

## VODIKOV PEROKSID U TROPOSFERI

Gordana PEHNEC

*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb*

Primljeno u lipnju 2006.

Prihvaćeno u studenome 2006.

Uloga vodikova peroksida ( $H_2O_2$ ) u atmosferskoj kemiji i njegov doprinos u nastanku slobodnih radikala počeli su se proučavati tek posljednjih nekoliko desetljeća. Fotokemijskim reakcijama s ozonom i  $H_2O_2$  nastaju oksidansi (slobodni radikali) koji mogu oksidirati biomolekule unutar stanica te dovesti do smrti stanica i ozljeda tkiva. Zbog toga se slobodni radikali smatraju uzrokom više od sto bolesti.  $H_2O_2$  smatra se boljim indikatorom za atmosferski oksidacijski kapacitet od ozona. U atmosferi može biti prisutan u plinovitoj i tekućoj fazi te pokazuje tipične dnevne i sezonske varijacije. Međutim, zbog skupe i složene opreme, mjerenja  $H_2O_2$  su rijetka i ograničena na samo nekoliko mjesta u svijetu. Mjerenja u slojevima leda na Grenlandu pokazala su da koncentracije  $H_2O_2$  rastu posljednjih 200 godina. Značajan porast primijećen je upravo posljednjih dvaju desetljeća, a procjene pokazuju da će i dalje rasti zbog smanjene emisije sumporova dioksida. Mjerenja  $H_2O_2$  u Hrvatskoj do sada još nisu bila provedena te će uporedo s već postojećim dugogodišnjim rezultatima mjerenja ozona i dušikovih oksida dati uvid u stanje i utjecaj na oksidativni stres.

**KLJUČNE RIJEČI:** fotokemijske reakcije, oksidativni stres, onečišćenje zraka, slobodni radikali

### OTKRİĆE, DOBIVANJE I PRIMJENA VODIKOVA PEROKSIDA

Vodikov peroksid ( $H_2O_2$ ) otkrio je Louis Jacques Thenard 1818. godine prilikom pokusa s barijevim peroksidom i sumpornom kiselinom. Dobiveni spoj nazvao je "oksidirana voda", ali jakim oksidacijskim sredstvom nije mogao vodu pretvoriti u  $H_2O_2$ . Schöne je 1974. godine analizirao kišnicu i snijeg te u njima našao  $H_2O_2$  u koncentracijama  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  do  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Također je uočio više razine vodikova peroksida u kišnici ljeti nego zimi i da  $H_2O_2$  ima reducirajuća svojstva. Od 1873. godine  $H_2O_2$  se počeo proizvoditi industrijski kao sredstvo sa svojstvima izbjeljivanja perja i ženske kose. Vodikov peroksid dobiven je 1905. godine elektrokemijskom oksidacijom sumporne kiseline i destilacijom stvorene peroksošumporne kiseline u vakumu (1). Od tada se počeo rabiti za izbjeljivanje različitih materijala (papir, voskovi, sapun, slama), dodavati u pitku vodu za sterilizaciju (2) te primjenjivati u medicini i galvanizaciji. U II. svjetskom ratu upotrebljavao se i kao pogonsko

gorivo u podmornicama, raketama i torpedima. Kasnije se za dobivanje  $H_2O_2$  počeo rabiti postupak hidridanja 2-alkilantrakinona uz nikal ili paladij kao katalizatore. Nastali 2-alkilantrakinol oksidira se s kisikom dajući ponovo 2-alkilantrakinon i razrijeđenu otopinu  $H_2O_2$  (1).

Tek početkom 70-ih godina prošlog stoljeća počela se razmatrati uloga vodikova peroksida u atmosferskoj kemiji, kao i njegov doprinos oksidativnom stresu s obzirom na ulogu u nastajanju slobodnih radikala. Pod utjecajem sunčeva zračenja, preko reakcija s ozonom i  $H_2O_2$  nastaju oksidansi poput superoksid ( $O_2^-$ ), hidroperoksid ( $HO_2$ ) i hidroksi (OH) radikala, koji imaju brojne štetne učinke na ljudsko zdravlje i živi svijet.

### ŠTETNI UČINCI $H_2O_2$ NA LJUDSKO ZDRAVLJE

Štetni učinci  $H_2O_2$  povezani su s njegovom ulogom u nastajanju oksidansa (slobodnih radikala  $O_2^-$ ,  $HO_2$

i OH). Slobodni radikali nastali unutar stanice mogu oksidirati biomolekule poput lipida, nukleinskih kiselina, proteina, amina, deoksiribonukleinskih kiselina i ugljikohidrata. Nastalo oštećenje uzrokuje starenje i smrt stanice te ozljede tkiva. Smatraju se uzrokom više od 100 bolesti, uključujući bolesti srca, kap, aterosklerozu, dijabetes i rak (3). Obrambeni mehanizmi organizma uključuju enzime za inaktivaciju peroksida i brojne spojeve za hvatanje slobodnih radikala (4). Oksidativni stres, prouzročen neravnotežom između napada oksidansa (onečišćenja iz zraka) i antioksidacijskih procesa može dovesti do oštećenja pluća i nastanka kroničnih opstruktivnih bolesti pluća (5). Kod prometnih policajaca u Indiji mjerenja su pokazala da izloženost prometu smanjuje razine antioksidansa poput katalaze, superoksid dismutaze i glutation peroksida. Izmjerene su i visoke razine lipidnih peroksida u plazmi (6).

Oksidansi nastali u reakcijama s  $H_2O_2$  u zraku imaju glavnu ulogu i u nastanku bolesti očiju poput katarakte. Izzotti i suradnici (7) ispitivali su povezanost oksidativnog stresa i izloženosti slobodnim radikalima s nastankom glaukoma. Pokusi *in vitro* s  $H_2O_2$  pokazali su da vodikov peroksid oštećuje integritet stanica. Oksidativni stres rezultira intraokularnom hipertenzijom dovodi do oštećenja očnog živca i stanica retine te ireverzibilnih oštećenja oka.

U stanicama kože membranski lipidi sadržavaju nezasićene masne kiseline koje su primarni cilj napada slobodnih radikala i ozona iz zraka. Nastaju lipidni peroksidi, a oksidacijski procesi mogu dovesti do stvaranja aldehida, hidroperoksida i ozonida (8). Oksidansi izazivaju promjene u strukturnim i enzimatskim proteinima stanica kože.

Izlaganje stanica respiratornog trakta otopinama  $H_2O_2$  od 20 pmol  $L^{-1}$  do 1 mmol  $L^{-1}$  pokazalo je značajno oštećenje stanica. Oštećenja uključuju inhibiciju konverzije adenozin difosfata u adenozin trifosfat (ADP-a u ATP) i razaranje epitela alveola, uključujući oštećenja deoksiribonukleinske kiseline (DNA) te smanjenu biosintezu na površini pluća. Zbog visoke topljivosti peroksida,  $H_2O_2$  prisutan u plinovitoj fazi efikasno se uklanja u gornjem dijelu respiratornog trakta kod disanja. Međutim, lebdeće čestice malih promjera mogu omogućiti dolazak značajnih količina  $H_2O_2$  dublje u pluća. Toksikološke studije pokazuju da koncentracije  $H_2O_2$  izmjerene u lebdećim česticama u zraku mogu oštetiti alveole i biti ozbiljan rizik (9).

Za mjerenje oštećenja izazvanih slobodnim radikalima postoje brojni biomarkeri - produkti oštećenja - poput produkata lipidne peroksidacije

(hlapljivi biomarkeri etan i pentan), izoprostana, aldehida i oksidiranih aminokiselina (4).

## NASTANAK $H_2O_2$ U TROPOSFERI

Vodikov peroksid u atmosferi može nastati:

- reakcijom preko  $HO_2$  radikala, koji je produkt fotolize ozona i aldehida
- u reakcijama ozona s alkenima (ozonoliza)
- raspadom  $O_3$  u slabo kiselim do alkalnim vodenim otopinama
- fotokemijski, prijenosom elektrona na  $O_2$  u vodenoj fazi (fotokataliza)
- izgaranjem biomase (otprije poznata primarna emisija) (1).

Razine vodikova peroksida u zraku u većini radova izražavaju se u volumnim udjelima (najčešće kao dio na milijardu, ppb), a rjeđe kao masene koncentracije ( $\mu g m^{-3}$ ). Kod preračunavanja ppb u  $\mu g m^{-3}$  treba uzeti u obzir tlak i temperaturu. Volumnom udjelu od 1 ppb ( $10^{-9}$ ) odgovara masena koncentracija  $H_2O_2$  od 1,4  $\mu g m^{-3}$  pri tlaku 101325 Pa i temperaturi 298,15 K.

Općenito, preračunavanje masenih koncentracija u volumne udjele provodi se prema izrazu:

$$C_1 = C_2 \frac{RT}{PM} \times 10^3$$

gdje je

$C_1$  - volumni udio plina (ppb)

$C_2$  - masena koncentracija plina ( $\mu g m^{-3}$ )

T - temperatura (K)

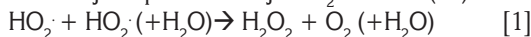
P - tlak (Pa)

M - molarna masa plina ( $g mol^{-1}$ )

R - opća plinska konstanta ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ )

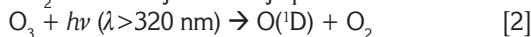
### Reakcije $H_2O_2$ u plinovitoj fazi

Osnovni je mehanizam nastanka  $H_2O_2$  u plinovitoj i vodenoj fazi preko reakcija  $HO_2$  radikala (10):

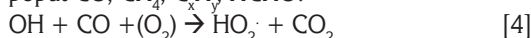


Postoji nekoliko izvora  $HO_2$  radikala u atmosferi.

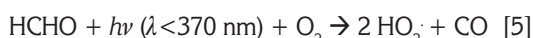
$HO_2$  radikali najviše nastaju preko fotolize ozona:



Nastali hidroksi radikali reagiraju s molekulama poput CO,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ , HCHO:



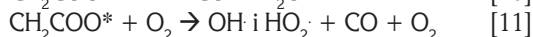
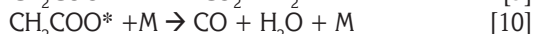
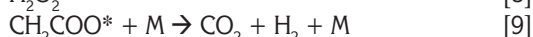
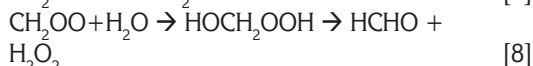
Drugi izvor  $HO_2$  radikala je fotoliza formaldehida HCHO:



OH· i HO<sub>2</sub>· radikali također mogu nastati i oksidacijom alkena s pomoću ozona uz nastajanje Criegeeova međuprodukta. Na primjer, kod etena kao najjednostavnijeg alkena, reakcijom etena i ozona, preko primarnog ozonida, nastaju pobuđeni Criegeev radikal i formaldehid:



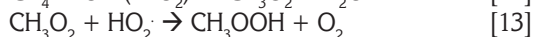
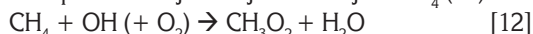
Nastali formaldehid može fotolizom dati OH i HO<sub>2</sub> radikale prema reakciji [5]. Pobuđeni Criegeev radikal može se stabilizirati i reagirati s vodenom parom dajući H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prema reakcijama [7] i [8], ili se raspasti (reakcije [9-11]).



Raspadom CH<sub>2</sub>COO\* prema reakciji [11] nastaju hidroksi i hidroperoksi radikali potrebni za nastanak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. U ruralnim sredinama alkeni predstavljaju 17 % ukupnih ugljikovodika u zraku (11).

Neka istraživanja pokazuju da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može nastati i na drugačije načine. Sauer i suradnici (12) opisuju nastajanje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reakcijom ozona s biogenim ugljikovodicima poput izoprena i izobutena uz vodenu paru bez uključivanja HO<sub>2</sub>· radikala. Isto se može očekivati i za terpene.

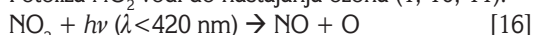
Od organskih peroksida najviše je zastupljen metilhidroperoksid koji nastaje oksidacijom CH<sub>4</sub> (10).



Koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u zraku ovisi značajno o koncentraciji NO, jer su reakcije hidroperoksi radikala s NO brže od međusobne reakcije HO<sub>2</sub>· radikala. Ako je NO prisutan u volumnom udjelu većem od 0,1 ppb, nastajanje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i organskih peroksida potisnuto je zbog sljedećih reakcija:



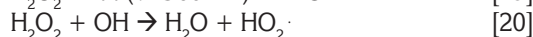
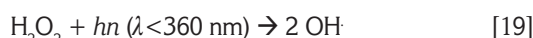
Fotokemijsko nastajanje ozona u nižoj troposferi ovisi o nastanku NO<sub>2</sub> u gore navedenim reakcijama. Fotoliza NO<sub>2</sub> vodi do nastajanja ozona (1, 10, 11):



Ako su koncentracije NO niske, reakcija [14] bit će spora te će umjesto nje doći do reakcije HO<sub>2</sub>· s O<sub>3</sub>:  

$$\text{HO}_2 \cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} \cdot + 2 \text{O}_2 \quad [18]$$

Dva su osnovna načina razgradnje vodikova peroksida u zraku, fotoliza i reakcija s OH·:



Osim reakcijama [19] i [20], H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se iz zraka uklanja heterogenim procesima mokrog i suhog taloženja.

Reakcije [2], [3], [5] i [19] glavni su izvor OH radikala u troposferi. Reakcija [19] obično teče na višim nadmorskim visinama, u sredinama gdje je zbog niskog sadržaja vodene pare ograničena reakcija [3]. OH radikali mogu inicirati reakcije koje vode do stvaranja ili razaranja ozona, ovisno o koncentracijama NO i NO<sub>2</sub>. Nazivaju se još i detergentske atmosfere, jer se reakcijom s OH mogu ukloniti gotovo svi plinovi emitirani u atmosferu (10, 11).

#### Reakcije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u tekućoj fazi

Osnovni način nastajanja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u tekućoj fazi je kao i u plinskoj fazi, međusobnom reakcijom hidroperoksi radikala (1). HO<sub>2</sub>· je jako topljiv u vodi pa u tekuću fazu dolazi uglavnom zahvatom iz plinovite faze. U tekuću fazu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može doći i otapanjem plinovitog H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iz zraka (10). Topljivost plinova opisana je Henryjevim zakonom

$$K = \frac{c}{P}$$

gdje je K<sub>H</sub> Henryjeva konstanta, c množinska koncentracija otopljenog plina u ravnoteži s njegovim parcijalnim tlakom P. K<sub>H</sub> ovisna je o temperaturi i može se izraziti kao funkcija temperature

$$K = \exp\left(\frac{a}{T} - b\right)$$

gdje je T termodinamička temperatura. Postoji nekoliko radova koji navode konstante a i b za topljivost H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> te je među njima dobiveno dobro slaganje K<sub>H</sub> (10). OH radikal je znatno manje topljiv u vodi.

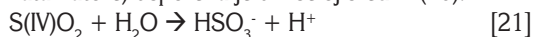
Osim rekombinacijom hidroperoksi radikala u tekućoj fazi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može nastati fotokemijskim reakcijama spojeva otopljenih u oblaku (organski spojevi, kompleksi prijelaznih metala). Kromofori (aromatski karbonili) dospijevaju u zrak izgaranjem biomase i mogu adsorbirani na lebdećim česticama dospjeti u oblake. Nakon apsorpcije sunčeva svjetla otopljeni karbonili otpuštaju elektrone te mogu biti značajan izvor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Za proces stvaranja potrebno je sunčevo svjetlo, ali ne i oksidansi (1). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može također nastati pri električnim izbojima za vrijeme nevremena (13). U taložnu tvar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može dospjeti

iz plinovite faze kod stvaranja oblaka, iz plinovite faze kod procesa taloženja te kemijskim procesima unutar tekuće faze (1). Lokalni maksimum koncentracije  $H_2O_2$  je između 1 i 2 km iznad tla, a vodena faza oblaka može transportirati  $H_2O_2$  na veće udaljenosti (14).

Razgradnja  $H_2O_2$  u tekućoj fazi oblaka teče preko sljedećih reakcija:

- reakcija s otopljenim sumporovim dioksidom ( $SO_2$ )
- razgradnja katalizirana prijelaznim metalima poput željeza, bakra i mangana
- oksidacija OH radikalima
- fotolizom  $H_2O_2$  (1).

Reakcija  $H_2O_2$  sa  $SO_2$  smatra se najvažnijom za nastanak  $H_2SO_4$  u troposferi.  $H_2O_2$  je glavni oksidans  $SO_2$  u atmosferi osobito kod  $pH < 4,5$ . Oksidacija  $SO_2$  s pomoću kisika i ozona (uz metale Fe i Ni kao katalizatore) usporena je u kiseloj sredini (10).



Navedene reakcije ovisne su o pH. Topljivost S(IV) bolja je pri visokim pH, ali je reakcija s peroksidom brža pri nižim pH. Organski peroksidi također mogu oksidirati  $SO_2$ , ali samo ako je količina  $H_2O_2$  ograničena. Niske koncentracije  $H_2O_2$  dovode do nelinearnosti između koncentracija  $SO_2$  i depozicije  $SO_4^{2-}$ . Ako je koncentracija  $SO_2$  visoka, on vrlo brzo (za nekoliko minuta) reagira s  $H_2O_2$ . Ako je volumni udio  $SO_2$  manji od 1 ppb, dolazi do akumuliranja  $H_2O_2$  u vodenoj fazi. Kod volumnih udjela većih od 1 ppb  $SO_2$  će kvantitativno prijeći u sulfate (1, 10, 11). Smatra se da je  $H_2O_2$  odgovoran za 90 % oksidacije  $SO_2$  ljeti a svega za 30 % zimi (15). Zimi su koncentracije sumporova dioksida u zraku obično povišene, a istodobno su razine  $H_2O_2$  niže zbog smanjenog intenziteta sunčeva zračenja.

Koncentracije  $H_2O_2$  u troposferi pokazuju karakteristične dnevne i sezonske varijacije. Budući da sunčevo svjetlo ima važnu ulogu u nastajanju peroksida, tijekom dana koncentracije peroksida bit će najviše oko podneva, kada je i najjači intenzitet zračenja. Takav dnevni hod opažen je na primjer u Njemačkoj, gdje su se ljeti volumni udjeli vodikova peroksida u zraku kretali od 0,1 ppb noću do 1,2 ppb danju (1). Tijekom ljeta u Južnoj Koreji podnevni je maksimum iznosio 0,15 ppb, dok je između 18 h i 9 h volumni udio peroksida padao ispod 0,08 ppb (14). Na dnevni hod utječe također prisutnost NO iz lokalnih izvora onečišćenja.  $H_2O_2$  u zraku, kišnici i taložnoj tvari pokazuje sezonske varijacije - vrijednosti su povišene u ljetnim mjesecima (na primjer, tijekom zime u Berlinu

prosječni volumni udio  $H_2O_2$  u zraku bio je 0,04 ppb, a ljeti 0,12 ppb; u Velikoj Britaniji 0,38 ppb ljeti, a 0,1 ppb zimi) (1). S obzirom na opisane kemijske procese može se očekivati da će  $H_2O_2$  pokazati pozitivnu korelaciju s intenzitetom zračenja, ozonom, aldehydima i hlapljivim ugljikovodicima, a negativnu s dušikovim oksidima, sumporovim dioksidom i sulfatima (1, 10).

## METODE MJERENJA VODIKOVA PEROKSIDA U ATMOSFERI

Postoji nekoliko metoda koje uključuju direktno mjerenje  $H_2O_2$  u plinskoj fazi, ali ih je malo imalo praktičnu primjenu u atmosferskim mjerenjima (11). Obično se primjenjuje TDLAS (tunable diode laser absorption spectroscopy) metoda, koja je visoko specifična za  $H_2O_2$  te ima granice detekcije ispod 1 ppb za vrijeme usrednjavanja od nekoliko minuta. Sve ostale metode mjerenja vodikova peroksida u zraku, osim navedene spektroskopske, uključuju skupljanje plinovitog  $H_2O_2$  u vodenu otopinu prije mjerenja. Skupljanje može biti u staklene plinske ispiralice, ili, kod kontinuiranih mjerenja, u staklenu cijev kroz koju prolazi otopina za skupljanje (scrubbing glass coil), kroz membranu (membrane diffusion scrubber), odnosno u prethodno ohlađenu klopku (cryogenic trap) (10). Najčešće se za uzorkovanje rabi Lazarusova metoda (scrubbing glass coil) (16) u kojoj zrak i otopina za skupljanje prolaze zajedno kroz staklenu cijev, a  $H_2O_2$  se raspodjeljuje iz zraka u otopinu i zatim analizira. Efikasnost skupljanja ovisi o temperaturi pa uređaj sadržava termistor za održavanje temperature. Kod uzorkovanja u hladnoj klopki viša je pretkoncentracija pa se postižu bolje granice detekcije (14, 17).

Prva mjerenja  $H_2O_2$  bila su kolorimetrijska, s titanovom soli ( $TiCl_4$ ) i 8-kinolinolom (11). Kasnije je razvijena kemiluminescentna metoda, s luminolom (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazindion) kao reagensom. Reakcija luminola s  $H_2O_2$  katalizirana je Cu(II) ionima te nastaje luminescentni produkt koji emitira na 450 nm. Granica detekcije te metode je 0,5 ppb, ali su mjerenja nepouzdana ispod 20 ppb (11, 18). U drugoj kemiluminescentnoj metodi  $H_2O_2$  reagira s bis-(2,4,5-trikloro-6-fenil)-oksalatom dajući 1,2-dioksietandion (17).

Kasniji razvoj metoda uključio je selektivnu razgradnju vodikova peroksida s pomoću enzima katalaze ili peroksidaze. Detekcija peroksida provodi se s pomoću reakcije s *p*-hidrosifeniloctenom kiselinom

(POPHA) uz katalizu s pomoću enzima peroksidaze.  $H_2O_2$  oksidira peroksidazu(3+) u peroksidazu(5+), a sam se reducira primanjem elektrona iz POPHA. POPHA radikal zatim dimerizira te nastaje stabilan fluorescentni produkt. Nastali dimer emitira pri 410 nm, nakon pobude pri 320 nm (11). Navedena reakcija teče za vodikov peroksid, kao i za organske perokside. Zbog toga se mjerenje u instrumentu provodi u dva kanala. U prvom kanalu odredi se suma peroksida, dok se u drugom kanalu  $H_2O_2$  selektivno razori dodatkom katalizatora te se detektira suma organskih peroksida. Koncentracija  $H_2O_2$  dobiva se iz razlike signala tih dvaju kanala uzimajući u obzir faktor korekcije s obzirom na efikasnost katalaze (16, 19). Enzimski katalizirana fluorescencija snizila je granice detekcije do ppt ( $10^{-12}$ ) područja. Ta se metoda i najviše rabi za mjerenje razina  $H_2O_2$  u atmosferi (14, 17, 20).

Svi instrumenti osim TDLAS kalibriraju se s vodenim standardima. Kupljene standardne otopine standardiziraju se s kalijevim permanganatom ili jodometrijskom titracijom.

Postoji nekoliko istraživanja u kojima su uspoređivane navedene metode mjerenja  $H_2O_2$ . Ispitivanja su pokazala da su TDLAS i fluorescentne tehnike uz enzimsku derivatizaciju dovoljno osjetljive za mjerenje koncentracija  $H_2O_2$  u vanjskoj atmosferi (10).

Meyer i Karst (21) opisali su metodu za mjerenje  $H_2O_2$  u radnoj okolini koja se temelji na dimerizaciji *p*-hidroksifenilactone kiseline uz peroksidazu i mjerenje fluorescencije. Uzorkovanje je provedeno u impingeru. Za određivanje organskih peroksida rabi se metoda pretkoncentriranja hlađenjem sa suhim acetonom (-70 °C do -60 °C). Razdvajanje peroksida provodi se na ohlađenoj koloni tekućinskog kromatografa visoke djelotvornosti (HPLC) uz poslijekolonsku derivaciju s *p*-hidroksifenilactonom i peroksidazom (14, 20). Noone i suradnici (22) prikazali su postupak uzorkovanja  $H_2O_2$  u oblaku. Hasson i Paulson (9) opisuju postupak određivanja  $H_2O_2$  u lebdećim česticama. Uzorkovanje se provodi na teflonske filterske papire, a ekstrakcija u vodenu fazu s etanolom i puferiranom otopinom traje nekoliko sati. Analiza se provodi opisanom fluorescentnom tehnikom uz enzimsku derivatizaciju.

## MJERENJA VODIKOVA PEROKSIDA U TROPOSFERI

Mjerenja vodikova peroksida u slojevima leda na Grenlandu pokazala su rastući trend tijekom posljednjih

200 godina (15). Prema izmjerenim razinama  $H_2O_2$  u ledu može se zaključiti da do 1750. godine nije bilo antropogenog utjecaja na koncentraciju peroksida. Između 1750. i 1850. godine postoji lagani porast koncentracija  $H_2O_2$  proporcionalan porastu ljudske populacije, s izgaranjem drva kao glavnim uzrokom porasta  $H_2O_2$ . U razdoblju od 1850. do 1975. godine postoji stagnacija ili pad koncentracija vodikova peroksida. Takvo stanje povezuje se s visokim razinama sumporova dioksida u atmosferi koji je potjecao od izgaranja fosilnih goriva. Reakcija sa  $SO_2$  trošila je nastali  $H_2O_2$ . Nakon 1975. godine postoji značajan porast koncentracija  $H_2O_2$  zbog postupaka desulfurizacije koji su smanjili ili uklonili emisije  $SO_2$ , a time i koncentraciju  $SO_2$  u zraku. Thompson i suradnici (23) napravili su predviđanje koncentracija  $H_2O_2$  za razdoblje 1985.-2035. s obzirom na postojeće emisije NO, CO,  $CH_4$  i promjene u stratosferskom ozonu. Uz sadašnje emisije  $H_2O_2$  bi do 2035. godine porastao 100 % u urbanim sredinama te 22 % globalno.

Mjerenja  $H_2O_2$  u ruralnoj sredini Engleske pokazala su dnevne varijacije, kao i značajne sezonske varijacije, s maksimumom u proljeće i rano ljeto (18). U Sjevernoj Karolini izmjereno je najviše 3,3 ppb  $H_2O_2$  u zraku te najviše  $219 \mu\text{mol L}^{-1}$   $H_2O_2$  u kišnici (19), a u Portugalu prosječno 0,27 ppb  $H_2O_2$  u zraku (0,025 ppb do 0,63 ppb) (24).

Prva mjerenja  $H_2O_2$  na Južnoj hemisferi provedena su 1988. godine. Jacob i suradnici (17) mjerili su  $H_2O_2$  u plinovitoj i tekućoj fazi u Brazilu. Dobiveni su volumni udjeli između 0,2 i 3,9 ppb u zraku te maseni udjeli 0,9 ppm do 6,8 ppm u kišnici, što je više od sličnih mjerenja provedenih u Dortmundu (0,01 ppb do 0,6 ppb u zraku i 0,1 ppm do 2,2 ppm u vodi). Razlike postoje zbog različitog intenziteta zračenja i više vlažnosti, a u Dortmundu su također mjerene i više koncentracije  $NO_x$  i  $SO_2$ . Dnevni maksimum u Brazilu je oko 14 h, a u Dortmundu između 18 i 19 h. Mjerenja  $H_2O_2$  u Južnoj Koreji pokazala su razine  $H_2O_2$  0,01 ppb do 0,38 ppb (srednja vrijednost 0,081 ppb), kao i karakteristične sezonske i dnevne varijacije. Pronađena je pozitivna korelacija vodikova peroksida s ozonom, temperaturom i aldehidima, a negativna s  $NO_2$ , CO i  $SO_2$  (14).

Mjerenja  $H_2O_2$  u Japanu (25) pokazala su da  $H_2O_2$  ima dnevne varijacije s maksimumom obično u kasno popodne, a maksimalna izmjerena vrijednost iznosila je 1,6 ppb. Pozitivna korelacija pronađena je s ozonom i temperaturom, a slaba negativna s vlagom. Dušikovi oksidi  $NO_x$  su pozitivno korelirali s peroksidom do 1,5 ppb, a negativno ako su volumni udjeli  $NO_x$  bili veći

od 1,5 ppb. Slaba korelacija dobivena je za sunčevo zračenje i ugljikovodike (izopren i  $\alpha$ -pinen). Korelacija  $H_2O_2$  i temperature može se objasniti izlaskom sunca koje dovodi do fotokemijskih procesa i nastanka  $H_2O_2$ . Topliji zrak sadržava više vodene pare od hladnoga, čak ako je relativna vlažnost jednaka. Više OH radikala nastaje kod toplog zraka uzevši u obzir reakciju (3) s vodom. OH radikal s CO i ugljikovodicima daje hidroperoksi radikal. S porastom temperature također isparavaju ugljikovodici poput terpena iz biljaka. Budući da je korelacija s temperaturom bila izraženija nego sa sunčevim zračenjem, vjerojatno je reakcija s ugljikovodicima bila značajniji izvor  $H_2O_2$ . Korelacija

$H_2O_2$  i ozona bila je najjača jer ozon sudjeluje u nastanku  $H_2O_2$  bilo kao izvor OH radikala ili u reakciji s terpenima. Korelacija  $NO_x/H_2O_2$  bila je podijeljena u dva dijela jer ispod 1,5 ppb  $HO_2$  reagira s NO dajući OH koji s ugljikovodicima ili CO daje  $HO_2$ . Kod viših koncentracija OH reagira s  $NO_2$  i daje  $HNO_3$ , što je glavni put gubitka OH i  $HO_2$  radikala.

Sauer i suradnici (20) proveli su mjerenja  $H_2O_2$  u zraku i kišnici iznad mora u Francuskoj. Volumni udjeli kretali su se između 0,1 ppb i 1,2 ppb te nije bilo značajnih dnevnih varijacija. Maksimalne koncentracije dobivene su za vrijeme vjetera iz smjera mora. U kišnici je izmjereno  $1,4 \mu\text{mol L}^{-1}$  do  $134,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ , a najviše

Tablica 1. Neki rezultati mjerenja volumnog udjela (ppb) vodikova peroksida u prizemnom zraku

Godina mjerenja	Država (Grad)	Srednja vrijednost	Raspon	Literatura
1985/1986	Njemačka (Dortmund)	0,07	0,01-0,6	17
1988-1994	Velika Britanija (Harwell)	0,38 (ljetno) 0,10 (zimno)		18
1993	Francuska (Phare de Eckmühl)	0,2	<0,1-1,2	20
1994	Portugal (Tábua)	0,27	<0,025-0,63	24
1994	Italija (Castelporziano)	0,29		35
1997	Velika Britanija (Atlantski ocean)	0,31 (proljeće) 0,51 (ljetno)		36
2000/2001	Njemačka (Berlin)	0,12 (ljetno) 0,04 (zimno)	<0,01-0,26 0,03-0,44	1
1988	SAD (Mt. Mitchell)		0-3,3	19
1988	Brazil (Salvador)	0,9	0,2-2,3	17
1998/1999	Južna Koreja (Seoul)	0,081	0,01-0,38	14
Ljetni period 1998-2000	Japan (Oku-Nikko)		0,2-1,6	25
2000	Antarktika (južni pol)	0,278	0,023-0,773	27
1997-1999	Antarktika (postaja Neumayer)	0,054 (polarna noć) 0,20 (sunčani period)	0,03-0,11 0,03-0,91	28
1987	SAD Whiteface Mountain Whitetop Mountain	1,0 0,9	0,2-6,1 0,2-2,5	33

vrijednosti vodikova peroksida bile su za vrijeme nevremena. Dobivena je značajna korelacija između  $H_2O_2$  u zraku i  $NO_x$ .

Neki autori mjerili su koncentracije  $H_2O_2$  u zraku te perokside u intersticijskom zraku u porama površinskog snijega na Grenlandu (26). Na Južnom polu izmjereno je prosječno 0,278 ppb  $H_2O_2$  u zraku (27). Mjerenja  $H_2O_2$  na Antarktici pokazala su sezonske varijacije (28). Za vrijeme polarne noći srednja vrijednost mjerenja bila je 0,054 ppb (0,03 ppb do 0,11 ppb). U sunčanom periodu izmjereno je prosječno 0,2 ppb (0,03 ppb do 0,91 ppb). Za vrijeme polarne noći povremeno je transport zračnih masa prouzročio više koncentracije  $H_2O_2$ .

Mjerenjem  $H_2O_2$  u kišnici u Floridi dobivene su razine  $H_2O_2$  između  $0,3 \mu\text{mol L}^{-1}$  i  $38,6 \mu\text{mol L}^{-1}$  (srednja vrijednost  $6,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Pronađene su naglašene sezonske varijacije, povezane s pojačanim sunčevim zračenjem i jačim isparavanjem hlapljivih ugljikovodika. Koncentracija  $H_2O_2$  raste s porastom temperature kišnice. Na nižoj geografskoj dužini postoji jače sunčevo zračenje te su izmjerene više koncentracije peroksida (29). Autori smatraju da su fotokemijske reakcije koje uključuju hlapljive organske spojeve glavni izvor  $H_2O_2$  u kišnici. Za vrijeme oluja koncentracije peroksida su također porasle kao funkcija električne aktivnosti.

Na temelju analiziranih uzoraka kišnice za vrijeme nevremena, Zuo i Deng (13) ustanovili su da ako nema električnog izboja, koncentracija  $H_2O_2$  ostaje jednaka ili pada kao funkcija vremena. Obrnuto kod nevremena kod kojih dolazi do električnih izboja, koncentracije  $H_2O_2$  drastično rastu, dok su razine ostalih onečišćenja (npr. sulfata) jednake ili padaju. Olszyna i suradnici (29) nisu pronašli korelaciju između  $H_2O_2$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  i  $H^+$  u kišnici. Pronađena je negativna korelacija između  $H_2O_2$  i  $NO_x$  u zraku tijekom ljetnih mjeseci te između  $H_2O_2$  i  $NO_3^-$  u kišnici. Slaba korelacija  $H_2O_2$  dobivena je s temperaturom, a s ostalim onečišćenjima nije nađena zbog kompleksnosti kemije, iako visoke razine  $H_2O_2$  odgovaraju niskim  $SO_4^{2-}$  i  $NO_3^-$  vrijednostima.

Noone i suradnici (22) mjerili su  $H_2O_2$  u kapljicama oblaka i u zraku te računali omjer koncentracija izmjerenih u oblacima i one predviđene Henryjevim zakonom. Dolazi do negativnog odstupanja od Henryjeva zakona ako je u tekućoj fazi prisutan spoj koji može biti oksidiran s  $H_2O_2$  i ako je reakcija dovoljno brza. Na vrhu oblaka koncentracije  $H_2O_2$  su više nego unutar njega.

Richards i suradnici (30) uzorkovali su vodu iz oblaka u Los Angelesu u vrijeme slijetanja zrakoplova

te mjerili koncentracije  $H_2O_2$ , sulfata i formaldehida. Također u SAD-u, Kleinman i Daum (31) proveli su paralelna mjerenja  $H_2O_2$  i  $SO_2$  u SAD-u na raznim visinama od tla te je napravljen vertikalni profil za oba onečišćenja.  $SO_2$  kao primarno onečišćenje ima maksimum na niskoj nadmorskoj visini gdje se nalaze izvori emisije.  $H_2O_2$  kao sekundarno onečišćenje pokazuje pad koncentracija blizu površine zbog suhe depozicije i reakcije s  $NO_x$ . Koncentracije  $H_2O_2$  su najviše iznad graničnog sloja i polako padaju s daljnjim porastom visine. Gallagher i suradnici (32) mjerili su vertikalni profil  $H_2O_2$  te koncentracije ostalih onečišćenja uz tlo. Ustanovili su ovo: kad je granični sloj onečišćen, koncentracija  $H_2O_2$  u donjoj troposferi drastično raste s visinom. Maksimalne koncentracije  $H_2O_2$  nađene su blizu površine oblaka i bile su više nego 10 puta više od onih izmjerenih pri tlu istog dana. Mjerenja  $H_2O_2$  u planinama SAD-a (prosječno 0,7 ppb do 1,0 ppb) pokazala su da je u oblacima oksidacija  $SO_2$  s  $H_2O_2$  tisuću puta brža od reakcije s ozonom. Omjer  $SO_2/H_2O_2$  pokazuje sezonske varijacije. Kad je koncentracija  $SO_2$  manja od  $H_2O_2$ , postoji linearnost između  $SO_2$  u zraku i  $H_2SO_4$  u oblacima (33).

Hasson i Paulson (9) prvi su put mjerili  $H_2O_2$  u zraku paralelno u plinovitoj fazi i u lebdećim česticama (ukupne lebdeće čestice i lebdeće čestice promjera manjeg od  $2 \mu\text{m}$ ). Zbog visoke topljivosti  $H_2O_2$  u vodi, kao i velike masene frakcije vode u lebdećim česticama očekivalo se da je  $H_2O_2$  prisutan u finim česticama u značajnim koncentracijama. Izmjerene su vrijednosti 0,5 ppb do 3,5 ppb u plinovitoj fazi te  $0 \text{ ng m}^{-3}$  do  $13 \text{ ng m}^{-3}$  u lebdećim česticama. Prosječno je 40 %  $H_2O_2$  nađeno u sitnijim česticama. Samo je jedna prethodna analiza  $H_2O_2$  u lebdećim česticama provedena u Koloradu te je nađeno do  $10 \text{ ng m}^{-3}$   $H_2O_2$ . Izmjerene su vrijednosti više od 10 puta iznad onih koje predviđa Henryjev zakon. Na takav rezultat utjecali su organski spojevi, metali te ioni  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ . Amonijev sulfat može povećati topljivost  $H_2O_2$  u lebdećim česticama za 70 %. Razine  $H_2O_2$  mogu biti povišene u lebdećim česticama i zbog hidrolize neidentificiranog spoja koji daje  $H_2O_2$  za vrijeme ekstrakcije uzorka, kao i fotokemijskog nastajanja  $H_2O_2$  u vodenoj fazi lebdećih čestica (9).

Möller i suradnici (1, 34) mjerili su u Berlinu koncentracije  $H_2O_2$  u plinovitoj fazi i u taložnoj tvari. Karakteristike taložne tvari odgovarale su klimatskim karakteristikama te su bile značajno izražene sezonske varijacije.  $H_2O_2$  u taložnoj tvari i  $H_2O_2$  u plinovitoj fazi nisu korelirali s količinom taložne tvari. Pronađena je ovisnost  $H_2O_2$  u taložnoj tvari o trajanju taloženja te

visoke koncentracije dobivene kod kratkog taloženja. Između  $H_2O_2$  u tekućoj fazi i koncentracije sulfata i nitrata u kišnici nije pronađena ovisnost. Ljeti je pronađeno da je  $H_2O_2$  akumuliran u tekućoj fazi znatno veći od vrijednosti u plinovitoj fazi. Za to postoje dva razloga: u ljetnim je mjesecima je dominantno mokro taloženje, za razliku od zime, a ljeti je značajnija i produkcija  $H_2O_2$  u tekućoj fazi. Produkti vjerojatno nastaju na gornjim slojevima oblaka fotokemijskom aktivnošću. Rezultati mjerenja pokazali su da  $H_2O_2$  u nižim slojevima troposfere ima dnevni hod s obzirom na vertikalne transportne procese, a u urbanim dijelovima imale su jak utjecaj koncentracije  $NO_x$ .  $H_2O_2$  je pokazao značajan godišnji hod, povezan s intenzitetom UV-A zračenja.  $H_2O_2$  u plinovitoj fazi korelirao je s koncentracijom  $O_3$ . Tijekom zime su koncentracije  $H_2O_2$  bile niže u plinovitoj u odnosu na tekuću fazu, dok su ljeti bile više u tekućoj fazi, osobito za vrijeme kiša. U urbanim područjima zbog visokih  $NO_x$  koncentracija nije bilo jakog stvaranja  $H_2O_2$  u plinovitoj fazi.  $H_2O_2$  u plinovitoj fazi raste u proteklih 10 godina jer padaju koncentracije  $SO_2$ , a s daljnjim smanjenjem  $NO$  emisija će još više porasti (1).

Zbog svoje uloge u atmosferskoj kemiji vodikov peroksid predložen je kao bolji indikator za atmosferski oksidacijski kapacitet od ozona (4). Djelovanje ozona kao jakog oksidansa na okoliš, kao i njegova uloga u fotokemijskom onečišćenju zraka detaljno su opisani u literaturi. Postoje brojni radovi s rezultatima mjerenja koncentracija ozona u troposferi. Međutim, mjerenja  $H_2O_2$  u svijetu dosad su bila ograničena na svega nekoliko mjesta, uglavnom zbog teškoća pri mjerenju te skupe i složene opreme. Na tablici 1. prikazani su neki rezultati mjerenja volumnog udjela (ppb) vodikova peroksida u prizemnom zraku.

Kao posljedica smanjene emisije sumporova dioksida očekuje se daljnji porast koncentracija vodikova peroksida. Mjere koje su uspješno uklonile industrijski  $SO_2$  vjerovatno su dovele do porasta atmosferskog  $H_2O_2$  i kod nas. Koncentracije  $SO_2$  i dima mjere se u Zagrebu od 1965. godine. Šezdesetih i sedamdesetih godina u zagrebačkom zraku zabilježene su visoke koncentracije  $SO_2$  i dima. Međutim, posljednjih dvadeset godina koncentracije tih onečišćenja, kao i ukupnih lebdećih čestica, pokazuju značajan pad, uglavnom zbog smanjene upotrebe ugljena kao goriva te uvođenjem plinske i toplinske mreže (37, 38). Istodobno bilježi se porast koncentracija dušikovih oksida (37). Ozon u Hrvatskoj počeo se mjeriti tijekom ljeta 1975. godine u središtu Zagreba (39-41) te tijekom ljeta 1979. godine u Splitu

(42). Nakon toga provedena su mjerenja ozona na jadranskim otocima Krku, Lošinju, Hvaru i Ižu, u okolici Zadra, Rovinju i Makarskoj te u planinskim područjima (Zavižan) (43-45). Koncentracije  $O_3$  mjere se od 1988. godine u Institutu "Ruđer Bošković" (IRB) u Zagrebu i na Medvednici (Puntijarka, 980 m nadmorske visine) (46-48) te od 1999. godine kontinuirano na više mjernih postaja u gradu Zagrebu i okolici (49). Mjerenja  $H_2O_2$  u Hrvatskoj do sada još nisu bila provedena te će uporedo s već postojećim dugogodišnjim rezultatima mjerenja ozona i dušikovih oksida dati uvid u stanje i utjecaj na oksidativni stres. Na temelju mjerenja moći će se procijeniti uloga ozona i peroksida u oksidacijskom kapacitetu atmosfere iznad Hrvatske i oksidativnom stresu.

## LITERATURA

1. Möller D, Biermann UM, Wieprecht W, Acker K, Kalaß D, Hofmeister J, Tian-Kunze X. Anstieg der atmosphärischen Konzentration von Wasserstoffperoxid als Konsequenz der Rauchgasentschwefelung?. Berlin: Brandenburgische Technische Universität Cottbus; 2002.
2. Cornish BIPA, Lawton LA, Robertson PKJ. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide. Appl Catalysis B: Environmental 2000;25:59-67.
3. Oktay M, Gülçin İ, Küfrevioğlu Öİ. Determination of in vitro antioxidant activity of fennel (*Foeniculum vulgare*) seed extracts. Lebensm Wiss U Technol 2003;36:263-71.
4. deZwart LL, Meerman JH, Commandeur JNM, Vermeulen NPE. Biomarkers of free radical damage - Applications in experimental animals and in humans, review article. Free Radic Biol Med 1999;26:202-26.
5. Gerritsen WBM, Asin J, Zanen P, van den Bosch JMM, Haas FJLM. Markers of inflammation and oxidative stress in exacerbated chronic obstructive pulmonary disease patients. Respir Med 2005;99:84-90.
6. Suresh Y, Sailaja Devi MM, Manjari V, Das UN. Oxidant stress, antioxidants and nitric oxide in traffic police of Hyderabad, India. Environ Pollut 2000;109:321-5.
7. Izzotti A, Bagnis A, Sacca ISC. The role of oxidative stress in glaucoma. Mutat Res 2006;612:105-12.
8. Cotovio J, Onno L, Justine P, Lamure S, Catroux P. Generation of oxidative stress in human cutaneous models following in vitro ozone exposure. Toxicol In Vitro 2001;15:357-62.
9. Hasson AS, Paulson SE. An investigation of the relationship between gas-phase and aerosol-borne hydroperoxides in urban air. J Aerosol Sci 2003;34:459-68.



10. Lee M, Heikes BG, O'Sullivan DW. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review. *Atmos Environ* 2000;34:3475-94.
11. Gunz DW, Hoffmann MR. Atmospheric chemistry of peroxides: a review. *Atmos Environ* 1990;24A:1601-33.
12. Sauer F, Schäfer C, Neeb P, Horie O, Moortgat GK. Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of isoprene and simple alkenes under humid conditions. *Atmos Environ* 1999;33:229-41.
13. Zuo Y, Deng Y. Evidence for the production of hydrogen peroxide in rainwater by lightning during thunderstorms. *Geochim Cosmochim Acta* 1999;63:3451-5.
14. Kang CM, Han JS, Sunwoo Y. Hydrogen peroxide concentrations in the ambient air of Seoul, Korea. *Atmos Environ* 2002;36:5509-16.
15. Möller D. Explanation for the recent dramatic increase of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations found in Greenland ice cores. *Atmos Environ* 1999;33:2435-7.
16. Lazrus AL, Kok GL, Gitlin ST, Lind JA. Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation. *Anal Chem* 1985;57:917-22.
17. Jacob P, Tavares TM, Rocha VC, Klockow D. Atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> field measurements in a tropical environment: Bahia, Brazil. *Atmos Environ* 1990;24A:377-82.
18. Dollard GJ, Jones BMR, Davies TJ. Measurements of gaseous hydrogen peroxide and PAN in rural Southern England. *Atmos Environ* 1989;25A:2039-53.
19. Claiborn CS, Aneja VP. Measurements of atmospheric hydrogen peroxide in the gas-phase and in cloudwater at Mt. Mitchell State Park, N.C. U: Gay BW, Jayanty RKM, urednici. Proceedings of the 1990 EPA/A&WMA International Symposium: Measurements of Toxic and Related Air Pollutants; 1.-4. svibnja 1990.; Raleigh, SAD. Raleigh: Air Waste Management Association Publication; 1990. str. 146-51.
20. Sauer F, Limbach S, Moortgat GK. Measurements of hydrogen peroxide and individual organic peroxides in the marine troposphere. *Atmos Environ* 1997;31:1173-84.
21. Meyer J, Karst U. Workplace monitoring of gas phase hydrogen peroxide by means of fluorescence spectroscopy. *Anal Chim Acta* 1999;401:191-6.
22. Noone KJ, Ogren JA, Noone KB, Hallberg A. Measurements of the partitioning of hydrogen peroxide in a stratiform cloud. *Tellus* 1991;43B:280-90.
23. Thompson AM, Huntley MA, Stewart RW. Perturbations to tropospheric oxidants, 1985-2035: 2. Calculations of hydrogen peroxide in chemically coherent regions. *Atmos Environ* 1991;25A:1837-50.
24. Jackson AV, Hewitt CN. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations in air in an eucalyptus forest in central Portugal. *Atmos Environ* 1996;30:819-30.
25. Takami A, Shiratori N, Yonekura H, Hatakeyama S. Measurement of hydroperoxides and ozone in Oku-Nikko area. *Atmos Environ* 2003;37:3861-72.
26. Jacobi HW, Bales RC, Honrath RE, Peterson MC, Dibb JE, Swanson AL, Albert MR. Reactive trace gases measured in the interstitial air of surface snow at Summit, Greenland. *Atmos Environ* 2004;38:1687-97.
27. Hutterli MA, McConnell JR, Chen G, Bales RC, Davis DD, Lenschow DH. Formaldehyde and hydrogen peroxide in air, snow and interstitial air at South Pole. *Atmos Environ* 2004;38:5439-50.
28. Riedel K, Weller R, Schrems O, Köning-Langlo G. Variability of tropospheric hydroperoxides at a coastal surface site in Antarctica. *Atmos Environ* 2000;34:5225-34.
29. Deng Y, Zuo Y. Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rainwater. *Atmos Environ* 1999;33:1469-78.
30. Richards LW, Anderson JA, Blumenthal DL, McDonald JA. Hydrogen peroxide and sulfur(IV) in Los Angeles cloud water - preliminary communication. *Atmos Environ* 1983;17:911-4.
31. Kleinman LI, Daum PH. Oxidant limitation to the formation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> near a SO<sub>2</sub> source region. *Atmos Environ* 1989;25A:2023-8.
32. Gallagher MW, Choularton TW, Downer R, Tyler BJ, Stromberg IM, Mill CS, Penkett SA, Bandy B, Dollard GJ, Davies TJ, Jones BMR. Measurements of the entrainment of hydrogen peroxide into cloud system. *Atmos Environ* 1989;25A:2029-38.
33. Meagher JF, Olszyna KJ, Weatherford FP, Mohnen VA. The availability of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> for aqueous phase oxidation of SO<sub>2</sub>. The question of linearity. *Atmos Environ* 1990;24A:1825-30.
34. Möller D, Bierman M, Wieprecht W, Acker K, Kalass D, Hofmeister W, Tian-Kunze X. New insights into atmospheric hydrogen peroxide under polluted and remote influence. U: Šega K, urednik. Proceedings of the 14th International Conference Air Quality - Assessment and Policy at Local, Regional and Global Scales; 6.-10. listopada 2003.; Dubrovnik. Zagreb: Croatian Air Pollution Prevention Association; 2003. str. 489-97.
35. Kalabokas P, Bartiz JG, Bomboi T, Ciccioli P, Cieslik S, Dlugi R, Foster P, Kotzias D, Steinbrecher R. Ambient atmospheric trace gas concentrations and meteorological parameters during the first BEMA measuring campaign on May 1994 at Castelporziano, Italy. *Atmos Environ* 1997;31:67-77.
36. Edvards GD, Monks PS. Seasonal trace gas climatologies over the North Atlantic. U: Williams M, urednik. TOR-2 Anual Report ž99. Munich: EUROTRAC; 2001. str. 107-11.
37. Vadić V, Hršak J. Trends of air quality in Zagreb. U: Proceedings of the 12<sup>th</sup> Regional Central European Conference IQAPPA and 4<sup>th</sup> International Conference on Environmental Impact Assessment Prague 2000; 11.-14. rujna 2000.; Prag, Češka. 2000. str. 80-6.

38. Fugaš M. Pregled aktivnosti na očuvanju i poboljšanju kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj. U: Šega K, Fugaš M, Vančina F, urednici. Priopćenja prvog hrvatskog znanstveno-stručnog skupa Zaštita zraka ž97; 16.-18. listopada 1997.; Crikvenica. Zagreb: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka; 1997, str. 23-9.
39. Božičević Z, Butković V, Klasinc L. Foto-smog u Zagrebu. *Kem Ind* 1976;25:333-8.
40. Cvitaš T, Guesten H, Klasinc L. Statistical association of the photochemical ozone concentrations in the lower atmosphere of Zagreb with meteorological variables. *Staub Reinhalt Luft* 1979;39:92-5.
41. Božičević Z, Klasinc L, Cvitaš T, Guesten H. Photochemische Ozonbildung in der unteren Atmosphäre ueber der Stadt Zagreb. *Staub Reinhalt Luft* 1976;36:363-94.
42. Deželjin S, Gotovac V, Cvitaš T. Ozon u splitskom zraku. *Kem Ind* 1981;30:57-61.
43. Cvitaš T, Kezele N, Klasinc L. Boundary layer ozone in Croatia. *J Atmos Chem* 1997;28:125-34.
44. Klasinc L, Cvitaš T. The photosmog problem in the Mediterranean Region. *Mar Chem* 1996;53:111-9.
45. Butković V, Cvitaš T, Kezele N, Klasinc L, Vidič S, Đuričić V. Mjerenje ozona na području Jadrana. U: Šega K, Fugaš M, Vančina F, urednici. Priopćenja prvog hrvatskog znanstveno-stručnog skupa Zaštita zraka ž97; 16.-18. listopada 1997.; Crikvenica. Zagreb: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka; 1997. str. 181-5.
46. Klasinc L, Butković V, Cvitaš T, Kezele N, Lisac I, Lovrić J. Ozone measurements in Zagreb and on mount Medvednica in Croatia. U: Hov O, urednik. *Tropospheric ozone research*. Berlin: Springer-Verlag; 1997. str. 222-9.
47. Kezele N, Cvitaš T, Klasinc L. Analysis of measurements with the CRANOX system in Zagreb. U: Borrell PM, Borell P, Cvitas T, Seiler W, urednici. *Proceedings of EUROTRAC Symposium '94*; 11.-15. travnja 1994.; Hag, Nizozemska. Hague: SPB Academic Publishing; 1994. str. 275-8.
48. Butković V, Cvitaš T, Džepina K, Kezele N, Klasinc L. Long-term ozone data analysis. *Croat Chem Acta* 2002;75:927-33.
49. Pehnec G, Vadić V, Hršak J. Measurements of ozone concentrations in Zagreb. *Environ Monit Assess* 2005;105:165-74.

### Summary

#### HYDROGEN PEROXIDE IN THE TROPOSPHERE

The past few decades saw a rising interest in the role of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) in atmospheric chemistry and its contribution to the formation of free radicals. Free radicals (oxidants) are formed by photochemical reactions between ozone and  $H_2O_2$ . Free radicals formed within cells can oxidise biomolecules, and this may lead to cell death and tissue injury. For this reason, free radicals are believed to cause more than 100 diseases.  $H_2O_2$  has been suggested as a better indicator of atmospheric oxidation capacity than ozone. Atmospheric  $H_2O_2$  can appear in the gas phase or in the aqueous phase. It shows typical diurnal and seasonal variations. However, measurements of  $H_2O_2$  with expensive and sophisticated equipment are rare and limited to but a few sites in the world. Measurements in Greenland ice cores showed that  $H_2O_2$  concentrations increased over the last 200 years and most of the increase has occurred over the last 20 years. Evaluations show that concentrations will still rise as a result of decreasing  $SO_2$  emission.  $H_2O_2$  measurements have not been carried out in Croatia until now, and, accompanied by the existing long-term measurements of ozone and nitrogen oxides, they will provide an idea of the oxidative capacity of the atmosphere and its influence on oxidative stress.

**KEY WORDS:** *air pollution, free radicals, oxidative stress, photochemical reactions*

#### CORRESPONDING AUTHOR:

Gordana Pehnc  
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada  
Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb, Hrvatska  
E-mail: [gpehnc@imi.hr](mailto:gpehnc@imi.hr)