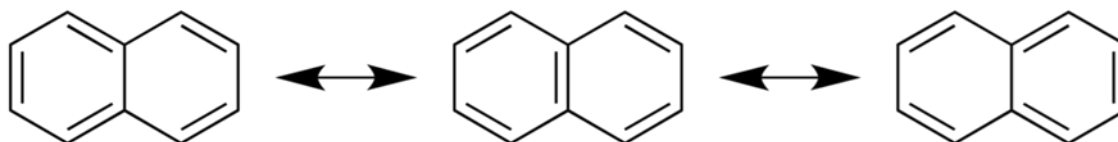
Najjednostavniji policiklički aromatski ugljikovodik je naftalen čija struktura sadrži dva benzenska prstena te za razliku od ostalih PAU-ova ima najmanju molekulsku masu (128,17 g/mol). Naftalen je bijela krutina koja vrlo lako sublimira te je više topiv u vodi nego ostali PAU-ovi. Ima snažan, ali ne i neugodan miris, te se može namirisati u zraku ako je njegova koncentracija oko 84 ppb, a u vodi 21 ppb [9]. Glavni izvor naftalena i srodnih PAU-ova je katran kamenog ugljena, destilat s visokim vrelištem (250-350 °C) koji se dobiva

prilikom pripreve koksa zagrijavanjem ugljena bez dotoka zraka. Fosilna goriva, nafta i ugljen sadrže naftalen [9]. Naftalen i njegovi derivati se mogu pripremiti ciklizacijom derivata benzena, a željeni aromatski spoj najčešće se dobiva katalitičkim dehidrogeniranjem ciklizacijskog produkta. U tim postupcima primjenjuje se alkiliranje i aciliranje aromatskih ugljikovodika uz metalne halogenide (Friedel-Craftsova reakcija). Friedel-Craftsova ciklizacija se izvodi iz karboksilne kiseline uz katalitičko djelovanje fosfatne kiseline [4]. Slika 8. prikazuje jedan od načina dobivanja naftalena i njegovih derivata dehidrociklizacija alkilbenzena s bočnim lancem od četiri ili više ugljikovih atoma uz pomoć platine na temperaturi od 300 °C [4].



Slika 8. Dobivanje naftalena [9]

Naftalen se može prikazati s tri rezonantne strukture, od kojih su dvije energetski jednako vrijedne (slika 9.). Svi policiklički aromatski ugljikovodici se mogu prikazati u više rezonantnih struktura, a oni s više broja aromatskih prstena u strukturi imat će više različitih rezonantnih struktura [4].



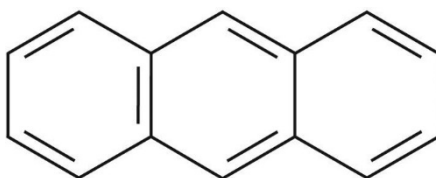
Slika 9. Rezonantne strukture naftalena

Energija rezonancije naftalena je veća od energije rezonancije benzena za 1,7 puta. Reakcijom u kojoj se remeti ili gubi aromatičnost jednog prstena manja je za razliku od benzena (razlika je 45 kJ/mol). Prema tome, naftalen ima razmjerno višu reaktivnost od benzena. Iz toga se može zaključiti kako je očuvanje aromatičnosti najmanje jednog naftalenskog prstena tijekom reakcije energetski dosta povoljno [4].

Policiklički aromat naftalen koristi se za izradu boja, kemikalija za izradu polivinil-klorida (PVC) te nekih insekticida kao što je carbaryl [4].

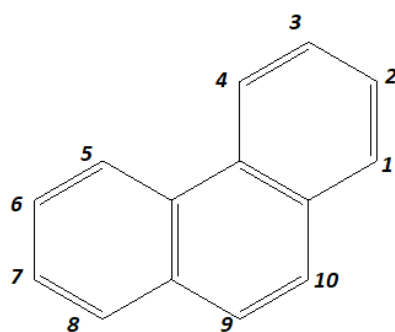
Fenantren i antracen

Fenantren (Phn) i antracen (Ant) su bezbojne krutine koje fluoresciraju u modroj boji, te kao i naftalen, dobivaju se iz destilata katrana kamenog ugljena. Imaju isti broj aromatskih prstena benzena i istu molekulsku masu (178,23 g/mol), a razlika između tih spojeva jest u strukturi prstena koja je kod antracena linearna (slika 10.), a kod fenantrena angularna (slika 11.). Iako se nalaze zajedno u frakciji kamenog ugljena moguće ih je razdvojiti na osnovi termičkih svojstava jer fenantren ima nižu točku taljenja [10].



Slika 10. Struktura antracena

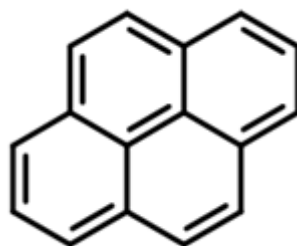
Većina aromatskih spojeva je hidrofobna pa tako i fenantren, koji je topljiv u nepolarnim otapalima (npr. u toluenu, eteru) i lako sublimira. Različitim sintezama (sinteza koju su razvili R. Ya. Levina i V. R. Skvarchenko, Haworthova sinteza, Pschorrova sinteza) može se dobiti velik broj derivata fenantrena koji su važni prirodni spojevi (neki alkaloidi, npr. morfin, steroidi, kolesterol, spolni hormoni, srčani glikozidi i dr.). Osim u organskim sintezama, fenantren se upotrebljava i u industriji lijekova, bojila i eksploziva [10].



Slika 11. Struktura fenantrena

Piren

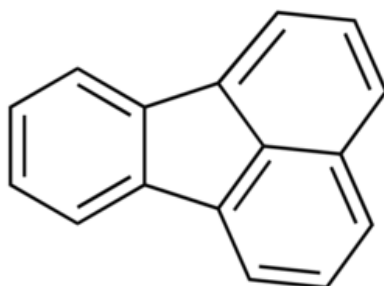
Piren se sastoji od četiri aromatska prstena (slika 12.), bezbojna je krutina, a kao otopina ima blago plavu fluorescenciju, te se ta otopina može koristiti u biokemijskim istraživanjima. Piren je izoliran iz katrana kamenog ugljena, a kao aromatski spoj, piren je stabilniji nego njegov peteročlani prsten koji sadrži izomer fluorantena. Piren je policiklički aromatski ugljikovodik koji ima relativno veliku molekulsku masu, a nije kancerogen. Doduše, nije problematičan kao benzo[a]piren, no studija je pokazala kako piren djeluje toksično na bubrege i jetru [11]. Piren i njegovi derivati najčešće se koriste za dobivanje boja [12].



Slika 12. Struktura pirena

Fluoranten

Policiklički aromat fluoranten je dobio ime zbog fluorescencije pod UV svjetlom, a se sastoji od naftalenske i benzenske jedinice spojene s peteročlanim prstenom. Prozvan je nealternativnim policikličkim aromatskim ugljikovodikom jer ima prstene koji ne sadrže šest ugljikovih atoma. Fluoranten je spoj često blijedo žute boje, ali može biti i bezbojan, a njegova molekulska masa iznosi 202,26 g/mol, što je za 0.01 više od pirena. Pokazuje svojstvo hidrofobnosti što znači da se ne otapa u vodi već u nepolarnim organskim otapalima [13]. Fluoranten se dobiva iz frakcije ugljena visokog vrelišta te može biti izoliran iz smole katranskog ugljena. Produkt je izgaranja zajedno s ostalim PAU-ovima, a njegova prisutnost je pokazatelj manje učinkovitog izgaranja na manjim temperaturama [13]. Fluoranten je onečišćujuća tvar i jedan od PAU-ova koji posjeduje kancerogena svojstva [14]. 2019. godine, fluoranten je dodan na popis kandidata za tvari visoke zabrinutosti (*engl. – Substance of very high concern, SVHC*) zbog kancerogenih, toksičnih i bioakumulativnih svojstava. Popis kandidata za tvari visoke zabrinutosti trenutno sadrži 197 tvari, uključujući nekoliko policikličkih aromatskih ugljikovodika (benzo[k]fluoranten, fenantren, piren, krizen, benzo[d, e, f]krizen, benzo[j]fluoranten, benz[a]antracen, fluoranten, benzo[e]piren, dibenz[a, h]antracen, benzo[e]acepenantrilen) [15].

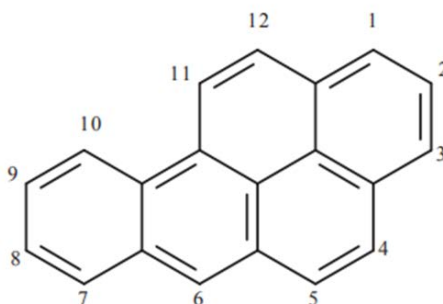


Slika 13. Struktura fluorantena

Benzo[a]piren

Na popisu kandidata za tvari visoke zabrinutosti (SVHC) nalazi se policiklički aromatski ugljikovodik benzo[a]piren (BaP) (slika 14.) koji se pojavljuje u svim

navedenim vrstama izvora PAU-ova, najčešće u dimu koji se apsorbira na čestice. Benzo[a]piren je jedan od spojeva benzopirena, a nastaje spajanjem benzenskog prstena s pirenom te se sastoji od pet aromatskih prstena benzena. Izgara na temperaturama između 300°C i 600°C [6]. Krutina je blijedo žute boje sa slabijim mirisom, netopiv u vodi, niske isparljivost te posjeduje svojstvo fluorescencije pod UV zračenjem. Metaboliti BaP-a su mutageni i visoko kancerogeni, a IARC (*Međunarodna agencija za istraživanje raka, eng – International Agency for Research on Cancer*) ih navodi kao kancerogenu Skupinu 1 [16]. Više od stotinu različitih policikličkih aromatskih ugljikovodika pronađeno je u okolišu, no najdominantniji, je benzo[a]piren. Najpoznatiji je, najviše proučavan i mjeran te jedan od najkancerogenijih policikličkih aromatskih ugljikovodika. Benzo[a]piren se često rabi kao indikator ne zato što je najzastupljeniji, nego se uvijek javlja kad su prisutni PAU-ovi [1].



Slika 14. Struktura benzo[a]pirena

2.3 Prisutnost policikličkih aromatskih ugljikovodika u tlu

Policiklički aromatski ugljikovodici nastaju prirodnim (šumski požari ili vulkanske erupcije) ili antropogenim djelovanjem. Naravno, emisije PAU-ova iz prirodnih izvora mnogo su manje od onih prouzročenih čovjekovim djelovanjem zbog razvoja industrije, prometa i povećanjem populacije.

Policiklički aromatski ugljikovodici u tlo dospijevaju taloženjem, odnosno sedimentacijom iz zraka i vode. Proces ulaska policikličkih aromatskih ugljikovodika u tlo započinje njihovim adsorbiranjem na površinu organskog materijala zemlje (tla). Zadržavanje i taloženje policikličkih aromatskih ugljikovodika u tlu ovisi o tipu tla, prisutnosti vode u tlu te količini organskog materijala, a zadržavaju se u porama i prazninama u tlu. Također, zadržavanje i taloženje ovise i o vrsti PAU spojeva, odnosno o njihovim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Zbog većeg broja prstena PAU-ovi su slabije su topljivi i hlapljivi, imaju veću lipofilnost, te se vežu na druge organske i anorganske čestice. Takvi PAU-ovi su izrazito kancerogeni, a najviše koncentracije mogu se detektirati u tlu. Također, zbog navedenih svojstava (hidrofobnosti, slabe topljivosti i veće lipofilnosti) PAU spojevi ne prodiru u dublje slojeve tla što znači da ne sudjeluju u onečišćivanju podzemnih voda [7].

Blizina prometnice i industrija ima velik utjecaj na koncentraciju PAU-a u tlu. Koncentracije su veće, a najprisutniji PAU spojevi u tlu blizu prometnica i industrijskih postrojenja su piren, flourenten, krizen, benz[a]piren, benz[a]antracen, benzo[a]piren i koronen [13]. Istraživanjem policikličkih aromatskih ugljikovodika u sedimentima svjetskih mora i oceana, utvrđeno je da su maseni udjeli tih spojeva također pronađeni u sedimentima blizu urbanih i industrijskih područja, usporedno s time mjerljive koncentracije pronađene su čak i u najizoliranijim područjima na svijetu, kao što je arktički led i snijeg te duboko-oceanski sediment [17].

Da bi se policiklički aromatski ugljikovodici uklonili iz tla (sedimenta) potrebno je prisustvo određenih bakterija i gljiva koji su sposobne za razgradnju tih spojeva u morskom i slatkovodnom sedimentu, no takvih mikroorganizama je vrlo malo. Razgradnja PAU-ova mikroorganizmima je uspješnija u kisikom bogatim sedimentima upravo zbog brže i bolje razgradnje u aerobnim uvjetima [17].

2.4 Prisutnost policikličkih aromatskih ugljikovodika u zraku

Policiklički aromatski ugljikovodici dospijevaju u zrak industrijskim procesima, procesima spaljivanja i pirolize, prometom i grijanjem kućanstva te se ti izvori smatraju glavnim izvorima tih aromatskih spojeva. Njihova prisutnost u zraku je vrlo mala u odnosu na tlo, ali iako niske, te koncentracije su vrlo bitne jer se baš u atmosferi sakupljaju, preoblikuju, reagiraju, formiraju, ali i transportiraju. Ulaze u fizikalno-kemijske reakcije te se mogu fotokemijski transformirati, taložiti i reagirati s drugim onečišćivalima u zraku. Koncentracije PAU-ova u zraku ovise o emisiji, vrsti goriva, geografskom području, meteorološkim i klimatskim uvjetima. Vremenski, zadržavanje PAU-ova u zraku varira od nekoliko sati do nekoliko dana, a ovisi o temperaturi zraka, vlažnosti zraka i količini svjetlosti. Kraće zadržavanje bit će pri više svjetlosti, nižim temperaturama i nižoj vlažnosti zraka jer su to najpovoljniji uvjeti za raspadanje PAU-ova u zraku [1, 2, 7].

Policiklički aromatski ugljikovodici koji imaju manju molekulsku masu tj. oni s manjim brojem aromatskih prstena lakše se i brže vežu na čestice, reagiraju s drugim onečišćivalima, ozonom, dušikovim i sumpornim oksidima raznim atmosferskim procesima oksidacije te nastaju kancerogeni spojevi (dinitro-PAU-ovi, nitro-PAU-ovi, sumporna kiselina). Policiklički aromatski ugljikovodici reagiraju s ozonom u atmosferi pri čemu konačni produkti imaju veću toksičnost od samih PAU spojeva [2].

Piren i fenantren su PAU spojevi građeni od 4 aromatska prstena i nalaze se u plinovitoj fazi adsorbirani na česticama zraka. U ljetno doba, kada je temperatura viša, koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika je veća u plinovitoj fazi, a prilikom nižih temperatura češće se nalaze vezani na čestice zraka. Koncentracije PAU-ova u zimi su veće zbog spaljivanja goriva tijekom zagrijavanja prostora, kao i zbog gomilanja onečišćenja u prizemnom sloju zraka te su veće danju nego noću zbog intenzivnije ljudske djelatnosti. Više od sto različitih policikličkih aromatskih ugljikovodika pronađeno je u zraku, no najdominantniji, i uz to karcinogen, je benzo[a]piren [2].

Stanovništvo gusto naseljenih područja najizloženije je djelovanju PAU spojeva. Uz to, može se zaključiti kako porastom stanovništva i porastom broja motornih vozila raste i koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika te je čovjek u većim mjerama izložen tim toksičnim i kancerogenim spojevima. Čestice nastale sagorijevanjem motornih goriva u vozilima su manjeg promjera (10 μm , 2,5 μm i 1 μm), a budući da takve čestice prodiru dublje u dišni sustav predstavljaju opasnost ljudskom zdravlju [18].

Nekontrolirano ispuštanje velikih količina štetnih tvari, nepovoljni vremenski uvjeti i klimatske promjene mogu uzrokovati gomilanje onečišćenja zraka u donjem dijelu atmosfere te prouzročiti zdravstvene probleme kod ljudi. Kada je u pitanju rizik ili opasnost za čovjekovo zdravlje koncentracije onečišćivala moraju biti što niže. Neke zemlje su odredile smjernice za postepeno snižavanje koncentracije benzo[a]pirena u zraku. Savezna agencija za okoliš u Njemačkoj odredila je smjernicu za graničnu vrijednost BaP te je iznosila 10 ng/m^3 . U Nizozemskoj je bila 5 ng/m^3 , a u bivšem Sovjetskom Savezu bila je 1 ng/m^3 . Prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka u Hrvatskoj smjernica za preporučenu vrijednost za benzo[a]pirena je 0,2 ng/m^3 , dok je smjernica za graničnu vrijednost 2 ng/m^3 [1, 7]. U Hrvatskoj, najviše koncentracije izmjerene su u Zagrebu, kod industrijskih zona za vrijeme zimskih mjeseci (srednja vrijednost 1,87 ng/m^3) [2].

PAU-ovi u plinovitom stanju mogu se ukloniti iz okoliša abiotičkom razgradnjom, mokrim ili suhim taloženjem te djelovanjem svjetla, a uklanjanje ovisi o njihovim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Taloženjem dospijevaju u tlo ili u vodu, ovisno o površini na koju se taloži zbog tog jer se na suhu površinu dvostruko brže talože nego nad morem [7]. Razgradnja policikličkih aromata u prirodi provodi se fotooksidacijom, kemijskom oksidacijom, ispiranjem iz tla i bioakumulacijom. Ti procesi djeluju različito na pojedine PAU-ove ovisno o njihovim karakteristikama i broju prstena. Također, brojne tehnologije sanacije kao biosanacija, apsorpcija i katalitički procesi se isto koriste za uklanjanje ili kemijsku pretvorbu PAU-ova u manje toksične spojeve [10].

2.5 Prisutnost policikličkih aromatskih ugljikovodika u vodi

Policiklički aromatski ugljikovodici dospijevaju u vodu direktnim ispuštanjem otpadnih voda iz industrijskih postrojenja (najčešće kod prerade koksa), izlivanjem nafte iz transportnih brodova, a indirektno u vodene površine dospijevaju taloženjem iz zraka, ali i oborinama. Osim toga, oborinske vode mogu isprati PAU-ove nataložene na površine cesta i krovova, te na taj način oni mogu dospjeti u podzemne vode [19].

Policiklički aromati manjih molekularnih masa s manjim brojem prstena (naftalen, antracen, fluoranten, fenantren) najčešće su prisutni u otpadnim industrijskim vodama. Industrije koje se bave proizvodnjom kemikalija (boje, insekticidi, maziva, ulja, koks) najviše ispuštaju otpadne vode s primjesama PAU spojeva [13]. Zbog svojstva lipofilnosti i hidrofobnosti smanjuje im se topljivost u vodi, ali se mogu vezati na čestice ili sedimente što može dovesti do onečišćenja ekosustava. Manja topljivost u vodi bit će ukoliko policiklički aromatski ugljikovodik ima veću molekularnu masu, tj. ako ima veći broj aromatskih prstena benzena, a takvi PAU-ovi se nazivaju težim PAU-ovima. Teži PAU spojevi su toksičniji i stabilniji od lakših koji su bolje topljivi, hlapljiviji i manje lipofilni. Iz toga se može zaključiti kako u vodi prevladavaju lakši, manje toksični i manje kancerogeni PAU spojevi [6].

Fluoranten je policiklički aromatski ugljikovodik koji se najčešće detektira u vodi ukoliko je voda kontaminirana katranom kamenog ugljena. Prilično je otrovan za vodene organizme, a pošto ima sposobnost taloženja u sedimente, javlja se mogućnost utjecaja i na kopnene organizme koji žive blizu površinskih voda [20].

U vodi, policiklički aromatski ugljikovodici su podložni razgradnji biotičkim i abiotičkim procesima. Fotolitička i kemijska oksidacija te biodegradacija najvažniji su procesi pri kojima dolazi do razgradnje, ali i transformacije PAU spojeva u vodenom okolišu. Brzina razgradnje u vodenim sustavima ovisi o količini svjetlosti, količini otopljenog kisika i temperaturi. Razgradnja je brža ukoliko je jače sunčevo zračenje, viša temperatura i viša koncentracija kisika.

Mnogo je drugih faktora koji utječu na razgradnju, kao što su: kemijska struktura, veličina molekule, prisutnost supstituenta, lipofilnost, topljivost u vodi i hlapljivost. Proces biološke razgradnje ovisi o okolišnim parametrima, a neki od njih su pH, temperatura, raspoloživost kisika, salinitet, intenzitet svijetla, koncentracija anorganskih hranjivih soli te brojnost i karakteristike mikroba [8]. Za mikrobiološku razgradnju policikličkih aromatskih ugljikovodika važan parametar je dostupnost kisika zbog bolje, brže i uspješnije razgradnje u aerobnim uvjetima. Bakterija i gljiva sposobnih za razgradnju PAU spojeva u morskoj ili slatkoj vodi vrlo je malo [12, 20].

Bacillus thuringiensis soj NAL (bakterija) koristi se za biorazgradnju fluorantena i pirena, glavnih onečišćivala iz rafinerija nafte ili industrije ugljena. Neke bakterije se mogu iskoristiti za testiranje razgradnje PAU-a te se na taj način može naći primjena za bioremedijaciju toksičnih ugljikovodika i očuvanje okoliša [22].

Onečišćenje površinskih i podzemnih voda izaziva velike i ozbiljne poremećaje u ekosustavima. PAU spojevi, iako ne svi, vrlo su opasni za okoliš i živa bića što je potvrđeno i brojnim istraživanjima [21, 22, 23].

2.6 Utjecaj na ljudsko zdravlje

Policiklički aromatski ugljikovodici se pojavljuju svuda u okolišu. Zbog mobilnosti i dugog zadržavanja u okolišu, nalaze se u gotovo svakoj sastavnici okoliša iz čega se može zaključiti kako je utjecaj PAU-ova na čovjeka gotovo neizbježan. Dospijevajući u okoliš, PAU-ovi mogu onečistiti vodu, zrak i tlo. Glavni izvor kontaminacije policikličkim aromatskim ugljikovodicima čovjeka je unos obrađene hrane (sušenje, dimljenje, pečenje, prženje, roštiljanje). No, međutim, hrana koja dolazi na stol u kućanstvima prije procesuiranja sadrži manje koncentracije PAU-ova nego ona koja je pečena ili pržena. Hrana uzgojena u onečišćenom okolišu može također sadržavati PAU-ove, pa tako se pojavljuju u voću i povrću, žitaricama, uljima, ali i mesnim i mliječnim

proizvodima, te na taj način ljudi postaju izloženi policikličkim aromatskim ugljikovodicima samim uzgojem bilja na tla onečišćenim tim mobilnim i stabilnim spojevima [7]. Ljudi još mogu biti izloženi PAU spojevima iz zraka, duhanskog dima i dima iz otvorenih kamina i kućnih ložišta [7].

Slobodni radikali koji nastaju pri zagrijavanju hrane na višu temperaturu stvaraju PAU-ove koji se koncentriraju u masnim sastojcima hrane. Hrana pripremljena na roštilju može imati različiti sadržaj PAU spojeva ovisno o vrsti hrane (meso, povrće, itd.), vremenu pečenja, vrsti i količini drva (ili drugog načina zagrijavanja), udaljenosti od izvora zagrijavanja i vremenskim uvjetima. Pripremaju li se na roštilju različite vrste mesa npr. piletina, svinjetina i govedina, najviše štetnih PAU spojeva naći će se u govedini. Ukoliko se usporedi količina istih spojeva u pljeskavicama i kobasicama pečenim u istim uvjetima, veću količinu apsorbirati će pljeskavica zbog veće neravne površine i masti koje mogu dospjeti do izvora topline, u odnosu na kobasicu koja ima glatki ovitak. Želi li se smanjiti količina PAU spojeva u hrani pripremljenoj na roštilju, potrebno je obratiti pažnju na dimljenje, površinu hrane koja je izložena pečenju, količinu masti, te udaljenost hrane i izvora topline. Zadnja istraživanja otkrila su da se količina štetnih PAU spojeva u hrani može smanjiti dodatkom začina kao što su luk i češnjak, a i isti učinak postiže se i mariniranjem u pivskoj marinadi. Prilikom industrijske proizvodnje dimljene hrane, kontroliraju se uvjeti dimljenja, propusnost ovitka, sadržaj masti, vlažnost, temperatura, prisutnost kisika i sl. Kod takvih proizvoda ispituje se i količina PAU spojeva u okviru ispitivanja zdravstvene ispravnosti hrane [24]. Najveće koncentracije PAU-ova izmjerene su u dimljenoj i hrani pripremljenoj na roštilju (od 130 do 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$), a prije termičke obrade te koncentracije su male (od 0,01 do 0,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Žitarice, margarini, ulja i sušeno voće sadrže najveću količinu ukupnih PAU spojeva te sadrže i one kancerogene policikličke aromatske ugljikovodike [25].

PAU-ovi koji se nalaze u sirovoj hrani nalazili su se u tlu, što znači da je došlo do prijenosa iz okoliša. Policiklički aromati koji se najčešće pojavljuju u hrani jesu: benzo(a)piren, benz(a)antracen, krizen, dibenz(a,h)antracen, piren, antracen, fluoranten i benz(b)fluoranten [23].



Slika 15. Shematski prikaz kruženja policikličkih aromatskih ugljikovodika u okolišu

Slika 15. prikazuje kruženje opasnih tvari (PAU-ova) u okolišu od izvora do sastavnica okoliša opisujući indirektan utjecaj na čovjeka. Emisijom iz navedenih izvora sa slike 15. PAU spojevi dopijevaju u zrak, vežu se na lebdeće čestice i ostale onečišćujuće tvari, te se iz zračnih masa talože (mokra, suha i izravno taloženje) u druge sastavnice okoliša. Čovjek je izložen tim opasnim i kancerogenim spojevima preko vode i hrane koju konzumira ili disanjem ukoliko su koncentracije visoke i ako se nalazi vrlo blizu izvora [23].

2.7 Metode određivanja policikličkih aromatskih ugljikovodika u okolišu

Policiklički aromatski ugljikovodici uz brojna navedena svojstva posjeduju i svojstvo fluorescencije (apsorbiranje UV – zračenja i emitiranje svjetlosti). Prilikom apsorbaranja UV zračenja PAU-ovi stvaraju karakteristične apsorpcijske i fluorescencijske spektre na temelju kojih se mogu detektirati i analizirati.

Uzrokovanje, detektiranje i određivanje koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika vrlo je važno zbog osiguranja čistoće zraka, vode, tla ali i hrane. Postoje određeni načini uzrokovanja i analiziranja PAU spojeva te su propisani uredbom Europske komisije (br. 2016/582) iz 2016. godine [26].

Policiklički aromatski ugljikovodici se mogu mjeriti u tlu, vodi i zraku, a neke od metoda uzrokovanja, mjerenja i analiziranja PAU-ova uključuju prosisavanje na filtarski papir ili kruti adsorbens, ekstrakciju i kromatografsku analizu [2]. Neizbježan proces u tijeku analize policikličkih aromatskih ugljikovodika je uzrokovanje. Prilikom uzrokovanja PAU-ova mora se obratiti pozornost na njihova fizikalna i kemijska svojstva. Materijali s kojima se radi analiza i uzrokovanje moraju biti od aluminijskog, nehrđajućeg čelika ili od stakla zbog mogućnosti adsorbiranja na plastične i organske materijale [2].

Uzrokovanje PAU iz zraka

Uzrokovanje PAU-ova iz zraka se provodi prosisavanjem zraka kroz filter papir uz pomoć uzorkivača s velikim ili malim protokom. Na filteru se obično zadrže lebdeće čestice, a zrak koji je prošao kroz filter se usmjerava na kruti adsorbens (npr. poliuretanska pjena). Filteri su najčešće od staklenih ili kvarcnih vlakana koja mogu vrlo dobro zadržati čestice te pružaju mali otpor prolasku zraka. Nedostatak takvih filtera je što se ekstrakti obavezno moraju pročišćavati da bi se uklonile organske komponente koje mogu smetati kod daljnje analize [2].

Uzrokovanje PAU iz vode

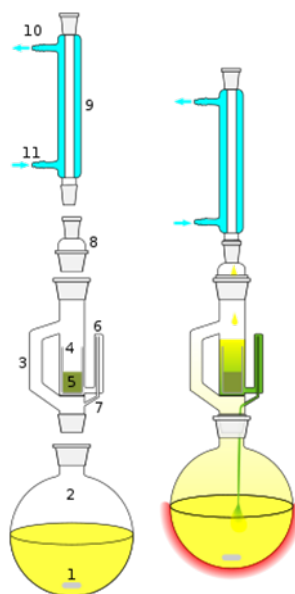
Za uzrokovanje vode koriste se sterilne boce od 500 ml (uzorkivač na ispiranje, boca za uzrokovanje), a može se vršiti i automatskim uređajima bez nužnog nadzora čovjeka. Uzorak se nakon uzrokovanja konzervira prema potrebi, priprema za transport, te sprema u hladnjak do daljnje analize [21].

Uzrokovanje PAU iz tla

Prilikom uzrokovanja tla najprije se uklanja vegetacijski pokrov, te se čistim priborom (lopatica) uzima otprilike 10 cm tla mase do 2 kg. Uzroci se suše na zraku, a nakon sušenja se siju kroz sito promjera 1 mm. Nakon uzorkovanja uzorci se važu i homogeniziraju te pohranjuju u zdjelice i čuvaju u zamrzivaču na temperaturi od -20 C° sve do njihove daljnje analize [7, 21].

Ekstrakcija PAU

Nakon uzrokovanja PAU-ovi se ekstrahiraju. Ekstrakcija je analitička metoda koja se koristi u kemijskoj analizi za razdvajanje jedne ili više tvari iz homogenih smjesa na osnovi različitosti topljivosti u različitim otapalima koja se ne miješaju. Za ekstrakciju PAU spojeva može se upotrebljavati Soxhletov aparat (slika 16.) ili se može provoditi ekstrakcija u ultrazvučnoj kupelji, ekstrakcija fluidom ili ekstrakcija čvrstom fazom [2].

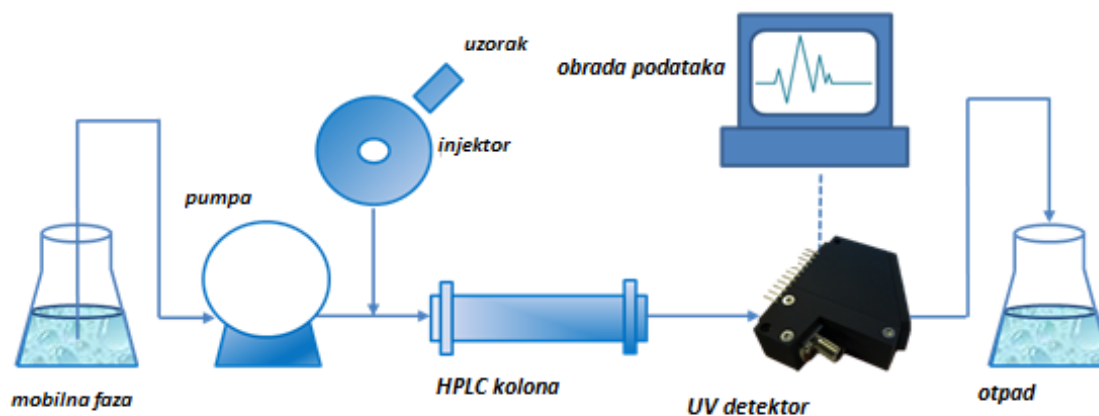


Slika 16. Soxhletov aparat za ekstrakciju

Dugotrajan proces i velika potrošnja organskih otapala čine ekstrakciju prema Soxhletu manje izvedivom nego ekstrakciju koja se provodi u ultrazvučnoj kupelji. Proces je znatno kraći te je djelotvornija od prije navedene tehnike zbog mnogo boljeg kontakta između čvrste tvari i otapala. Mikrovalna ekstrakcija, koja je za razliku od Soxhletove ekstrakcije, omogućuje smanjenje vremena ekstrakcije i količine potrebnog otapala za ekstrakciju. Ekstrakcija čvrstom fazom također ima prednosti, npr. kraće vrijeme ekstrakcije, manja potrošnja otapala te jednostavnost. Ekstrakciji fluidom, uz sve prednosti navedene kod ekstrakcije čvrstom fazom, donosi i smanjenu mogućnost onečišćenja uzorka te manju potrošnju uzorka i otapala za ekstrakciju. Selektivna je i brza metoda za izolaciju i pročišćavanje uzorka policikličkih aromatskih ugljikovodika. Nakon ekstrakcije, ekstrakt se najčešće čisti, odnosno filtrira ili centrifugira tako da se uklone natopljene krute čestice ili dijelove filtra [2].

Analiza PAU

Za analizu PAU-ova koristi se tekućinska kromatografija sa UV ili fluorescencijskim detektorima. Uz tekućinsku kromatografiju, koristi se i plinska kromatografija te kao najkvalitetnija i najučinkovitija metoda je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (*eng. - High performance liquid chromatography, HPLC*) [2]. Kromatografske tehnike su tehnike odjeljivanja komponenata smjese na temelju različite raspodjele komponenata između dviju faza, nepokretne (stacionarne) i pokretne (mobilne). S obzirom na način ostvarivanja kontakta između pokretne i nepokretne faze, kromatografiju dijelimo na dvije osnovne podjele, kolonsku i plošnu kromatografiju. Također, kromatografija se može dijeliti s obzirom na agregatno stanje pokretne faze. Kod plinske kromatografije pokretna faza je inertan plin, a kod tekućinske kromatografije pokretna faza je tekućina male viskoznosti. Tekućinska i plinska kromatografija su nazvane modernim kromatografskim tehnikama te su se upravo te tehnike pokazale zadovoljavajućima pri određivanju tragova policikličkih aromatskih ugljikovodika. Za određivanje ukupnih (plinovitih i vezanih na čestice) PAU-ova preporučuje se plinska kromatografija povezana sa spektrometrom masa. Prednost te tehnike određivanja PAU u okolišu jest u većoj selektivnosti, rezoluciji i osjetljivosti u odnosu na tekućinsku. Za određivanje predstavnika PAU-ova, benzo[a]pirena u zraku, postoji normirana metoda koja uključuje tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom. Kod tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti tekući se uzorak injektira u tekuću pokretnu fazu. Pokretna faza nosi uzorak kroz kromatografsku kolonu te se komponente uzorka međusobno odjeljuju na temelju njihove mogućnosti raspodjele između pokretne i nepokretne faze. Vrijeme zadržavanja komponenti određeno je na osnovi njihove interakcije s pokretnom i nepokretnom fazom (slika 17.). Jedna od najnovijih tehnika određivanja policikličkih aromatskih ugljikovodika i njihovih derivata je LD-REMPI-SP-TOFMS (*eng. - laser desorption resonance-enhanced multiphoton ionisation single-particle time-of-flight analysers mass spectrometry*) [3, 4, 21].



Slika 17. HPLC kromatografska analiza

2.8 Zakonska regulativa

Policiklički aromatski ugljikovodici predstavljaju prijetnju živim organizmima te predstavljaju prijetnju cjelokupnom ekosustavu što potvrđuje Europska komisija, Svjetska zdravstvena organizacija (*eng. - World Health Organization, WHO*) i Američka agencija za zaštitu okoliša te donose zakone, propise i uredbe kako bi izbjegli nepovoljne utjecaje opasnih tvari na ljude ali i cijele životne zajednice. Štetnost, toksičnost, mutagenost, kancerogenost i opasna svojstva glavne su značajke za poduzimanje određenih mjera u vezi tih spojeva. Iako su PAU spojevi još nedovoljno istraženi sve državne organizacije upozoravaju na njihovo negativno djelovanje. Cilj im je smanjiti njihovu koncentraciju i izlaganje ljudi kako bi izbjegli kronične bolesti. U registru Agencije za toksične tvari i bolesti [16] navedeni su policiklički aromatski ugljikovodici koji dokazano imaju loš utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje, a to su acenaften, acenaften, antracen, benzo[a]antracen, benzo[a]piren, benzo[e]piren, benzo[b]fluoranten, benzo[g,h,i]perilen, benzo[j]fluoranten, benzo[k]fluoranten, krizen, koronen, dibenzo[a,h]antracen, fluoranten, fluoren, indeno[1,2,3-cd]piren, fenantren, piren [16]. Također, lista obuhvaća i spomenutih 16 PAU-ova imenovanih kao opasne od strane Američke agencije za zaštitu okoliša, te se još nadopunjuje s dva: koronen i benzo[k]fluoranten.

Benzo[a]piren je najčešće pojavljivani spoj kad se radi o emisijama PAU-ova, no ne mora nužno biti najzastupljeniji, zato se koristi kao indikator (marker). Granica tolerancije za koncentraciju policikličkih aromatskih ugljikovodika u dimljenim proizvodima jest do 1 µg/kg [7]. S obzirom na vrstu hrane razlikujemo PAU spojeve te njihove najveće dopuštene granice. Za svaki PAU je drugačija propisana granica, te postoje dvije. Vrijednost najveće dopuštene količine BaP-a i vrijednost najveće dopuštene sume 4 PAU-a (benz(a)pirena, benz(a)antracena, benz(b)fluorantena i krizena) [27].

Kao članica Europske unije, Hrvatska je obvezna provoditi direktive Europske unije. Važniji zakoni i pravilnici o policikličkim aromatskim ugljikovodicima dani su prema:

- 1) Prema članku 15. stavak 2. Zakona o hrani, Ministarstvo zdravlja, uz suglasnost ministarstva poljoprivrede Republike Hrvatske, donijelo je Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, kojim je količina PAU-ova u vodi za piće ograničena na maksimalno 0,1 µg/L (NN, 47/08) [28].
- 2) Uredbom EU komisije br. 835/2011 izmijenjena je uredba br. 1881/2006 u pogledu najveće dopuštene količine policikličkih aromatskih ugljikovodika u hrani prema kojoj je najveća dopuštena količina benzo[a]pirena u školjkašima (svježi, rashlađeni ili smrznuti) 5,0 µg/kg dok je najveća dopuštena količina izražena kao zbroj benzo[a]pirena, benzo[b]fluorantena i krizena 30 µg/kg, a u dimljenim školjkašima 6,0 µg/kg, odnosno zbroj 35 µg/kg [27].
- 3) U cilju usklađivanja zakonske legislative te slijedeći preporuke Europske komisije, Ministarstvo zaštite prirode je na temelju članka 70. stavak 3. Zakona o vodama donijelo „Uredbu o opasnim tvarima u vodama“ po kojoj se koncentracija PAU-ova u slatkovodnim vodama i moru ograničava na iznos od maksimalno 1 µg/L, dok je za pojedine PAU-ove s dokazanim kancerogenim i mutagenim svojstvima maksimalna dozvoljena koncentracija u prirodnim vodama 0,2 µg/L (NN, 137/08) [29].

3. Zaključak

Organski spojevi su spojevi koji sadržavaju ugljik, a ugljikovi spojevi čine većinu tvari na Zemlji. Poznato je više od šest milijuna organskih spojeva te iz dana u dan taj broj sve više raste zbog novih tvari koje se sintetiziraju, ali i otkrivaju u prirodi.

Policiklički aromatski ugljikovodici su organski spojevi s dva ili više kondenzirana benzenska prstena. Nastaju prirodnim (vulkanske erupcije i šumski požari) i antropogenim utjecajem (spaljivanjem, izgaranjem, kućna ložišta, piroliza itd.). Pojavljuju se u svakoj sastavnici okoliša tlu, vodi i zraku, ali i u hrani. Većina policikličkih aromatskih ugljikovodika ima kancerogena svojstva, a uz kancerogeno djelovanje, PAU-ovi su toksični, mutageni, teratogeni, genotoksični spojevi koji negativno utječu na zdravlje živih organizama. Sveprisutni su i predstavljaju prijetnju cijelom ekosustavu, zbog čega se kontinuirano provode mjerenja izloženosti i analiza rizika. Da bi se smanjio rizik izloženosti i negativnog djelovanja PAU-ova na ljude uz pomoć zakonskih regulativa propisuju se dozvoljene koncentracije. Iako ne mnogo, postoje postupci kojima se PAU spojevi uklanjaju iz okoliša te postupci kojima se može smanjiti kontaminacija hrane tim spojevima. Budućim praćenjem, istraživanjem i analiziranjem policikličkih aromatskih ugljikovodika moći će se detaljnije objasniti njihovo djelovanje i sami mehanizam nastanka, djelovanja, razgradnje i uklanjanja.

4. Literatura

- [1] Šišković A.: Policiklički aromatski ugljikovodici u zraku u nas, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, Zagreb, 2000;51 Supplement: str. 89–101, 1999.
- [2] Jakovljević I., Žužul S.: Policiklički aromatski ugljikovodici u zraku, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, Zagreb;62, 357-370 str., 2011.
- [3] Wade L.: Organska kemija, 7. izd., Zagreb, Sveučilišni udžbenik, 2017.
- [4] PINE, Stanley H.: Organska kemija, 5. izd., Zagreb: Školska knjiga 1994., str. 48-89,195-208, 693-716
- [5] Fryhle Craig B., Solomons Graham T.W.: Organic Chemistry, 8th ed., SAD 2004. str. 139-152, 622-648
- [6] Harvey, R.G.: Polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry and carcinogenicity, Cambridge, 396 pgs.,1991.
- [7] Šišković A.: Raširenost policikličkih aromatskih ugljikovodika u okolišu i osobna izloženost ljudi, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, Zagreb;42: str. 243-258, 1995.
- [8] United States Environmental Protection Agency (Agencija za zaštitu okoliša SAD-a), Dostupno na: <https://www.epa.gov/>, datum pristupa: 20.5.2019.
- [9] Agency for Toxic Substances and Disease: Toxicological profile for naphthalene, 1-methylnaphthalene, and 2-methylnaphthalene, U.S. Department of health and human services, Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=240&tid=43>, Datum pristupa: 22.5.2019.
- [10] Liu, G., Niu, Z., Niekerk, van D., Xue, J. i Zheng, L.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Coal Combustion: Emissions, Analysis, and Toxicology. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 192. Springer. 1-29 str., 2008.
- [11] Oliveira, M.; Ribeiro, A.; Guilhermino, L. "Effects of short-term exposure to microplastics and pyrene on Pomatoschistus microps (Teleostei, Gobiidae)".

Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology, Vol. 163, str. S20, 2012.

[12] K. H. Harper – The metabolism of pyrene, From the Department of Cancer Research, Mount Vernon Hospital and The Radium Institute, Northwood, str. 499-507, 1957.

[13] Griesbaum K., Behr A., Biedenkapp D., Voges H.W., Garbe D., Paetz C., Collin G., Mayer D., Höke H.: "Hydrocarbons" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

[14] I. Jakovljević, G. Pehnc, V. Vadjić, A. Šišović, S. Davila, I. Bešlić: Carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons bounded on particle fraction. Environ. Sci. Pollut. Res., 2015., 22(20), 15931-15940 str.

[15] European Chemical Agency, Dostupno na: https://echa.europa.eu/-/six-new-substances-added-to-the-candidate-list?utm_source=linkedin.com&utm_medium=social%20&utm_campaign=candidate_list Datum pristupa: 22.5.2019

[16] International Agency for Research on Cancer, Dostupno na: <https://www.iarc.fr/> Datum pristupa 22.5.2019.

[17] Mandić, J., Pavela Vrančić, M.: Concentrations and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Middle Adriatic Sea. Acta Adriatica, 58 (1), 3-23., 2017.

[18] Bathi, J.R.: Associations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Particulates in the Environment. Dissertation Research Topic, 2007., str. 77

[19] Hegedić D., Munjko I. - Alifatski i aromatski ugljikovodici u industrijskoj otpadnoj vodi, Izvorni znanstveni rad, Ribarstvo Jugoslavije 1984.

[20] Minnesota Department of Health, Fluoranthene and Drinking Water, 2015., Dostupno na: health.risk@state.mn.us Datum pristupa: 25.5.2019

[21] Modun Kukoč L., Radić Nj.: Uvod u analitičku kemiju, Udžbenik, Zagreb 2016.

[22] Maiti A., Das S., Bhattacharyya N.: Bioremediation of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by *Bacillus thuringiensis* Strain NA2, *Journal of Science (JOS)* 72, Vol. 1, No. 4, str. 72-75, 2012.

[23] Suess M.J.: The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons, Vol. 6, Issue 3, Pages 239-250, 1976.

[24] Šimunić Mežnarić V.: Koliko smo izloženi policikličkim aromatskim ugljikovodicima?, Dostupno na: <http://www.bioinstitut.hr/blog/hrana-i-predmeti-opce-uporabe/koliko-smo-izlozeni-policiklickim-aromatskim-ugljikovodicimag-69/> Datum pristupa: 12.013.2019.

[25] Uredba Komisije (EU) 2015/1933 od 27. listopada 2015. o izmjeni Uredbe (EZ) br. 1881/2006 u pogledu najvećih dopuštenih količina policikličkih aromatskih ugljikovodika u vlaknima kaka, čipsu od banane, dodacima prehrani, sušenom začinskom bilju i sušenim začinicima, Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/ALL/?uri=celex%3A32015R1933> Datum pristupa: 26.5.2019.

[26] Uredba Komisije (EU) br. 2016/582 od 15. travnja 2016. o izmjeni Uredbe (EZ) br. 333/2007 u pogledu analize anorganskog arsena, olova i policikličkih aromatskih ugljikovodika i određenih izvedbenih kriterija za analizu, Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX%3A32016R0582>, Datum pristupa: 1.7.2019.

[27] Uredba Komisije (EU) br. 835/2011 o izmjeni Uredbe (EZ) br. 1881/2006 u pogledu najvećih dopuštenih količina za policikličke aromatske ugljikovodike u hrani, Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX%3A32011R0835>, 2011., Datum pristupa: 26.5.2019

[28] Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Narodne Novine d.d. [HR] br. 47/2008, Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_47_1593.html, Datum pristupa: 26.5.2019.

[29] Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o sadržaju i načinu provođenja nacionalne inventure šumskih resursa, Narodne Novine d.d. [HR]

br. 137/08, Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_11_137_3856.html Datum pristupa: 26.5.2019.

POPIS SLIKA:

Slika 1. Jednostruke, dvostruke i trostruke veze atoma ugljika

Slika 2. Podjela ugljikovodika

Slika 3. 3,3-dimetilpentan

Slika 4. Struktura benzena prema Kekuléu

Slika 5. Rezonantne strukture benzena po Kekuléu

Slika 6. Raspored prstena benzena PAU-ova

Slika 7. 16 vrsta PAU-ova klasificiranih od američke agencije za zaštitu okoliša

Slika 8. Rezonantne strukture naftalena

Slika 9. Dobivanje naftalena

Slika 10. Struktura antracena (Ant)

Slika 11. Struktura fenantrena

Slika 12. Struktura pirena

Slika 13. Struktura fluorantena

Slika 14. Struktura benzo[a]pirena

Slika 15. Shematski prikaz kruženja policikličkih aromatskih ugljikovodika u okolišu

Slika 16. Soxhletov aparat za ekstrakciju

Slika 17. HPLC kromatografska analiza

POPIS TABLICA

Tablica 1. Nomenklatura ugljikovodika