

Prostorna i vremenska raspodjela policikličkih aromatskih ugljikovodika u zraku

Jakovljević, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:047781>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Ivana Jakovljević

**Prostorna i vremenska raspodjela
policikličkih aromatskih ugljikovodika u
zraku**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017.



Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Ivana Jakovljević

**Spatial and temporal distribution of
polycyclic aromatic hydrocarbons in the
air**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2017.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Ivana Jakovljević

**Prostorna i vremenska raspodjela
policikličkih aromatskih ugljikovodika u
zraku**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

dr. sc. Gordana Pehnac, dipl. ing. kem., viša znanstvena
suradnica, nasl. docent
prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Zagreb, 2017.



Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Ivana Jakovljević

**Spatial and temporal distribution of
polycyclic aromatic hydrocarbons in the
air**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:

Gordana Pehnac, Ph.D., B.Sc. in Chemistry, Senior
Research Associate

Prof. Vesna Tomašić, Ph.D.

Zagreb, 2017.

Ovaj doktorski rad izrađen je u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu, u okviru znanstveno istraživačkog projekta MZOS „Karcinogena i potencijalno karcinogena onečišćenja u zraku“ (br. 022-0222882-2338, voditeljica projekta dr.sc. Vladimira Vađić, znan. savij. u tr. zv.).

Mentorice doktorskoga rada su: dr. sc. Gordana Pehnac, viša znanstvena suradnica s Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu i prof. dr. sc. Vesna Tomašić sa Zavoda za reakcijsko inženjerstvo i katalizu Fakulteta za kemijsko inženjerstvo i tehnologiju Sveučilišta u Zagrebu.

Rad je predan na ocjenu Fakultetskom vijeću **Fakulteta za kemijsko inženjerstvo i tehnologiju** Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja znanstvenog stupnja doktora znanosti iz područja tehničkih znanosti.

Bibliografska stranica

Bibliografski podaci:

UDK: 547.6:614.71(043.3)

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Interdisciplinarne tehničke znanosti

Znanstvena grana: Inženjerstvo okoliša

Institucija: Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Jedinica za higijenu okoline, Sveučilište u Zagrebu.

Voditelj rada: Dr.sc. Gordana Pehcec, viša znanstvena suradnica.

Broj stranica: 179

Broj slika: 28

Broj tablica: 76

Broj priloga: 4

Broj literaturnih referenci: 158

Datum obrane: 12. prosinca 2017.

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, e-mail: abozic@marie.fkit.hr
2. izv. prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, e-mail: mvukovic@pierre.fkit.hr
3. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, e-mail: roncevic@chem.pmf.hr

Zamjena: prof. dr. sc. Gordan Bedeković, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, e-mail: gordan.bedekovic@rgn.hr

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;

Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20;

Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;

Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i

Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 21. 10. 2013. godine, točka dnevnog reda 7.2 te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu održanoj 10. 12. 2013. godine.

PODATCI O MENTORICAMA

Prof. dr.sc. Vesna Tomašić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

████████████████████ Maturirala u Sisku 1983. Na Tehnološkom fakultetu, sada Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu diplomirala 1990., magistrirala 1993. te 1999. doktorirala tezom »Neposredna katalitička razgradnja dušikovog monoksida na Cu/ZSM-5 zeolitima«. U Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu zaposlena od 1990. Od 2016. redovita je profesorica u trajnom zvanju u području tehničkih znanosti, polje kemijsko inženjerstvo, grana reakcijsko inženjerstvo. Na dodiplomskim i diplomskim studijima nositeljica je brojnih kolegija iz katalize, reakcijskog inženjerstva i zaštite okoliša. Uže polje znanstvenog interesa vezano je uz katalitičko reakcijsko inženjerstvo s naglaskom na razvoju i primjeni katalitičkih procesa u zaštiti zraka. Popis objavljenih znanstvenih radova dostupan je na mrežnoj stranici: <http://bib.irb.hr/lista-radova?autor=179216>. Sudjelovala je na nekoliko domaćih i međunarodnih znanstvenih i stručnih skupova te znanstvenih projekata. Područje znanstvenog interesa prepoznato je u međunarodnim okvirima i ogleda se u citiranosti radova te pozivom za recenziranjem znanstvenih projekata i radova objavljenih u brojnim časopisima indeksiranim u Current Contentsu. Sudjelovala je u organizaciji i pripremi velikog broja domaćih i međunarodnih znanstvenih skupova. Odlukom Nacionalnog operativnog tijela za izradu nacionalne Strategije obrazovanja, znanosti i tehnologije 10.01.2013. imenovana je članom Radne skupine za visoko obrazovanje. Završila je nekoliko stručnih usavršavanja u zemlji i inozemstvu. Članica je više nacionalnih i međunarodnih stručnih udruženja. Obnašala je brojne funkcije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu kao i izvan Fakulteta. Članica je uredničkog odbora časopisa Kemija u industriji (2006.-), predstavnica HDKI-a u Europskoj federaciji za kemijsko inženjerstvo (2007.-), članica brojnih skupina i povjerenstava Sveučilišta u Zagrebu, članica je Akademije tehničkih znanosti Hrvatske (2009.-), itd. Dobitnica je Priznanja HDKI-a za višegodišnje uspješne aktivnosti na promicanju kemijsko-inženjerske struke (2005.). Nagrade Franjo Hanaman za cjelokupnu djelatnost na promicanju imena FKIT-a (2008.) te Posebnog priznanja za unapređenje i promicanje kvalitete doktorske izobrazbe Sveučilišta u Zagrebu dodijeljenog prigodom Dana Sveučilišta/Dies Academicus, 3. studenoga 2011.

Dr. sc. Gordana Pehlec, viša znanstvena suradnica

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, jedinica za higijenu okoline

[REDAKCIJSKA CIKLA] Studij kemije na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu upisala 1991. godine. Diplomski rad iz područja analitičke kemije izradila u Laboratoriju za fiziologiju mineralnog metabolizma Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, diplomirala u prosincu 1996. godine. Od rujna 1997. godine zaposlena u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada kao asistent - znanstveni novak. Iste godine upisala Sveučilišni poslijediplomski studij prirodnih znanosti, polje Kemija, smjer Analitička kemija, na PMF-u Sveučilišta u Zagrebu. Magistarski rad pod naslovom "Određivanje ozona i odgovarajuća kategorizacija zraka na području Zagreba" obranila 2001. godine. Doktorirala 2007. godine na Kemijskom odsjeku PMF-a, s disertacijom pod naslovom "Uloga ozona i peroksida u oksidacijskom kapacitetu atmosfere iznad Hrvatske i oksidativnom stresu". U znanstveno zvanje znanstvenog suradnika u znanstvenom području biomedicine i zdravstva – polje javno zdravstvo i zdravstvena zaštita izabrana u rujnu 2008. godine, u rujnu 2010. godine izabrana u znanstveno zvanje višeg znanstvenog suradnika, a u srpnju 2016. godine u znanstveno zvanje znanstvenog savjetnika u istom znanstvenom području i polju . Od veljače 2012. na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada zaposlena na radnom mjestu višeg znanstvenog suradnika. Od početka zaposlenja u IMI-u, u Jedinici za higijenu okoline aktivno je sudjelovala u znanstveno istraživačkom i stručnom radu u području onečišćenja zraka, na proučavanju razina općih i specifičnih onečišćenja. Radila je na projektima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa, na temi "Metodologija i praćenje onečišćenja zraka", šifra 00220201 (voditelj: dr.sc. Vladimira Vađić), projektu "Onečišćenje zraka - procjena izloženosti i zdravstvenih učinaka", šifra 0022002 (voditelj dr.sc. Krešimir Šega), u okviru programa "Onečišćenje i radioaktivnost u okolišu", šifra 002202 (voditelj programa dr.sc. Vlasta Drevenkar) te na projektu "Karcinogena i potencijalno karcinogena onečišćenja u zraku", šifra 022-0222882-2338 (voditelj dr.sc. Vladimira Vađić). Bila je neposredni voditelj jednog diplomskog rada te mentor tri doktorske disertacije. Od 1997. godine član je Hrvatskog udruženja za zaštitu zraka, a od 2011. godine predsjednica Udruženja. Autor je i koautor 17 znanstvenih radova objavljenih u časopisima citiranim u Current Contents. Popis objavljenih znanstvenih radova dostupan je na mrežnoj stranici: <https://bib.irb.hr/lista-radova?autor=222616>.

SAŽETAK

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) su organski spojevi koji se sastoje od dva ili više međusobno povezana aromatska prstena. Najpoznatiji i najviše proučavan PAU je benzo[a]piren (BaP) koji se često koristi kao indikator za karcinogenu aktivnost onečišćenja u okolišu. BaP nije i najzastupljeniji spoj, ali se uvijek javlja ukoliko su PAU prisutni. U atmosferi PAU mogu biti prisutni u plinovitoj fazi te vezani na lebdeće čestice. Dosadašnja istraživanja pokazala su da su PAU s dva ili tri aromatska prstena postojani u plinovitoj fazi te njihova koncentracija u zraku raste s porastom temperature, dok se PAU s više aromatskih prstenova nalaze u zraku uglavnom vezani na lebdeće čestice. PAU nastaju kao posljedica prirodnih procesa kao što su karbonizacija, šumski požari ili vulkanske erupcije. Nastaju i kao produkt spaljivanja otpada i raznih plastičnih masa u nedopuštenim i nekontroliranim uvjetima ili pirolizom organskih tvari te tijekom raznih industrijskih procesa (proizvodnja ugljena, sirove nafte, teških i lakih metala). Također su prisutni u ispušnim plinovima automobila te u dimu cigarete.

Uzorkovanje je provedeno referentnim sakupljačima s malim protokom zraka (55 m^3) tijekom 24 ± 1 sata kroz filtarski papir od kvarenih vlakana. Na jednom urbanom mjernom mjestu (A) sakupljani su uzorci frakcija lebdećih čestica PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ i PM_1 , dok je na drugim urbanim i ruralnim lokacijama sakupljana PM_{10} frakcija lebdećih čestica. Na urbanim lokacijama uzorkovanje se provodilo svakodnevno tijekom cijele kalendarske godine, dok su na ostalim lokacijama uzorci sakupljani najmanje 30 dana tijekom sezone. Analiza PAU-a provedena je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom promjenjivih valnih duljina ekscitacije i emisije. Određivani su sljedeći PAU-i: fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo[a]antracen (BaA), krizen (Kri), benzo[e]piren (BeP), benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[k]fluoranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), dibenzo[ah]antracen (DahA), indeno[1,2,3-cd]piren (IP) i benzo[ghi]perilen (BghiP).

Masene koncentracije PAU-a u sve tri frakcije mjerenja (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ i PM_1) pokazuju sezonske varijacije s najnižim vrijednostima tijekom ljeta, a najvišim tijekom zimskog razdoblja godine. Na svim urbanim lokacijama te na urbano-industrijskoj lokaciji najvišu vrijednost tijekom svih godišnjih doba imao je BghiP, a najnižu DahA. Najviše vrijednosti masenih koncentracija PAU-a zimi izmjerene su na mjernom mjestu u planinskom području s drvnom industrijom. Regresijska i faktorska analiza pokazala je da su na svim mjernim mjestima dominantni izvori onečišćenja zraka PAU-ima su ispušni plinovi motornih vozila, izgaranje drva, trave i otpada tijekom proljeća i ljeta te izgaranje drva u kućnim ložištima tijekom jeseni i zime. Toksična ekvivalentna koncentracija bila je viša u hladnijem razdoblju mjerenja, dok je relativni karcinogeni potencijal bio viši u toplijem dijelu godine. Nađena je statistički značajna negativna korelacija između PAU-a i ozona te PAU-a i temperature. Pozitivna korelacija nađena je između PAU-a i SO_2 , CO i vlage. Onosi pojedinih PAU između PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$ te PM_1 i $\text{PM}_{2.5}$ frakcija lebdećih čestica ispitani su regresijskom analizom te su pokazali da su PAU-i sadržani uglavnom u česticama manjega aerodinamičkoga promjera $\text{PM}_{2.5}$ i PM_1 tijekom svih godišnjih doba, što dodatno potvrđuje njihovo štetno djelovanje na zavrhlje ljudi.

Ključne riječi: BaP / HPLC / lebdeće čestice / PAU / prostorna raspodjela / sezonska varijacija / ukupna toksična ekvivalentna koncentracija

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a large group of organic compounds consisting of two or more benzene rings. Benzo(a)pyrene is the most commonly measured PAH and is used as an indicator of carcinogenic hazard in polluted environments. BaP is not always found in abundance, but it always occurs when PAHs are present. In the atmosphere, PAHs can be present in the gaseous phase or bounded to particulate matter. Previous studies have shown that PAHs with two or three benzene rings are stable in the gas phase and their concentration in the air increases with temperature, while PAHs with more aromatic rings mostly bond to particulate matter. PAHs are products of natural processes such as carbonation, large forest fires or volcanic eruptions. They are products of waste incineration, pyrolysis of organic matter and a variety of industrial processes (coal, crude oil, heavy and light metal). They are also present in car exhausts and cigarette smoke.

Daily samples of particle fractions were collected 24 ± 1 hour by a reference sampler on quartz filter. At one measuring site (A), daily samples of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ particle matter were collected throughout the entire calendar year, while at the other urban and rural locations only PM₁₀ particulate matter was collected only 30 days during one season. PAH analysis was carried out using high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection and changeable excitation and emission wavelength. Samples were analysed for the following PAHs: fluoranthene (Flu), pyrene (Pir), benzo [a] anthracene (BaA), chrysene (Kri), benzo [e] pyrene (BeP), benzo [b] fluoranthene (BbF), benzo [k] fluoranthene (BkF), benzo [a] pyrene (BaP), dibenzo [ah] anthracene (DahA), indeno [1,2,3-cd] pyrene (IP) and benzo [ghi] perylene (BghiP).

Mass concentrations of PAHs bounded to PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ showed seasonal variations with the lowest values in summer and the highest during the winter period of the year. Urban locations had higher concentrations of PAHs in the air in comparison to rural measuring sites, because they were dominated by different pollutions (car exhaust, combustion of wood or other fossil fuels, etc.). At all urban locations and at the urban-industrial location, the highest value mass concentration had BghiP and the lowest value mass concentration had DahA in all seasons. The highest values mass concentration of PAH in winter were measured at mountainous area with wood industry. Regression and factor analysis showed that the dominant source at all of the measuring sites site were car exhaust, wood, grass and waste combustion during spring and summer, wood combustion in households during autumn and winter. Total carcinogenic activity was higher in the cold measurement period at all of the sites, while the relative potency factors were higher during the warmer period of the year. Negative correlations were found between PAH and ozone and PAH and temperature. Positive correlations were found between PAH and SO₂ and CO and humidity.

The relationship between the mass concentrations of PAHs in the PM₁₀ and PM_{2.5} particle, between PM₁ and PM_{2.5} fraction particle matter were tested with regression analysis. It has been found that most PAHs are present in the fraction of PM_{2.5} and PM₁ during all seasons, which implies that they can have adverse effect on human health.

Keywords: BaP / HPLC / PAH / particle matter / seasonal variation / spatial variation / total carcinogenic activity

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. CILJ, HIPOTEZE I OČEKIVANI ZNANSTVENI DOPRINOSI ISTRAŽIVANJA	3
2.1. Cilj istraživanja	3
2.2. Hipoteze istraživanja	3
2.3. Plan istraživanja	3
2.4. Očekivani znanstveni doprinos	4
3. TEORIJSKI DIO	5
3.1. Fizikalna i kemijska svojstva PAU-a	5
3.1.1. Reakcije fotooksidacije	7
3.1.2. Reakcije oksidacije.....	7
3.2. Lebdeće čestice	9
3.3. Izvori nastajanja PAU-a	11
3.3.1. Prirodni izvori emisija PAU-a.....	12
3.3.2. Nepokretni izvori emisija PAU-a.....	13
3.3.2.1. Izvori iz kućanstva	13
3.3.2.2. Industrijski izvori emisija PAU-a.....	13
3.3.3. Pokretni izvori emisija PAU-a	14
3.3.4. Izvori emisija PAU-a vezani uz poljoprivredne djelatnosti	14
3.4. Neželjeni učinci PAU-a na ljudsko zdravlje	15
3.5. Metode određivanja PAU-a u zraku.....	18
3.5.1. Uzorkovanje PAU-a	18
3.5.2. Priprava uzoraka za analizu.....	19
3.5.3. Kromatografske metode određivanja PAU-a	23
3.6. Pregled koncentracija PAU-a u zraku	24
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	30
4.1. Uzorkovanje policikličkih aromatskih ugljikovodika	30

4.1.1. Uređaji za uzorkovanje PAU-A vezanih na čestice	30
4.1.2. Uređaj za uzorkovanje plinovitih PAU	32
4.1.3. Obrada filtra prije i nakon uzorkovanja	33
4.1.4. Određivanje masene koncentracije lebdećih čestica u zraku	34
4.2. Lokacije mjernih postaja i razdoblja uzorkovanja	34
4.3. Priprava uzoraka za analizu.....	37
4.3.1. Priprava uzoraka lebdećih čestica za analizu PAU-a.....	38
4.3.2. Priprava uzoraka plinovitih PAU-a za analizu	39
4.4. Analiza PAU-a	40
4.5. Ispitivanje validacijskih parametara metode za određivanje PAU u lebdećim česticama	41
4.6. Određivanje validacijskih parametara metode određivanja plinovitih PAU-a.....	46
4.7. Statistička obrada podataka	47
5. REZULTATI I RASPRAVA	48
5.1. Određivanje validacijskih parametara metode određivanja PAU u lebdećim česticama	48
5.1.1. Određivanje selektivnosti metode	48
5.1.2. Odabir optimalnog otapala za ekstrakciju PAU-a.....	48
5.1.3. Određivanje djelotvornosti uparavanja uzoraka PAU-a.....	53
5.1.4. Određivanje djelotvornosti metode određivanja PAU-a	55
5.1.5. Određivanje ponovljivosti analize.....	57
5.1.6. Linearost kalibracijskih krivulja.....	59
5.1.7. Granica detekcije i granica kvantifikacije metode	60
5.1.8. Jednolikost i stabilnost uzorka	61
5.2. Masene koncentracije PAU-a u urbanim i ruralnim područjima	64
5.2.1. Koncentracije PAU-a u PM ₁₀ frakciji lebdećih čestica	64
5.2.2. Koncentracije PAU-a u PM _{2,5} i PM ₁ frakciji lebdećih čestica	78
5.2.3. Analiza prostornih razlika u koncentracijama PAU	85

5.3. Usporedba masenih koncentracija PAU-a u Hrvatskoj s drugim mjernim mjestima u Europi i svijetu	88
5.4. Odnosi masenih koncentracija pojedinih PAU-a u PM ₁ , PM _{2,5} i PM ₁₀ frakcijama lebdećih čestica	93
5.5. Određivanje potencijalnih izvora onečišćenja PAU-ima: faktorska analiza i dijagnostički omjeri masenih koncentracija	106
5.5.1. Faktorska analiza masenih koncentracija PAU-a.....	106
5.5.2. Dijagnostički omjeri masenih koncentracija pojedinih PAU-a.....	116
5.6. Karcinogena aktivnost PAU-a i utjecaj koncentracije PAU-a u zraku na zdravlje ljudi	131
5.7. Odnosi koncentracija PAU-a s drugim plinovitim onečišćenjima u zraku te s meteorološkim parametrima.....	139
5.7.1. Primjena modela višestruke linearne regresijske analize za predviđanje koncentracije PAU-a u zraku	152
5.8. Raspodjela PAU-a između čestične i plinovite faze	155
6. ZAKLJUČCI.....	158
7. LITERATURA.....	162
8. ŽIVOTOPIS	179
9. PRILOZI.....	181

1. UVOD

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU ili PAH od engl. riječi *polycyclic aromatic hydrocarbons*) čine veliku skupinu organskih spojeva. Sastoje se od dva ili više međusobno povezana aromatska prstena. Istraživanje policikličkih aromatskih ugljikovodika započelo je još prije uvođenja sistematske nomenklature, stoga mnogi PAU-i nemaju sistematizirana imena. Većina PAU-a dobila je svoja imena prema određenim značajkama - boji (fluoranten i krizen), imenu spoja iz kojeg su izolirani (npr. iz katrana kamenog ugljena naftalen i piren) ili obliku molekule (korone), te su se ta imena zadržala i danas u upotrebi. [1,2].

Postoji više od 500 PAU-a, uključujući i nitro derivate PAU-a (to su spojevi PAU-a s barem jednom nitro (NO₂) grupom). Istraživanja štetnih učinaka PAU-a na ljudsko zdravlje započeta su još u 18. stoljeću. Razne epidemiološke studije dokazale su da PAU-i imaju karcinogena i mutagena svojstva. Istraživanja karcinogenosti temeljila su se na promatranju radnika zaposlenih u industriji koji su izloženi ispušnim plinovima dizelskih goriva [3,4]. Studije su pokazale da postoji izravna veza između izloženosti PAU-ima i oboljevanju radnika od raka pluća [5]. Mutagenost PAU-a istražena je još 1970-ih u organskom ekstraktu lebdećih čestica te je kasnije dokazana njihova prisutnost i u ispušnim plinovima dizelskih vozila [6]. Najpoznatiji i najviše proučavan PAU je benzo[a]piren (BaP) koji se sastoji od pet aromatskih prstenova. Benzo[a]piren se često koristi kao indikator za prisutnost PAU-a u hrani i zraku te zbog toga najviše proučavan njegov utjecaj na žive organizme [3]. BaP nije nužno i najzastupljeniji PAU, ali se uvijek javlja ukoliko su PAU-i prisutni, pa stoga ne začuđuje što je dostupno najviše informacija o njegovoj karcinogenosti i mutagenosti [3,7,8]. Američka Agencija za toksične spojeve i registar bolesti (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR, SAD*) 1995. godine objavila je listu od 17 „prioritetnih“ PAU-a. Oni su odabrani, jer je o njima bilo najviše dostupnih podataka, pretpostavljalo se da su štetniji za zdravlje od drugih PAU-a, rezultirali su posljedicama koje su dobro simulirale općenitu izloženost PAU-ima, pojavljivali su se u većim koncentracijama i bila je najveća vjerojatnost izloženosti upravo tim PAU-ima. Osim benzo[j]fluorantena isti spojevi bili su poznati i kao 16 US EPA prioritetnih PAU-a [9-11]. Popis 17 US EPA „prioritetnih“ PAU-a uključuje:

Naftalen (Naf)	Fenantren (Fen)
Acenaften (Acenafta)	Fluoren (Fl)
Acenaftilen (Acenafti)	Fluoranten (Flu)
Antracen (Ant)	Benzo[a]antracen (BaA)

Krizen (Kri)	Benzo[k]fluoranten (BkF)
Piren (Pir)	Benzo[j]fluoranten (BjF)
Benzo[a]piren (BaP)	Indeno[1,2, 3-cd]piren (IP)
Benzo[b]fluoranten (BbF)	Benzo[ghi]perilen (BghiP)
Dibenzo[a,h]antracen (DahA)	

U siječnju 2008. godine EPA je objavila novu, proširenu listu koja sadrži 28 „prioritetnih“ PAU-a [12].

U atmosferi PAU-i su prisutni u plinovitoj fazi ili su vezani na lebdeće čestice. U kojoj fazi će se PAU-i nalaziti ovisi o njihovoj hlapljivosti pri atmosferskim uvjetima. Dosadašnja istraživanja pokazala su da su PAU-i s dva ili tri aromatska prstena postojani u plinovitoj fazi te njihova koncentracija u zraku raste s porastom temperature, dok se PAU-i s više aromatskih prstenova nalaze u zraku uglavnom vezani na čestice [5,13-17]. Također, u atmosferi PAU-i se mogu razgraditi oksidacijom i fotooksidacijom te kao takvi mogu reagirati s ostalim onečišćenjima u atmosferi, kao što su sumporov dioksid, dušikov dioksid i ozon.

Današnja istraživanja u svijetu usmjerena su na proučavanje PAU-a vezanih na čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm i 2,5 μm (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$), s obzirom da je dokazano da se takve čestice duže zadržavaju u atmosferi, prodiru dublje u dišni sustav i povezuju se sa neželjenim utjecajem na zdravlje ljudi [18]. U posljednje vrijeme počele su se određivati i čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 1 μm (PM_1) koje mogu doprijeti u alveolarne prostore pluća. Mjerenja prisutnosti policikličkih aromatskih ugljikovodika u takvim česticama predstavljaju rijetkost i u svijetu [18,19].

U Hrvatskoj su prva mjerenja PAU-a u zraku provedena osamdesetih godina prošlog stoljeća [20,21], a obuhvaćala su uglavnom mjerenja BaP-a u ukupnim lebdećim česticama. Kasnija istraživanja uključila su mjerenja PAU-a u frakcijama lebdećih čestica PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$, ali su bila provedena na malom broju mjernih mjesta, uglavnom u urbanim sredinama.

2. CILJ, HIPOTEZE I OČEKIVANI ZNANSTVENI DOPRINOSI ISTRAŽIVANJA

2.1. Cilj istraživanja

Cilj predloženog istraživanja je ispitivanje odnosa između pojedinih PAU-a u frakcijama lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10, 2,5 i 1 μm (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ i PM_1), procjena izloženosti ljudi kancerogenim spojevima na temelju sadržaja PAU-a u pojedinim frakcijama te određivanje horizontalne raspodjele pojedinih PAU-a i identificiranje osnovnih izvora onečišćenja na određenom području.

2.2. Hipoteze istraživanja

- Većina PAU-a prisutna je u česticama manjeg aerodinamičnog promjera ($\text{PM}_{2,5}$ i PM_1), a stanovništvo u urbanim područjima više je izloženo karcinogenom djelovanju PAU-a.
- Postoji značajna razlika u koncentracijama PAU-a između urbanih i ruralnih područja kao i značajna razlika u koncentracijama PAU-a između godišnjih doba.
- Primjenom multivarijantnih statističkih tehnika moguće je identificirati osnovne izvore onečišćenja na određenom području, povezati koncentracije PAU-a i drugih onečišćenja s meteorološkim parametrima te odrediti raspodjelu PAU-a između plinovite i krute faze.

2.3. Plan istraživanja

Lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}) sakupljane su na više mjernih mjesta u različito onečišćenim urbanim i ruralnim područjima da bi se odredila prostorna i vremenska raspodjela pojedinih PAU-a u zraku. Koncentracije PAU-a određene su metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti s fluorescentnim detektorom. Također su na jednoj lokaciji u Zagrebu određene koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika u zraku u frakcijama lebdećih čestica PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, PM_1 kroz razdoblje od tri godine. Na taj način utvrđeni su odnosi između PAU-a u frakcijama različitih veličina čestica te udjeli PAU-a u pojedinim frakcijama, a dobiveni rezultati uspoređeni su sa sličnim mjerenjima u svijetu. Izračunati su omjeri određenih PAU-a, a primjenom multivarijantnih statističkih metoda određeni su potencijalni izvori onečišćenja PAU-ima na određenom području. Ispitana je raspodjela PAU-a između plinovite i krute faze tijekom ljetnog razdoblja. Primjenom regresijske analize utvrđen je utjecaj pojedinih plinovitih onečišćenja

(SO₂, NO₂, O₃) te meteoroloških parametara na koncentraciju PAU-a u zraku. Također je predložen model za predviđanje razina PAU-a u zraku.

2.4. Očekivani znanstveni doprinos

Izvorni znanstveni doprinos ovog rada očekuje se u razvoju novih i optimiranju postojećih analitičkih metoda s ciljem pouzdanog i preciznog mjerenja PAU-a prisutnih u različitim frakcijama lebdećih čestica zraka. Velika pozornost posvećena je identificiranju osnovnih izvora onečišćenja atmosfere s PAU spojevima izračunavanjem omjera specifičnih PAU-a u različitim frakcijama lebdećih čestica te primjenom multivarijantnih statističkih metoda. Utvrđivanjem prostorne i vremenske raspodjele PAU-a u zraku procijenit će se izloženost stanovništva kancerogenim spojevima prisutnim u zraku, što bi, prema očekivanjima, moglo pomoći pri objektivnom sagledavanju sadašnjih i budućih trendova emisija u okolišu te definiranju učinkovitijih strategija zaštite okoliša, primjenjivih kako na području Republike Hrvatske tako i u drugim zemljama.

3. TEORIJSKI DIO

3.1. Fizikalna i kemijska svojstva PAU-a

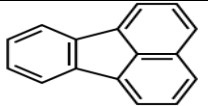
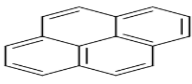
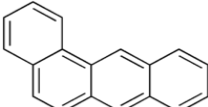
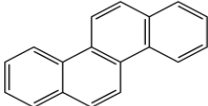
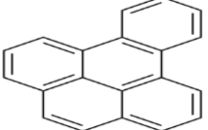
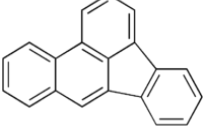
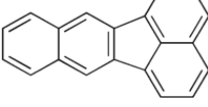
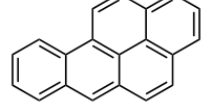
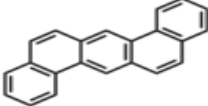
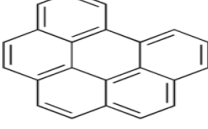
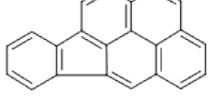
Policiklički aromatski ugljikovodici su široko rasprostranjeni u okolišu zbog svoje kemijske stabilnosti i inertnosti. Na sobnoj temperaturi većina PAU-a su krutine, imaju niski tlak para i visoke temperature tališta i vrelišta. Slabo su topivi u vodi i izrazito su hidrofobni. Porastom broja prstenova u molekuli smanjuje im se hlapivost i topivost u vodi, a raste hidrofobnost [22-24]. Kemijska i fizikalna svojstva PAU-a prikazana su u tablici 1.

PAU-i su podložni fotokemijskoj razgradnji pod utjecajem sunčevog svjetla što može dovesti do gubitka nekih PAU-a prilikom uzorkovanja lebdećih čestica iz atmosfere [25,26]. Također, mogu reagirati s ozonom, hidroksilnim radikalima, dušikovim i sumporovim oksidima, tvoreći pri tome spojeve koji su više opasni za zdravlje ljudi od samih PAU-a [6,27]. Nitro derivati PAU-a sastavni su dio ispušnih plinova motornih vozila, dima cigareta te se svrstavaju u mutagene spojeve.

Svojstva PAU-a određena su konjugiranim π -elektronima aromatskih prstenova koji daju ovim spojevima kemijsku stabilnost. Zbog visoko energetske π -vezne orbitale i relativno nisko energetske π^* -anti vezne orbitale ovi spojevi mogu apsorbirati UV ili vidljivo zračenje pri čemu dolazi do prijelaza elektrona i nastajanja karakterističnih apsorpcijskih i fluorescencijskih spektara [1]. Ovo svojstvo koristi se za kvalitativno i kvantitativno određivanje PAU-a. Upravo zbog toga prilikom analize uzoraka tekućinskom kromatografijom upotrebljavaju se UV ili fluorescencijski detektori [1,28].

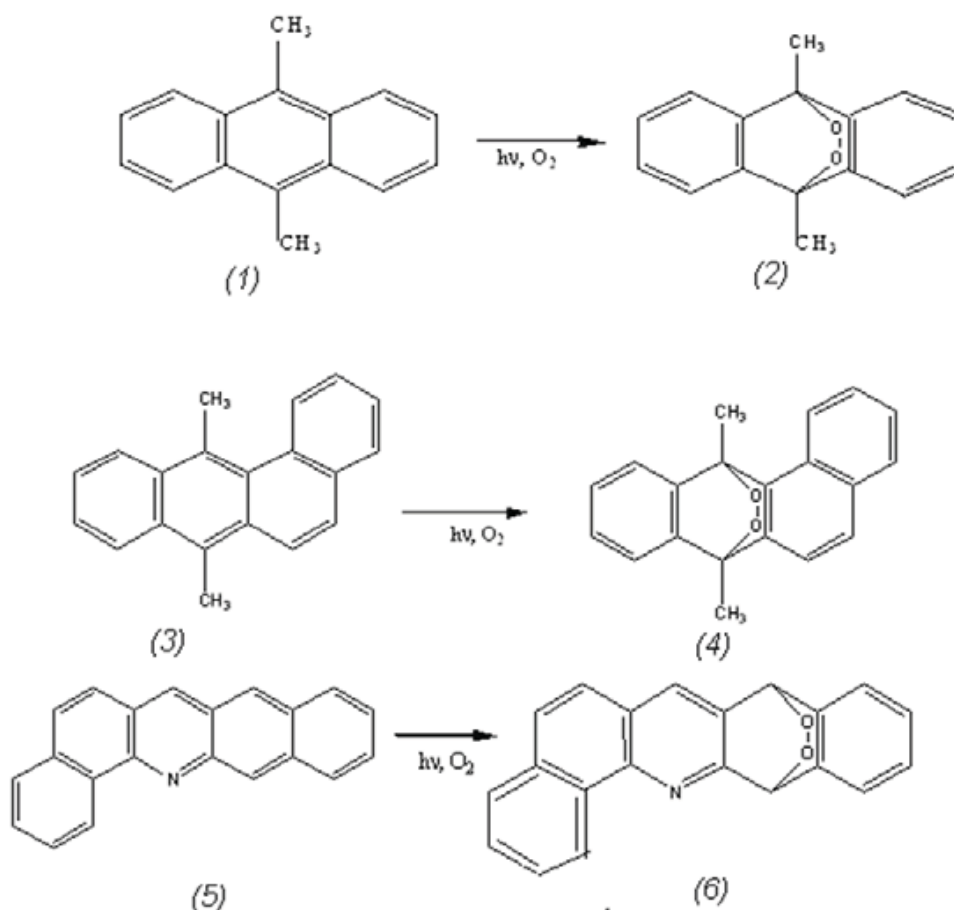
Spojevi PAU-a s manje aromatskih prstenova i malom molekulskom masom, kao npr. fenantren, zbog niskog tlaka para u zraku nalaze se isključivo u plinovitoj fazi, dok su oni s više aromatskih prstenova i većom molekulskom masom, kao npr. benzo[a]piren, adsorbirani na lebdeće čestice [10,14-17]. S obzirom na kemijsku stabilnost PAU-i su slabo podložni hidrolizi, ali su zato podložni kemijskoj oksidaciji i fotooksidaciji [25,26].

Tablica 1. Pregled kemijskih i fizikalnih svojstava odredivanih PAU-a [26].

PAU	Molekulska formula	Strukturna formula	Molekulska masa / g mol^{-1}	Točka taljenja / $^{\circ}\text{C}$	Točka vrelišta / $^{\circ}\text{C}$	Tlak pare / Pa
Flu	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$		202,26	110,8	375	$6,7 \times 10^{-4}$
Piren	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$		202,3	156	393-404	$3,3 \times 10^{-4}$
BaA	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$		228,29	158	438	$3,3 \times 10^{-4}$
Kri	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$		228,28	254	448	$8,5 \times 10^{-7}$
BeP	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$		252,31	178,7	310-312	/
BbF	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$		252,3	168,3	/	$6,7 \times 10^{-5}$
BkF	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$		252,3	215,7	480	$1,3 \times 10^{-8}$
BaP	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$		252,3	179,3	495	$7,5 \times 10^{-7}$
DahA	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$		278,35	262	/	$1,3 \times 10^{-8}$
BghiP	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$		276,34	273	550	$1,4 \times 10^{-8}$
IP	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$		276,3	163,6	530	/

3.1.1. Reakcije fotooksidacije

Fotooksidacijom policikličkih aromatskih ugljikovodika i aza-aromatskih ugljikovodika u otopini najčešće nastaju endoperoksidi. Na slici 1 prikazani su primjeri fotooksidacije: 9,10-dimetilantracen (1) koji prelazi u 9,10-endoperoksid (2) te 7,12-dimetilbenz[a]antracen (3) i dibenz[b,h]akridin (5) koji fotooksidacijom prelaze u 7,12-endoperoksidge (4) i 1,4-endoperoksidge (6).



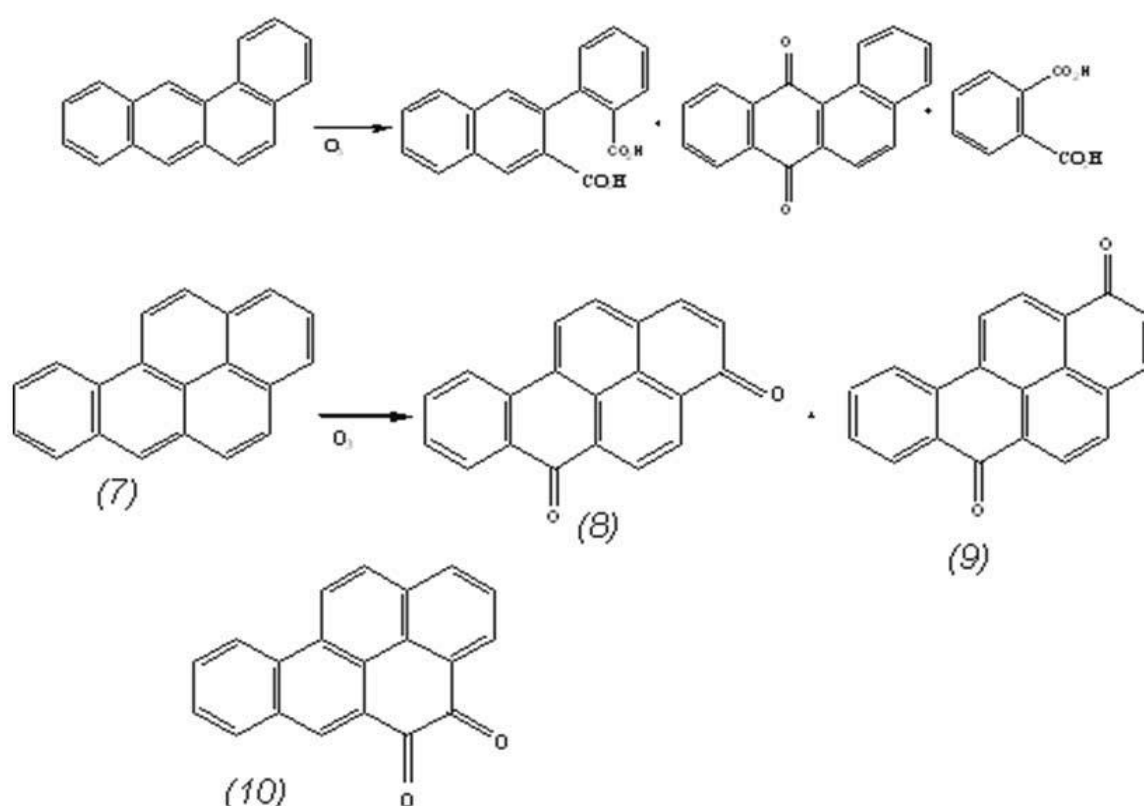
Slika 1. Primjeri fotooksidacije policikličkih aromatskih ugljikovodika (prilagođeno prema [29])

3.1.2. Reakcije oksidacije

Policiklički aromatski ugljikovodici brzo reagiraju s ozonom iz atmosfere pri čemu dolazi do cijepanja dvostrukih veza (slika 2) [29]. Reakcijom ozona i benzo[a]pirena nastaje smjesa 3,6-diona (8) i 1,6-diona (9) u omjeru 3:1, popraćena nastajanjem 4,5-diona (10) [29].

Razgradnju policikličkih aromatskih ugljikovodika na česticama aerosola izloženih ozonu, dušikovim oksidima, vodi, hidroksilnim i nitratnim radikalima može se opisati

pomoću K2-SURF-mehanizma (engl. *kinetic double-layer surface mode*). Promjena koncentracije s vremenom tijekom heterogene reakcije između PAU-a i O_3 predočava se Langmuir-Hinshelwoodovim mehanizmom [30]. Pri sobnoj temperaturi NO_2 neće razgraditi PAU, već će katalizirati reakciju između PAU-a i O_3 . PAU-i vezani na čestice čađe kemijski su postojani nekoliko minuta, dok oni vezani na organsku ili anorgansku čvrstu fazu mogu biti stabilni i po nekoliko sati. Najveću postojanost, do nekoliko dana, pokazuju PAU-i u tekućem stanju. PAU-i vezani na čestice čađe reagiraju s ozonom adsorbiranim na površini čestice, dok PAU-i vezani na druge vrste čestica više preferiraju reakciju u plinovitoj fazi s radikalima OH ili NO_3 (Eley-Ridealov mehanizam) [31,32].



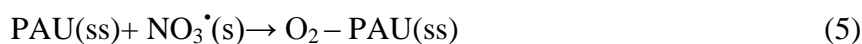
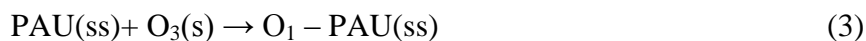
Slika 2. Reakcije PAU-a s ozonom iz zraka (prilagođeno prema [29])

Prilikom proučavanja razgradnje policikličkih aromatskih ugljikovodika vezanih na čestice s ozonom, vodom, dušikovim dioksidom, hidroksilnim radikalima i nitratima potrebno je obratiti pozornost na proces difuzije kroz plinovitu fazu, prijenos mase iz plinovite faze do površine čestice, reakciju na površini čestice i reakciju na granici faza plinovito/čvrsto [30]. Shiraiwa i suradnici [30] u svome radu prikazali su dvije reakcije za koje pretpostavljaju da se događaju na granici plinovito / čvrsto:



Iz atmosfere PAU se uklanjaju procesima suhog ili mokrog taloženja, ovisno o njihovim fizikalnim i kemijskim svojstvima (topivosti u vodi, Henry-ovoj konstanti i tlaku para) i meteorološkim uvjetima (temperaturi, količini i intenzitetu oborina) [1].

S obzirom da su PAU-i u atmosferi vrlo podložni oksidaciji i fotooksidaciji, lako reagiraju s dušikovim oksidima ili nitratnom kiselinom tvoreći pri tome nitro-derivate PAU-a [6]. Reakciju nastajanja oksidiranih nehlapljivih policikličkih aromatskih ugljikovodika proučavali su Shiraiwa i suradnici [30]. Reakcija se odigrava po Langmuir – Hinshelwoodovom mehanizmu, pri čemu se ozon najprije adsorbira na površinu, a zatim reagira s policikličkim ugljikovodicima u pseudo – stacionarnom površinskom sloju (3) [32,33]. Paralelno s tom reakcijom na površini se odigrava reakcija ozona i dušikovog dioksida pri čemu nastaje visoko reaktivni NO_3^\bullet radikal (4) koji brzo reagira s policikličkim aromatskim ugljikovodicima (5).



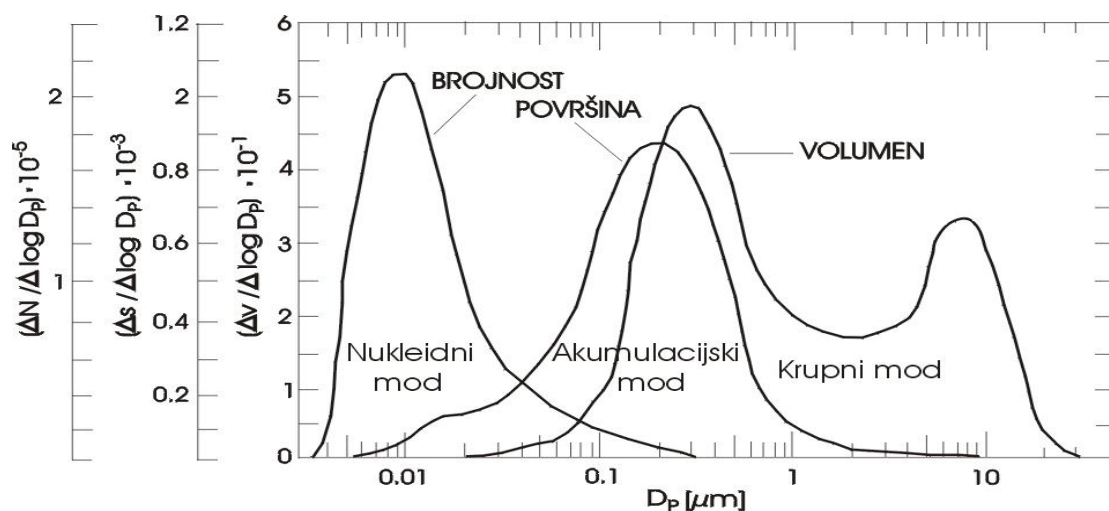
Produkti reakcije (3) i (5) su oksidirani nehlapljivi policiklički aromatski ugljikovodici.

3.2. Lebdeće čestice

Pod pojmom lebdeće čestice ili aerosola podrazumijeva se raspršena tekuća i/ili kruta faza u zraku, koja se prema veličini dijeli u 3 kategorije:

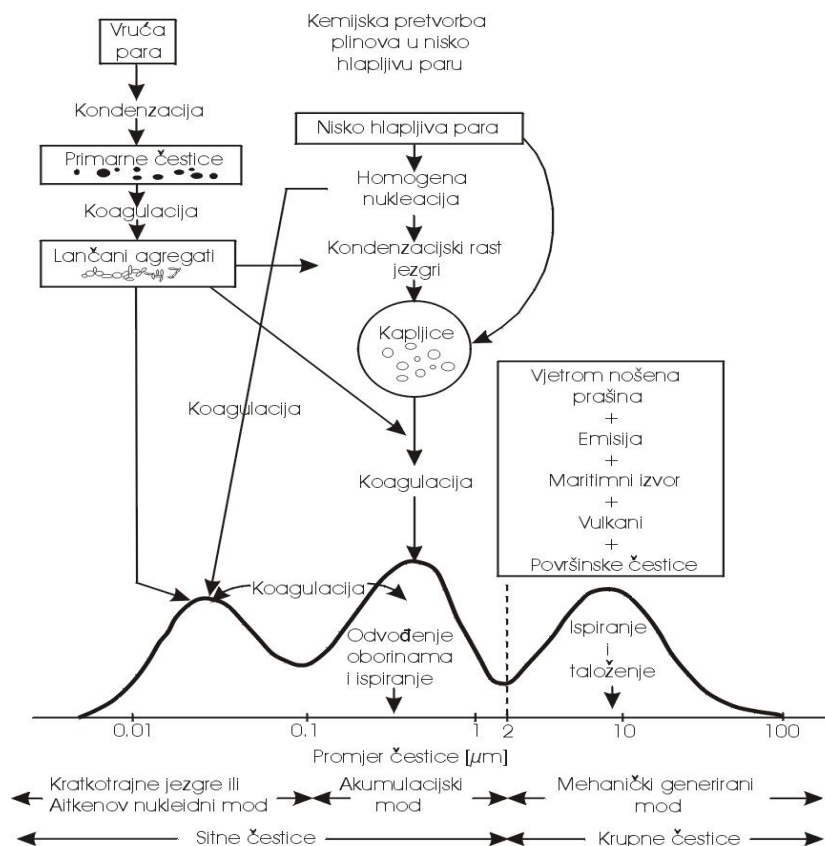
1. Nukleidne čestice promjera od 0,01 μm do 0,04 μm ,
2. Akumulacijske čestice promjera od 0,1 μm do 1 μm ,
3. Krupne čestice promjera od 5 μm do 50 μm .

Ova raspodjela uočena je prvi put analizom lebdećih čestica smoga u Los Angelesu [34]. Prikazivanje mjerenih raspodjela veličina na tri različita načina: prema brojnosti, površinskoj prekrivenosti i volumenu prikazan je na slici 3.



Slika 3. Raspodjela veličina lebdećih čestica prema brojnosti (N), površinskoj prekrivenosti (S) i volumenu (V) (prilagođeno prema [34]).

Izvori emisija lebdećih čestica mogu biti linijski (ceste, obala), točkasti (vulkani, dimnjaci), površinski (oceani, urbana područja), te volumni (kemijske i fotokemijske reakcije u atmosferi). Do uklanjanja lebdećih čestica iz atmosfere dolazi procesima sedimentacije, koagulacije, isparavanja, kondenzacije te kemijskim reakcijama na površini čestice i u kapljicama. Procesi pretvorbe lebdećih čestica u atmosferi vidljivi su na slici 4.



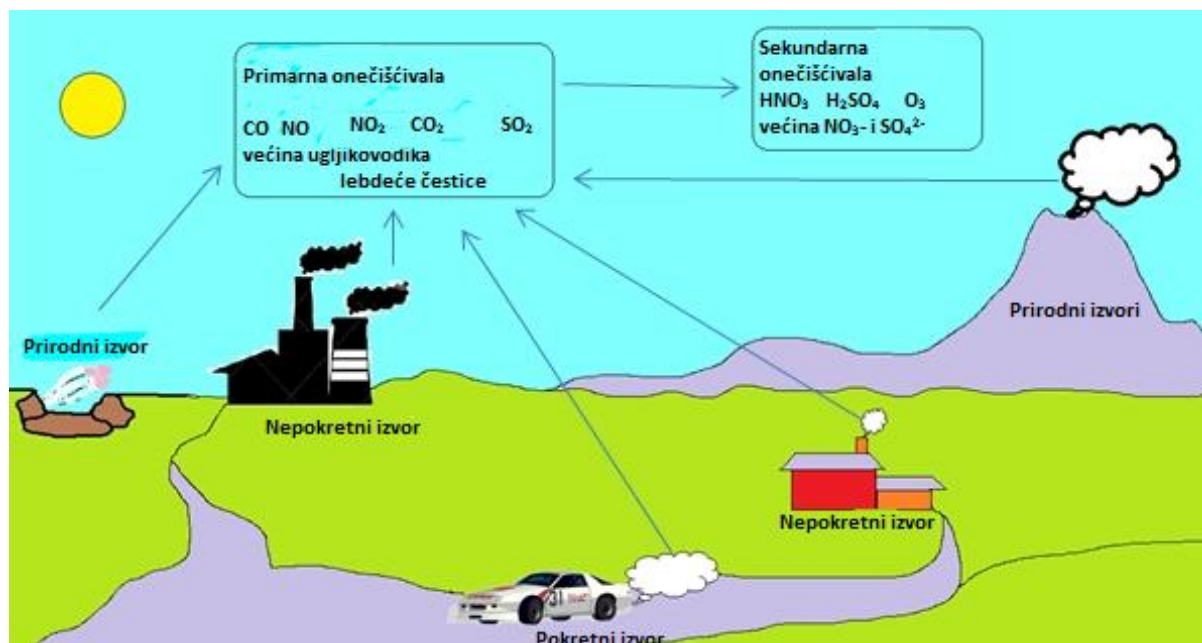
Slika 4. Procesi pretvorbe lebdećih čestica u atmosferi (prilagođeno prema [34])

Nastanak nukleidnih čestica počinje ispuštanjem plinova i posljedično velikim brojem kondenzacijskih molekula koje ili tvore nove čestice (jezgre) ili se kondenzacijom/apsorpcijom vežu na već postojeće. Zbog Brownovog gibanja tako nastale jezgre imaju kratak životni vijek, od samo nekoliko minuta do nekoliko sati, nakon čega koaguliraju. Stvaranjem jezgara uslijed kondenzacije počinje nastajanje akumulacijskog tipa čestica. Sedimentacija ili taloženje je mehanizam odvođenja čestica krupnog tipa čestica promjera od 1 do 100 μm . Vrlo velike čestice aerodinamičkog promjera $> 500 \mu\text{m}$ zadržavaju se uglavnom na površini i rijetko ih nalazimo u atmosferi. Čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm mogu ostati u zraku nekoliko dana te se pod utjecajem vjetera mogu raspršivati i na veće udaljenosti. Veličina čestica određuje njihovu depoziciju u respiratornom traktu ljudi. Lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}) talože se uglavnom u gornjem dijelu dišnog trakta, dok se fine i ultrafine čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 μm odnosno 1 μm ($\text{PM}_{2,5}$ i PM_1) talože u plućnim alveolama. Istraživanja su pokazala da su ultrafine i fine čestice opasnije od većih čestica po pitanju štetnog utjecaja na respiratorni i kardiovaskularni sustav u ljudi. Toksičnost čestica znatno ovisi i o koncentraciji štetnih tvari koje su vezane na same čestice (npr. PAU, metali) [35,36].

Dosadašnja istraživanja u svijetu, a tako i u Hrvatskoj [14,19], bila su usmjerena na proučavanje frakcija lebdećih čestica PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$, dok su čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 1 μm još uvijek nedovoljno istražene. Dokazano je da se takve čestice duže zadržavaju u atmosferi, prodiru dublje u dišni sustav i bolje su povezane sa štetnim učincima na zdravlje ljudi [7,16,18,37].

3.3. Izvori nastajanja PAU-a

PAU nastaju kao rezultat prirodnih procesa poput karbonizacije, prilikom velikih šumskih požara ili vulkanskih erupcija [38], ali najznačajniji izvor PAU-a je ljudska aktivnost. PAU u zrak dospjevaju pri spaljivanju otpada i raznih plastičnih masa u nedopuštenim i nekontroliranim uvjetima ili pirolizom organskih tvari te tijekom raznih industrijskih procesa (proizvodnje ugljena, sirove nafte, teških i lakih metala...), a također su prisutni i u ispušnim plinovima automobila i dimu cigarete. Iz zraka lako dospjevaju u tlo, vodu, vegetaciju, hranu i sediment. Neki od izvora PAU-a prikazani su na slici 5.



Slika 5. Izvori PAU u životnoj okolini (preuzeto sa stranice www.zrak.imi.hr)

U zemljama u razvoju (Kina, Indija, Brazil i Sudan) emisija PAU-a povezana je s izgaranjem biomase i upotrebom biogoriva. Emisija PAU-a koji dolaze iz Kine i Indije čini 40 % globalne emisije. Za razliku od zemalja u razvoju, u razvijenim zemljama (UK, USA) emisija PAU-a povezana je najviše s ispušnim plinovima motornih vozila te sa spalionicama otpada [26,39,40].

Izvore PAU-a može se podijeliti u četiri velike grupe: nepokretni izvori (uključuju izvore iz kućanstva i industrije), pokretni izvori, izvori vezani uz poljoprivredne djelatnosti te prirodni izvori.

3.3.1. Prirodni izvori emisija PAU-a

Prirodne katastrofe koje se povremeno događaju predstavljaju mogući izvor emisija PAU-a u okolišu. U takve katastrofe ubrajaju se veliki šumski požari i požari niskog raslinja. Nastajanje PAU-a iz prirodnih izvora ovisi o meteorološkim uvjetima, kao što su vjetar, temperatura, vlažnost, itd. Vulkanske erupcije te propadanje organskog materijala također su izvori PAU-a u atmosferu.

3.3.2. Nepokretni izvori emisija PAU-a

3.3.2.1. Izvori iz kućanstva

S obzirom da PAU nastaju pri izgaranju i pirolizi ugljena, ulja, plina, otpada, drva i drugih organskih materijala njihovi najznačajniji izvori u kućanstvu su priprema hrane i grijanje. Istraživanja pokazuju da PAU-i prisutni u kućnom okruženju imaju veliki utjecaj na zdravlje ljudi [10,26,41]. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) više od 75 % populacije u Kini, Indiji i jugoistočnoj Aziji upotrebljava u kućanstvu kruta goriva (npr. drvo, ugljen) za svakodnevno kuhanje i obrađivanje hrane te za grijanje. U dijelovima južne Amerike i Afrike taj postotak populacije iznosi od 50 do 75 % [26,42].

Čak 32,8 % PAU-a u unutarnjim prostorima potječe od pripreme hrane [43]. Značajan izvor PAU-a je i dim cigarete. Istraživanja su pokazala da je koncentracija PAU-a u unutarnjem zraku stana u kojem se puši znatno veća u odnosu na stan u kojem se nije pušilo [26]. Izvori PAU-a iz kućanstava čine veliki udio u ukupnoj emisiji PAU-a u okoliš.

Za kvantifikaciju emisije PAU-a koji nastaju pri sagorijevanju, otvorenom gorenju ili pirolizi sirovine koristi se emisijski faktor. Emisijski faktor predstavlja udio mase nastalih PAU-a po masi početne sirovine. Ukupni emisijski faktor za 15 PAU-a kreće se od 52,8 do 1434,8 mg kg⁻¹ ovisno o sastavu i suhoći neobrađenog ugljena koji se rabi za kuhanje i grijanje kućanstva. Chen i suradnici [44] zamijetili su veliko smanjenje emisijskog faktora u kućanstvima u kojima se upotrebljavaju ugljeni briketi umjesto ugljena. Tijekom toplinske obrade i pripreme hrane (npr. pečenje, prženje, pečenje na žaru i dimljenje) također dolazi do nastajanja PAU-a koji su pri tom vezani na hranu [45,46]. Različiti načini pripreme jela, vrsta ulja i masnoća koje se koriste prilikom pripreme hrane, kao i razni začini također su izvor policikličkih aromatskih ugljikovodika [47].

3.3.2.2. Industrijski izvori emisija PAU-a

U industrijske izvore PAU-a ubrajaju se brojni industrijski procesi, kao što su prerada aluminijske i koksa, proizvodnja automobilske gume, cementa, asfalta i generatora. Petrokemijska industrija također je značajan izvor PAU-a. Do emisije PAU-a dolazi i prilikom obrade otpadnih guma te spaljivanja otpada. Istraživanja su pokazala da su kod emisija iz raznih industrijskih dimnjaka više zastupljeni PAU-i s većom molekulskom masom [26,48]. Emisijski faktor PAU-a iz industrijskih dimnjaka kreće se od 0,08 do 3,97 mg kg⁻¹ sirovine, a za BaP iznosi između 1,87 i 15,5 µg g⁻¹ sirovine. Najveći emisijski faktor za

ukupne PAU-e i za BaP nađen je pri izgaranju teških ulja [48]. Kod emisije PAU-a pri preradi otpadnih automobilskih guma pirolizom pronaden je emisijski faktor od 4 mg kg^{-1} [49], dok se pri toplinskoj razgradnji organskih materijala kreće od $0,4 \pm 0,13 \text{ mg g}^{-1}$ za celulozu do $9,0 \pm 0,5 \text{ mg g}^{-1}$ za gumu [50]. Prema podacima talijanske Agencije za zaštitu okoliša emisijski faktor za ukupni PAU pri spaljivanju otpada kretao se od 91 do $414 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ spaljivanog otpada [26]. Emisijski faktor za spaljivanje medicinskog otpada je znatno veći od onog kod spaljivanja ostalog otpada [51].

3.3.3. Pokretni izvori emisija PAU-a

U urbanim sredinama, pokretni izvori predstavljaju jedan od značajnih izvora PAU-a. U pokretne izvore ubrajaju se ispušni plinovi svih motornih vozila uključujući automobile, željeznički prijevoz, brodove, avione i mnoge druge. Emisija PAU-a iz motornih vozila ovisi o vrsti motora, njegovom radu i opterećenju, sastavu i vrsti goriva i ulja te starosti vozila. Dizelska goriva emitiraju većinom PAU-e manjih molekulskih masa, dok benzinski motori ispuštaju uglavnom PAU-e većih molekulskih masa, kao što je BghiP [23]. PAU-i u ispušnim plinovima motornih vozila nastaju sljedećim mehanizmima: 1) sintezom iz manjih molekula i aromatskih komponenti u gorivu, 2) skladištenjem u motoru i u gorivu, 3) pirolizom maziva [52]. Veliki utjecaj na stvaranje PAU-a u ispušnim plinovima ima omjer zrak / gorivo. Ravindra i suradnici [53] ustanovili su da količina PAU u ispušnim plinovima opada linearno s omjerom zrak / gorivo. Abrantes i suradnici [54] iznijeli su u svojem istraživanju da manja motorna vozila (engl. *light-duty*) koja upotrebljavaju etanol kao gorivo imaju manju emisiju PAU-a, te je samim time njihovo štetno djelovanje na okoliš znatno manje nego u motornih vozila koja kao gorivo rabe *gasohol* (mješavinu benzina i alkohola). Kod motornih vozila koja koriste etanol kao gorivo ukupni emisijski faktor kreće se od $11,7$ do $27,4 \text{ } \mu\text{g km}^{-1}$, za razliku od vozila koja kao gorivo rabe mješavinu benzina i alkohola čiji se ukupni emisijski faktor kreće od $41,9$ do $612 \text{ } \mu\text{g km}^{-1}$. Policiklički aromatski ugljikovodici s manjom molekulskom masom više su zastupljeni u emisiji iz *light-duty* motornih vozila. He i suradnici [55] u svojem istraživanju zaključili su da se emisija PAU-a iz dizelskih motornih vozila može smanjiti ukoliko se kao gorivo rabi mješavina dizela i biodizela.

3.3.4. Izvori emisija PAU-a vezani uz poljoprivredne djelatnosti

PAU-i se u okoliš emitiraju i tijekom gorenja slame, strništa i niskog raslinja. Emisijski faktor PAU-a pri izgaranju drva kreće se od $16,4$ do 1282 mg kg^{-1} [26,56]. Koncentracija PAU-a

koja se oslobodi pri procesu gorenja drva ovisi o tipu drva, tipu pržionice i temperaturi izgaranja. 80 - 90 % PAU-a koji nastaju pri gorenju biomase uglavnom su spojevi s manjom molekulskom masom, kao npr. naftalen, acenaftalen, fenantren, fluoranten i piren. Lu i suradnici [57] pronašli su da emisija PAU-a pri izgaranju riže i stabljike graha ovisi o parametrima izgaranja, kao što su vrsta goriva, veličina, oblik i vlažnost stabljike, vrsta peći u kojoj se spaljuje, temperaturi, itd). Emisija PAU-a raste s porastom temperature izgaranja, koja je najčešće u rasponu od 200 do 700 °C. Ukupni emisijski faktor za 16 PAU-a pri izgaranju riže i stabljika graha iznosi od 9,29 do 23,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ za rižu i 3,13 do 49,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ za stabljike graha.

Osim putem zraka, ljudi mogu biti izloženi policikličkim aromatskim ugljikovodicima putem vode i hrane [58-60]. Povrće može biti kontaminirano s PAU česticama iz zraka ili ako raste na kontaminiranom tlu. Pranjem povrća može se ukloniti 50 % PAU-a s površine proizvoda, dok se PAU-i koji su adsorbirali u dublje dijelove povrća teže uklanjaju pranjem [13]. Policiklički aromatski ugljikovodici mogu biti prisutni i u vodenim organizmima, gdje se s godinama akumuliraju, a hranidbenim lancem PAU se prenose dalje sve do čovjeka. U područjima izvan industrijske zone i urbanim područjima razine PAU-a u neobrađenoj hrani mogu biti značajno povišene kao posljedica kontaminiranja česticama donesenim zrakom. U područjima u blizini industrijske zone razine PAU-a u povrću su deset puta veće nego u ruralnom području [61].

3.4. Neželjeni učinci PAU-a na ljudsko zdravlje

Zbog brojnih izvora PAU-a stanovništvo je izloženo njihovom štetnom djelovanju, kako tijekom boravka na otvorenom tako i za vrijeme boravka u kući i na poslu. Prema Američkoj agenciji za toksične supstance i registar bolesti (engl. *United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR*) stanovništvo SAD-a najviše je izloženo PAU-ima koji dolaze iz dima cigareta i prometa, kao i konzumacijom kontaminirane hrane. U ljudskom organizmu PAU se prenose sve do tkiva gdje se zbog sadržaja masnoće akumuliraju tijekom izloženosti njihovom djelovanju.

Povišene masene koncentracije lebdećih čestica u zraku imaju velik utjecaj na zdravlje ljudi. Za mnoge spojeve koji su vezani na lebdeće čestice (npr. PAU, pesticidi, nitro derivati PAU-a, itd.) istraživanja su dokazala da imaju karcinogena i mutagena svojstva te da mogu izazvati akutne bolesti [62-64]. Udisanje zraka u kojem je prisutna velika koncentracija PAU-a može imati štetno djelovanje na različite vrste organizama (npr. na ptice, biljke, sisavce). Istraživanja o štetnosti PAU-a na zdravlje ljudi započeta su još u 18. stoljeću, kada se uvidjelo

da dimnjačari i radnici zaposleni u preradi parafina i katrana kamenog ugljena češće obolijevaju od raka kože. Epidemiološka istraživanja su se temeljila na promatranju radnika zaposlenih u industriji koksa i proizvodnji asfalta, u ljevaonicama, u proizvodnji aluminija, kao i na istraživanjima na ljudima koji su izloženi ispušnim plinovima dizelskih goriva [65,66]. Premda su radnici gore navedenih tvornica osim policikličkim aromatskim ugljikovodicima bili izloženi i drugim više ili manje opasnim kemikalijama, pronađena je neposredna veza između izloženosti PAU-ima i obolijevanja od raka pluća [26,67]. Neki PAU-i imaju dokazano karcinogeno i mutageno djelovanje stoga ih ATSDR, Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer, IARC*), Američka agencija za zaštitu okoliša (engl. *US Environmental Protection Agency, US EPA*) i Nacionalni instituta za sigurnost i zdravlje (engl. *National Occupation Safety and Health Administration, NOSHA*) svrstavaju i klasificiraju kao karcinogene supstance. U tablici 2 prikazana je klasifikacija PAU-a prema agencijama IARC i US EPA.

Tablica 2. Klasifikacija PAU-a prema agencijama IARC i US EPA.

PAU	IARC	US EPA
Benzo[a]antracen	vjerojatno karcinogen	vjerojatno karcinogen
Benzo[a]piren	vjerojatno karcinogen	vjerojatno karcinogen
Benzo[b]fluoranten	vjerojatno karcinogen	vjerojatno karcinogen
Benzo[e]piren	nije klasificiran	
Benzo[ghi]perilen	nije klasificiran	nije klasificiran
Benzo[k]fluoranten	vjerojatno karcinogen	vjerojatno karcinogen
Krizen	nije klasificiran	vjerojatno karcinogen
Dibenzo[ah]antracen		vjerojatno karcinogen
Fluoranten	nije klasificiran	nije klasificiran
Indeno[1,2,3-cd]pireb	vjerojatno karcinogen	vjerojatno karcinogen
Piren	nije klasificiran	nije klasificiran

Karcinogenost PAU-a može se opisati pomoću toksičnog ekvivalentnog faktora (TEF). Toksični ekvivalentni faktor može imati vrijednost između 0 i 1, gdje 1 predstavlja najveću toksičnost neke supstance, a za PAU je određen na temelju istraživanja nastanka karcinoma pluća u štakora koji su bili izloženi štetnim tvarima intrapulmonarno, te nastanka raka kože kod miševa [68-71]. Dosadašnja istraživanja pokazala su da BaP ima najveći toksični faktor od svih PAU-a, a slijede ga DahA te zatim IP i BbF [71-75]. Stoga se BaP i rabi kao indikator

za izloženost ljudi djelovanju PAU-a. U tablici 3 prikazani su toksični ekvivalentni faktori za pojedine PAU-e određeni od strane različitih autora.

Da bi se iz koncentracije PAU-a koja je izmjerena u zraku odredila toksična koncentracija potrebno je izmjerenu vrijednost pomnožiti s pripadajućim TEF-om. Dobivena vrijednost se naziva BaP ekvivalent, BaP_{eq} . Kada se zbroje sve te vrijednosti za svaki PAU dobiva se ukupna toksična ekvivalentna koncentracija (engl. *toxic equivalence quotient*, TEQ).

$$TEQ = \sum(\gamma_i \cdot TEF_i) \quad 1$$

γ_i – izmjerena koncentracija PAU-a / $ng\ m^{-3}$

TEQ – toksična ekvivalentna koncentracija / $ng\ m^{-3}$

TEF – toksični ekvivalentni faktor

Tablica 3. Toksični i mutageni ekvivalentni faktori za pojedine PAU-e. Tablica je djelomično preuzeta iz [26].

Toksični ekvivalentni faktor						Mutageni ekvivalentni faktor
PAU	Nisbet i LaGoy, 1992	USEPA, 1993	Malcol i Dubson, 1994	Kalberlah i sur., 1995	McClure i sur., 1995	Durant i sur., 1996
BaA	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,082
BaP	1	1	1	1	1	1
BbF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,25
BeP	/	/	0,01	/	/	0,0017
BghiP	0,01	/	0,01	0,01	/	0,19
BkF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,11
Kri	0,01	0,1	0,01	0,01	0,1	0,017
DahA	1	1	1	1	1	0,29
Flu	0,001	/	0,001	0,01	/	/
IP	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,31
Pir	0,001	/	0,001	0,001	/	/

Preko relativnog karcinogenog potencijala (engl. *relative potency factor*, RPF) moguće je procijeniti utjecaj PAU-a na zdravlje ljudi u različitim okruženjima. RPF je omjer između toksične ekvivalentne koncentracije i izmjerene vrijednosti BaP-a u zraku.

$$RPF = \frac{TEQ}{\gamma_{BaP}} \quad 2$$

γ_{BaP} – izmjerena koncentracija BaP / ng m⁻³

TEQ – toksična ekvivalentna koncentracija / ng m⁻³

RPF – relativni karcinogeni potencijal

Za razliku od karcinogenosti PAU-a u različitim okruženjima, njihova mutagenost nije dovoljno istražena. Nekoliko autora je proučavalo mutagena svojstva PAU-a [76,77]. Mutagena koncentracija PAU-a izražava se preko mutagenog ekvivalenta BaP, BaP_{Meq}, tako da se koncentracija izmjerena u zraku pomnoži s pripadajućim mutagenim ekvivalentnim faktorom (MEF) [16]. Najčešće se rabe faktori koje navode Durant i suradnici [78] (tablica 3). Prema agenciji US EPA rizik za zdravlje ljudi ovisi o onečišćenom zraku koji udišemo tijekom života. Prema WHO-u rizik od oboljena raka pluća iznosi 8,7 x 10⁻⁵ ako se udiše zrak koji u sebi sadrži 1 ng m⁻³ koncentracije BaP-a tijekom 70 godina života.

3.5. Metode određivanja PAU-a u zraku

3.5.1. Uzorkovanje PAU-a

S obzirom da se zbog svoje hlapljivosti spojevi s manjim brojem aromatskih prstenova tj. manjom molekulskom masom nalaze u zraku isključivo u plinovitoj fazi, dok su oni s većim brojem aromatskih prstenova i većom molekulskom masom adsorbirani na lebdeće čestice [10,14-17], kod uzorkovanja PAU potrebno je obratiti pažnju na njihova fizikalna i kemijska svojstva, nestabilnost na svjetlu, mogućnost hlapljenja i kemijsku razgradnju [26,79]. Uzorkovanje PAU-a iz zraka provodi se na dva načina: aktivno i pasivno. Aktivni sakupljači rade na principu prosisavanja zraka kroz medij za uzorkovanje, npr. filter papir ako je riječ o česticama ili poliuretansku pjenu ako se sakupljaju PAU u plinovitoj fazi. Postoje različite vrste filtra koji se mogu koristiti za uzorkovanje PAU-a. Najčešće se koriste filtri od staklenih ili kvarcnih vlakana, jer imaju veliku učinkovitost zadržavanja lebdećih čestica, dobru čvrstoću i pružaju mali otpor prolasku zraka [19,80-82]. Membranski filtri od celuloznih materijala također se upotrebljavaju za uzorkovanje [83]. Njihov je nedostatak što pružaju veći otpor prolasku zraka, pa se upotrebljavaju samo za uzorkovanje malih volumena zraka. Drugi nedostatak tih filtara je što se ekstrakti obavezno moraju pročišćavati kako bi se

uklonile organske komponente koje bi mogle smetati kod daljnje analize [14]. Za uzorkovanje lako hlapljivih PAU-a kao sorbent koristi se najčešće poliuretanska pjena. Karakteristike poliuretanske pjene su visoka kemijska stabilnost i niska cijena, te lakoća naknadne provedive ekstrakcije PAU-a pomoću organskih otapala.

Uzorkovanje zraka najčešće se vrši tijekom 24 sata. Pri tome se na filtru zadrže lebdeće čestice, a zrak se nakon prolaska kroz filter usmjerava kroz neki kruti adsorbens (npr. poliuretansku pjenu, XAD-2, Chromosorb, Tenax i dr.) na kojem se adsorbiraju plinoviti PAU [14,15,81,83].

S obzirom da su aktivni sakupljači skupi, zahtjevaju primjenu električne energije, te pri sakupljanju dolazi do gubitka lako hlapljivih PAU-a, uzorkovanje plinovitih PAU-a ponekad je prikladnije provesti pasivnim sakupljačima. Pasivni sakupljači rade na principu slobodne difuzije analita između okoline koja se uzorkuje i sakupljača zbog razlike u kemijskom potencijalu [26,84].

Vrijeme između uzorkovanja i analize treba biti što kraće, ali ukoliko to nije moguće, uzorke je potrebno čuvati na hladnom i tamnom mjestu. Nakon uzorkovanja uzorci se pohranjuju u Petrijeve zdjelice ili u foliju i čuvaju se u zamrzivaču na temperaturi od -20 °C sve do njihove analize [16,19,80].

3.5.2. Priprava uzoraka za analizu

Nakon uzorkovanja policikličke aromatske ugljikovodike potrebno je ekstrahirati. Kao ekstrakcijsko sredstvo upotrebljavaju se pogodna organska otapala, a najčešće se koriste diklormetan, cikloheksan, toluen, acetonitril te smjese različitih omjera tih otapala.

Ekstrakcija u Soxhletu

Ekstrakcija se u početku uglavnom provodila u Soxhletovom aparatu. Osnovni nedostaci Soxhletove ekstrakcije su njena dugotrajnost (10–24 h), velika potrošnja organskih otapala (~ 300 mL po uzorku), a spojevi koji se ekstrahiraju moraju biti stabilni na temperaturi vrenja otapala za ekstrakciju [42,79,85]. Problem trošenja velike količine otapala pokušao se riješiti uporabom automatske Soxhletove ekstrakcije [81]. Premda se pri automatskoj ekstrakciji troši manje otapala, taj je volumen još uvijek velik (50–100 mL po uzorku).

Ultrazvučna ekstrakcija

Ekstrakcija PAU-a može se učinkovito i znatno kraće provoditi u ultrazvučnoj kupelji [80,86]. Ultrazvučna ekstrakcija osigurava djelotvorniju ekstrakciju od Soxhletove ekstrakcije. Razlog

veće djelotvornosti ultrazvučne ekstrakcije je mnogo bolji kontakt između čvrste tvari i otapala, pa se ultrazvučna ekstrakcija najčešće koristi za ekstrakciju PAU-a vezanih na čvrste uzorke.

Mikrovalna ekstrakcija

Mikrovalna ekstrakcija, za razliku od Soxhlet ekstrakcije, omogućuje smanjenje vremena ekstrakcije i volumena potrebnog otapala za ekstrakciju. Upotrebom mikrovalnog zračenja može se izbjeći i razgradnja uzorka zbog visoke temperature, a energija mikrovalova olakšava desorpciju analita iz matrice. Nedostaci mikrovalne ekstrakcije su potreba za razdvajanjem ekstrakta od uzorka dekantiranjem, filtriranjem ili centrifugiranjem, potreba za hlađenjem ćelije za mikrovalnu ekstrakciju nakon ekstrahiranja na sobnu temperaturu prije otvaranja, čime se produžuje vrijeme koje se dobiva ovom inače brzom metodom ekstrakcije. Automatiziranom mikrovalnom ekstrakcijom moguće je istovremeno ekstrahirati veći broj uzoraka [83,87] što je dodatna prednost metode.

Ekstrakcija na čvrstoj fazi

Ekstrakcija na čvrstoj fazi također se može koristiti za pripremu uzoraka [88,89]. Prednosti ovog postupka u odnosu na uobičajene postupke pripreme uzoraka koji uključuju ekstrakciju otapalom, su smanjeno vrijeme potrebno za analizu, manja potrošnja otapala i jednostavnost. Pri ekstrakciji na čvrstoj fazi koriste se male kolone punjene raznim adsorbensima. Kolone mogu biti punjene uobičajenim anorganskim sorbensima (silikagel, aluminijev-oksidi, florosil) ili sorbensima koji su modificirani uvođenjem različitih funkcionalnih skupina i ionskoizmjenjivačkim smolama. Čestice sorbensa su veličine od 30 do 60 μm i pakirane su u kolone od polietilena ili polipropilena visoke čvrstoće. Postupak se koristi za koncentriranje analita iz razrijeđenih otopina, a upotrebljava se i za uklanjanje interferencija iz koncentriranih ekstrakata. Analit može biti adsorbiran ili izravno propuštan kroz kolonu u kojoj se zadržavaju interferencije. Adsorbirani analit se nakon ispiranja najčešće eluira s kolone s nekoliko mililitara odgovarajućeg otapala i ta se otopina izravno nanosi na kromatografski sloj. Za eluiranje sastojaka koriste se brojna otapala različite jakosti i polarosti [88,89].

Ekstrakcija fluidom u superkritičnim uvjetima

Ekstrakcija fluidom u superkritičnim uvjetima također je pogodna, selektivna i brza metoda za izolaciju i pročišćavanje uzoraka PAU-a [90]. Plin ili kapljevinu zagrijavaju se na temperaturu iznad kritične i kontinuirano tlače do tlaka iznad kritičnog te prelaze u

superkritični fluid. Unutar granice kritičnog područja fluid pokazuje kombinaciju svojstava plina i kapljevine. Prednosti superkritičnog fluida u odnosu na kapljevinu za selektivnu ekstrakciju su mala viskoznost, odsutnost površinske napetosti fluida te veliki koeficijent difuzije fluida što omogućava brzi prolaz kroz matricu uzorka. Djelotvornost ekstrakcije može se mijenjati promjenom temperature i tlaka, a kao modifikatori dodaju se male količine organskih otapala. Velika selektivnost ekstrakcije postiže se ako postoji znatna razlika u fizikalnim svojstvima (molekularnoj masi, polarnosti) između matrice i analita. Većina fluida koji se koriste za ekstrakciju (CO_2 , NO_2 , SF_6) slaba su otapala, što ograničava područje polarnosti i molekulske mase analita koji se mogu učinkovito ekstrahirati. Za ekstrakciju fluidom u superkritičnim uvjetima najčešće se kao osnovni fluid koristi CO_2 zbog karakterističnih svojstava (neotrovan, nezapaljiv, nije skup, klasificira se kao nepolarno otapalo, ima afinitet prema određenim otapalima te se u njemu otapaju mnoge velike organske molekule). Prednosti ekstrakcije fluidom u superkritičnim uvjetima su znatno kraće vrijeme ekstrakcije, smanjena mogućnost zagađenja uzorka te potrošnja mnogo manjih količina uzorka i otapala za ekstrakciju [90]. S druge strane spomenuti fluidi za ekstrakciju ubrajaju se u skupinu stakleničkih plinova.

Nakon ekstrakcije, ekstrakt je najčešće potrebno pročistiti filtriranjem ili centrifugiranjem da se uklone neotopljene krute čestice ili dijelovi filtra, a potom se rotaevaporatorom ili pomoću Kuderna-Danishove aparature uzorak uparava na manji volumen, suši u struji dušika i ponovo otapa u otapalu pogodnom za daljnju analizu (najčešće acetonitril ili diklormetan). Ako je matrica uzorka kompleksna i sadrži brojne organske spojeve koji se također ekstrahiraju, a mogu smetati kod kromatografske analize i otežavati detekciju policikličkih aromata, ekstrakti se dodatno pročišćavaju, najčešće kroz kolone od silikagela [91].

Tablica 4 sadrži literaturni pregled postupka pripreme uzoraka i analize PAU-a.

Tablica 4. Literaturni pregled postupka priprave i analize PAU-a.

Način ekstrakcije uzorka	Otopalo	Metode analize	Literatura
Ultrazvukom	cikloheksan	HPLC/FLD	[80]
ASE	diklormetan	GC/MS	[19]
Soxhlet	heksan/diklormetan (9:1)	GC/MS	[42]
Soxhlet	acetan/heksan (1:1)	GC/MS	[92]
Soxhlet	diklormetan/metanol (9:1)	GC/MS	[14]
Soxhlet	diklormetan	GC-MS-MS	[93]
Soxhlet	diklormetan	GC/MS	[79]
Soxhlet	diklormetan/n-heksan (1:1)	GC/MS	[94]
Ultrazvukom	cikloheksan	HPLC	[95]
ASE	tetrahidrofuran/n-heksan (20:80)	GC/MS	[96]
ASE	diklormetan	GC/MS	[97]
Mikroekstrakcija na čvrstoj fazi	Etil acetat/heksan (20:80)	GC/MS	[88]
ASE	diklormetan	GC/MS	[81]
Ultrazvukom	diklormetan	GC/MS	[16]
Soxhlet	diklormetan	GC/MS	[85]
Mikrovalna	acetonitril	LC/DAD	[83]
Ultrazvukom	acetonitril	HPLC/FLD	[98]
Ultrazvukom	diklormetan	GC/FID	[99]
Soxhlet	dietil eter/heksan (10:90)	HPLC/UV/FLD	[17]
ASE	diklormetan	GC/MS	[100]
Ultrazvukom	metilen klorid	HPLC/FLD	[64]
ASE	diklormetan	GC/MS	[101]

HPLC - tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti; FLD - fluorescentni detektor; GC – plinska kromatografija; LC – tekućinska kromatografija; MS - detektor masa; UV – detektor ultraljubičastog zračenja; FID - plameno ionizacijski detektor; DAD – diodni detektor; MS-MS – kvadripolni maseni detektor; ASE – ubrzana ekstrakcija otopalom

3.5.3. Kromatografske metode određivanja PAU-a

Posljednjih nekoliko desetljeća razvijene su kromatografske metode analize PAU-a u uzorcima iz okoliša. Tehnike tekućinske (LC) i plinske kromatografije (GC) pokazale su zadovoljavajuće razlučivanje i prihvatljivu osjetljivost pri određivanju tragova PAU-a u kompleksnim matricama, pa se i najčešće koriste pri rutinskim analizama [102-106]. U Hrvatskoj su usvojene dvije europske normirane metode za praćenje koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika u lebdećim česticama. Za određivanje koncentracije ukupnih (plinovitih i vezanih na čestice) policikličkih aromatskih ugljikovodika preporučuje se plinska kromatografija spregnuta sa spektrometrom masa (GC/MS) [107]. Za određivanje koncentracije benzo[a]pirena u zraku postoji normirana metoda koja uključuje analizu tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti s fluorescentnim detektorom (HPLC/FLD) ili plinsku kromatografiju spregnutu sa spektrometrom masa [108]. Također postoje i tehničke specifikacije po kojima se mogu određivati PAU-i vezani na lebdeće čestice PM₁₀ te se kao tehnike određivanja mogu upotrebljavati i HPLC/FLD i GC/MS [109].

Prednost tehnike GC za određivanje PAU-a u okolišu nalazi se u većoj selektivnosti, rezoluciji i osjetljivosti u odnosu na LC, naročito kada se koristi tehnika kapilarne GC [110]. Međutim, kod primjene plinske kromatografije za određivanje 16 US EPA prioriternih PAU-a ne dolazi do zadovoljavajućeg razdvajanja četiri od 16 PAU-a (antracen i fenantren; krizen i benzo[a]antracen; benzo[b]fluoranten i benzo[k]fluoranten; dibenzo[a,h]antracen i indeno[1,2,3,-cd]piren), dok tehnika LC razdvaja svih 16 PAU-a [111]. Ovaj problem se može riješiti upotrebom tehnike plinske kromatografije povezane s kvadrupolnim masenim detektorom (GC/MS/MS) [112]. Ako su u uzorku prisutni antracen i perilen u niskim koncentracijama najbolje je mjerenje provoditi tekućinskom kromatografijom s fluorescentnim detektorom (LC/FLD), zbog selektivne i osjetljive fluorescencije [113]. Ova metoda je najbolja i za određivanje benzo[a]pirena [28]. Za određivanje benzo[ghi]perilena GC/MS daje bolje rezultate od LC/FLD zbog njegove niske fluorescencije [113,114]. Vezni sustav tekućinskog i plinskog kromatografa također je jedna od tehnika koja se koristi za određivanje PAU-a u kompleksnim matricama. Takav vezni sustav ima najbolje značajke obiju tehnika. Upotrebom te tehnike cijeli se uzorak injektira u tekućinski kromatograf, a nakon razdvajanja na tekućinskom kromatografu analiza se provodi u plinskom kromatografu, čime se postiže izvrsna osjetljivost i niska granica detekcije. Christensen i suradnici [115] određivali su PAU-e vezane na čestice pri emisiji ispušnih plinova dizelskih goriva pomoću LC-GC/MS tehnike. Noviji radovi opisuju određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika

ultra djelotvornom tekućinskom kromatografijom UPLC-APPI-MS/MS (engl. *ultra performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-tandem mass spectrometry*) [105]. Istraživanja su usmjerena i na automatizaciju postupaka određivanja PAU-a kako bi se omogućilo *on-line* dobivanje podataka. Jedna od novijih tehnika za određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika i njihovih derivata je LD-REMPI-SP-TOFMS (engl. *laser desorption resonance-enhanced multi photon ionization single-particle time-of-flight analysers mass spectrometry*) [116,117].

3.6. Pregled koncentracija PAU-a u zraku

Svakodnevno ispuštanje golemih količina štetnih tvari i nepovoljni meteorološki uvjeti mogu uzrokovati nagomilavanje onečišćenja zraka u donjem sloju atmosfere te kod ljudi prouzročiti brojne zdravstvene tegobe. Istraživanja provedena u Europi pokazala su da je stanovništvo urbanih sredina izloženo višim koncentracijama PAU-a u odnosu na ruralno stanovništvo [3,10,16,18,61,93]. Usprkos brojnim mjerama poduzetim kako bi se reducirale razine onečišćenja u zraku, pri čemu su fosilna goriva zamijenjena s npr. prirodnim plinom ili uljem za grijanje kućanstva, koncentracije PAU-a i dalje rastu zbog porasta broja stanovnika i broja motornih vozila. Manoli i suradnici [118] ustanovili su da su čestice prisutne u ispušnim plinovima automobila manje od čestica koje se mogu naći prilikom izgaranja ugljena, pa su kao takve opasnije za ljudsko zdravlje, jer ulaze dublje u dišni sustav. Godišnji prosjeci koncentracija BaP-a u zraku europskih urbanih područja kreću se u rasponu vrijednosti 1-10 ng m⁻³ dok su u ruralnim područjima ispod 1 ng m⁻³ [3].

Dosadašnja istraživanja potvrdila su da koncentracije PAU-a u zraku pokazuju izrazite sezonske razlike s povišenim vrijednostima u zimskim mjesecima te s nižim vrijednostima tijekom ljeta [17,64,93,95,119]. Povišene koncentracije PAU-a zimi javljaju se uglavnom zbog povećane emisije PAU-a iz kućnih ložišta i toplana te zbog meteoroloških uvjeta [10]. Niske koncentracije PAU-a ljeti posljedica su izostanka emisije PAU-a iz kućnih ložišta te intenzivnije razgradnje PAU-a procesima oksidacije i fotooksidacije [120].

U tablici 5 prikazani su rezultati mjerenja PAU-a na nekim lokacijama u svijetu. Premda istraživanja navedena u tablici 5 obuhvaćaju mjerenja raznih PAU-a, radi lakše usporedbe ovdje su prikazane samo srednje vrijednosti za BaP koji se najčešće uzima kao njihov predstavnik.

Tablica 5. Pregled razina benzo[a]pirena na nekim lokacijama u svijetu.

Literatura	Grad, Država	Obilježje	Frakcija	Razdoblje mjerenja	BaP / ng m ⁻³
[80]	Zagreb, Hrvatska	gradska	PM ₁₀	2004.	1,17
[19]	Atlanta, SAD	gradska	PM _{2,5}	01-03/ 2004.	0,14
	Atlanta, SAD	prigradska	PM _{2,5}	01-03/ 2004.	0,22
	Atlanta, SAD	ruralna	PM _{2,5}	01-03/ 2004.	0,13
[42]	Hong Kong, Kina	gradska	PM ₁₀	01/1998-12/2005.	0,24
	Hong Kong, Kina	gradska, industrijska	PM ₁₀	01/1998-12/2005.	0,38
[92]	L. A. SAD	gradska	/	3 do 4 tjedna	0,03
[14]	Rim, Italija	gradska	PM ₁₀	11/2002-04/2003.	2,40
[93]	Zaragoza, Španjolska,	gradska	PM ₁₀	05-08/2008.	0,09
	Monzón, Španjolska	gradska	PM ₁₀	12/2008-03/2009.	0,50
	Monagrega, Španjolska	gradska	PM ₁₀	05-08/2008.	0,05
				12/2008-03/2009.	0,22
		pozadinska	PM ₁₀	05-08/2008.	0,02
		postaja		12/2008-03/2009.	0,02
[93]	Torrelisa, Španjolska	planinsko područje	PM ₁₀	05-08/2008. 12/2008-03/2009.	0,01 0,02
[121]	Rim, Italija,	prometna	PM ₁₀	03/1997-02/1998.	1,22
[94]	San Paulo, Brazil	gradska	PM _{2,5}	Zima 2002.	0,52
[95]	Zagreb, Hrvatska	gradska	PM _{2,5}	Siječanj	3,18
			PM ₁₀	Siječanj	3,04
[100]	Riyad, S. Arabija	gradska	PM ₁₀	12/2010.	400
[17]	Istanbul, Turska	gradska	TSP	09/2006-12/2007.	1,10
		gradska	TSP		1,30
		ruralna	TSP		0,60
[85]	Canoas, Brazil	gradska/	PM _{2,5}	2006-2008.	0,05
	Sapucaia do Sul, Brazil	industrijska			0,11
		gradska/ industrijska			

Literatura	Grad, Država	Obilježje	Frakcija	Razdoblje mjerenja	BaP / ng m ⁻³
[85]	Fiergs, Brazil	gradska	PM _{2,5}	2006-2008	0,06
[119]	Canoas, Brazil Sapucaia do Sul, Brazil	gradska/ industrijska	PM ₁	Ljeto	0,05
		gradska/ industrijska		Zima	0,19
[64]	Cordoba, Argentina	gradska	PM ₁₀	Ljeto	0,10
				Zima	0,36
[16]	Venice-Mestre, Italia	gradska/ industrijska	PM _{2,5}	Jesen Zima	0,9 2,3
[122]	Budimpešta, Mađarska	Gradska /prometna	PM ₁₀	2004-2005	0,179

Mjerenja PAU-a na području Hrvatske dosad su se uglavnom provodila u urbanim područjima. Ranija mjerenja uključivala su mjerenja PAU-a u ukupnim lebdećim česticama (ULČ) [123-125]. U Zagrebu su se koncentracije BaP-a zimi 1980. i 1983. godine kretale oko 10 ng m⁻³ [21] dok su 1998. godine pale na oko 5 ng m⁻³ [123]. Tijekom posljednjeg desetljeća u Hrvatskoj su se, sukladno istraživanjima u svijetu, počeli određivati PAU-i u česticama aerodinamičkog promjera manjeg od 10 µm i 2,5 µm, u prvom redu u PM₁₀ i PM_{2,5} frakciji [80,95,125]. U frakciji lebdećih čestica PM₁₀ BaP se kontinuirano mjeri u okviru mjerne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka u Zagrebu, Rijeci, Sisku i Slavskom Brodu (izvještaji su dostupni na mrežnoj stranici <http://www.azo.hr/GodisnjiIzvjestajOPracenju>). Mnogo je manje podataka o razinama PAU-a izvan većih gradova [126,127]. U tablici 6 dan je literaturni pregled mjerenja BaP-a u lebdećim česticama u zraku Hrvatske. Podaci su poredani kronološki prema godini mjerenja. Osim BaP-a, u navedenoj literaturi nalaze se i rezultati mjerenja za fluoranten, piren, benzo[a]antracen, krizen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, dibenzo[ah]antracen, benzo[ghi]perilen, indeno[1,2,3,-cd]piren, fenantren i antracen.

Dosadašnja istraživanja pokazala su da su glavni izvori PAU-a u Zagrebu kućna ložišta i promet [80,106]. U Zagrebu srednje godišnje koncentracije svih PAU-a pokazale su blagi trend pada u razdoblju od 2000. - 2009. Srednje godišnje vrijednosti BaP-a u razdoblju 2000.

- 2009. kretale su se između $0,703 \text{ ng m}^{-3}$ i $1,798 \text{ ng m}^{-3}$ [128]. Međutim u razdoblju od 2009. – 2015. zabilježen je ponovni rast koncentracija PAU-a u zraku.

Istraživanja PAU-a u ukupnim lebdećim česticama (ULČ) i u frakciji PM_{10} pokazala su da su PAU-i uglavnom vezani na sitnije čestice [18]. Istraživanja provedena u Hrvatskoj, u kojima su uspoređene razine PAU-a u frakcijama PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ pokazala su da se svi PAU-i nalaze u respirabilnoj frakciji bez obzira na godišnje doba [95,129]. U posljednjih nekoliko godina istraživanja u Hrvatskoj usmjerena su na određivanje PAU-a u česticama aerodinamičkog promjera manjeg od $1 \mu\text{m}$ [2]. Istraživanja PAU-a u PM_1 tek su se posljednjih godina počela provoditi i u svijetu te za sada još nema dovoljno podataka za usporedbu.

U Hrvatskoj se ocjena kvalitete zraka provodi na temelju Zakona o zaštiti zraka [130,131]. Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku [132] propisane su granične vrijednosti (GV) i ciljne vrijednosti (CV) za određene onečišćujuće tvari te se na temelju toga utvrđuju dvije kategorije kvalitete zraka:

I kategorija kvalitete zraka – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i ciljne vrijednosti za prizemni ozon;

II kategorija kvalitete zraka – onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i ciljne vrijednosti za prizemni ozon.

BaP je jedini predstavnik PAU-a za kojeg je Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku propisana CV (1 ng m^{-3} za godišnji prosjek) te se samo za njega može provesti kategorizacija okolnog zraka na mjernoj postaji na kojoj se određuje. Ciljna vrijednost za BaP donešena je sukladno propisima Europske Unije [133] te na temelju smjernica Svjetske zdravstvene organizacije [3]. Radi utvrđivanja doprinosa BaP-a u ukupnim PAU-ima istom Uredbom propisano je mjerenje i ostalih policikličkih aromatskih ugljikovodika u PM_{10} , među kojima se nalaze barem sljedeći spojevi: BaA, BbF, BjF, BkF, IP i DahA. Za ove spojeve nisu propisane ciljne vrijednosti te se za njih ne može provesti kategorizacija kvalitete okolnog zraka.

Tablica 6. Pregled razina benzo[a]pirena u Hrvatskoj

Literatura	Lokacija	Frakcija	Razdoblje mjerenja	BaP/ ngm ⁻³
[125]	Rijeka	ULČ	1998.	1,58
[123]	Zagreb	ULČ	Proljeće 1998.	0,17
			Ljeto 1998.	0,05
			Jesen 1998.	1,98
			Zima 1998.	5,12
[127]	Zagreb	PM ₁₀	Zima	5,12
			Jesen	1,98
	Seosko područje	PM ₁₀	Ljeto	0,05
			Proljeće	0,17
[95]	Zagreb	PM ₁₀	Zima	1,37
		PM _{2,5}	Zima	3,18
[125]	Rijeka	ULČ	2002.	1,11
[80]	Zagreb	PM ₁₀	2004.	1,17
[125]	Rijeka	ULČ	2004.	0,86
[126]	Molve	PM ₁₀	Travanj 2006.	0,16
			Srpanj 2006.	0,02
[106]	Zagreb, stambeno	PM ₁₀	Ljeto 2008.	0,04
			Zima 2008.	1,15
[106]	Zagreb, prometnica	PM ₁₀	Ljeto 2008.	0,07
			Zima 2008.	2,76
[134]	Zagreb	PM ₁₀	Proljeće 2009.	0,19
			Ljeto 2009.	0,05
[134]	Zagreb	PM ₁₀	Jesen 2009.	1,20
			Zima 2009.	1,54
[135]	Sisak	PM ₁₀	Proljeće 2009.	0,86
			Ljeto 2009.	0,12

Literatura	Lokacija	Frakcija	Razdoblje mjerenja	BaP/ ngm ⁻³	
[135]	Sisak	PM ₁₀	Jesen 2009.	1,45	
			Zima 2009./2010.	3,02	
[136]	Zagreb	PM ₁₀	Zima 2010.	2,53	
			Ljeto 2010.	0,05	
	Gorski Kotar	PM ₁₀	Zima 2010.	5,47	
			Ljeto 2010.	0,06	
	Ruralno područje	PM ₁₀	Zima 2010.	0,45	
			Industrijsko područje	Ljeto 2010.	0,03
			PM ₁₀	Zima 2010.	5,45
				Ljeto 2010.	0,14
[2]	Zagreb	PM ₁₀	Zima 2011.	2,26	
		PM _{2,5}		2,22	
		PM ₁		1,47	

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Uzorkovanje policikličkih aromatskih ugljikovodika

4.1.1. Uređaji za uzorkovanje PAU-a vezanih na čestice

Uzorkovanje lebdećih čestica provedeno je uporabom više vrsta uređaja koji rade na principu prosisavanja zraka kroz filtarski papir. Uređaji koji su rabljeni za uzorkovanje lebdećih čestica su:

1. referentni uređaji Sven Leckel LVS3 (Sven Leckel Ingenierbüro, Berlin, Njemačka) u kojima su uzorci ručno mijenjani svakih 24 h,

2. sekvencijalni sakupljači Sven Leckel Sequential Sampler SEQ47/50 (Sven Leckel Ingenierbüro, Berlin, Njemačka) u kojima se filtri automatski mijenjaju svakih 24 h tijekom razdoblja od dva tjedna,

3. uređaj vlastite proizvodnje koji se sastoji od ulaznog dijela (referentne glave s istim brojem mlaznica, ali različitim promjerom tih mlaznica ovisno o sakupljanoj frakciji), crpke, mjerača protoka zraka i ventila za podešavanje protoka zraka.

Sva tri uređaja prikazana su na slikama 6, 7 i 8. Mlaznice za uzorkovanje frakcija lebdećih čestica PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 prikazane su na slici 9. Korišteni su filtri izrađeni iz kvarcnih vlakana (ϕ 47 mm) koje karakterizira visoka učinkovitost zadržavanja lebdećih čestica, dobra čvrstoća te mali otpor prolazu zraka [19,80].



Slika 6. Referentni uređaj Sven Leckel LV3 za sakupljanje frakcija lebdećih čestica PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1



Slika 7. Sekvencijalni uređaj Sven Leckel Sequential Sampler SEQ47/50 za sakupljanje frakcija lebdećih čestica PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1



Slika 8. Uređaj vlastite izrade za sakupljanje frakcija lebdećih čestica PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1



Slika 9. Mlaznice referentnih glava za sakupljanje frakcija lebdećih čestica PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁

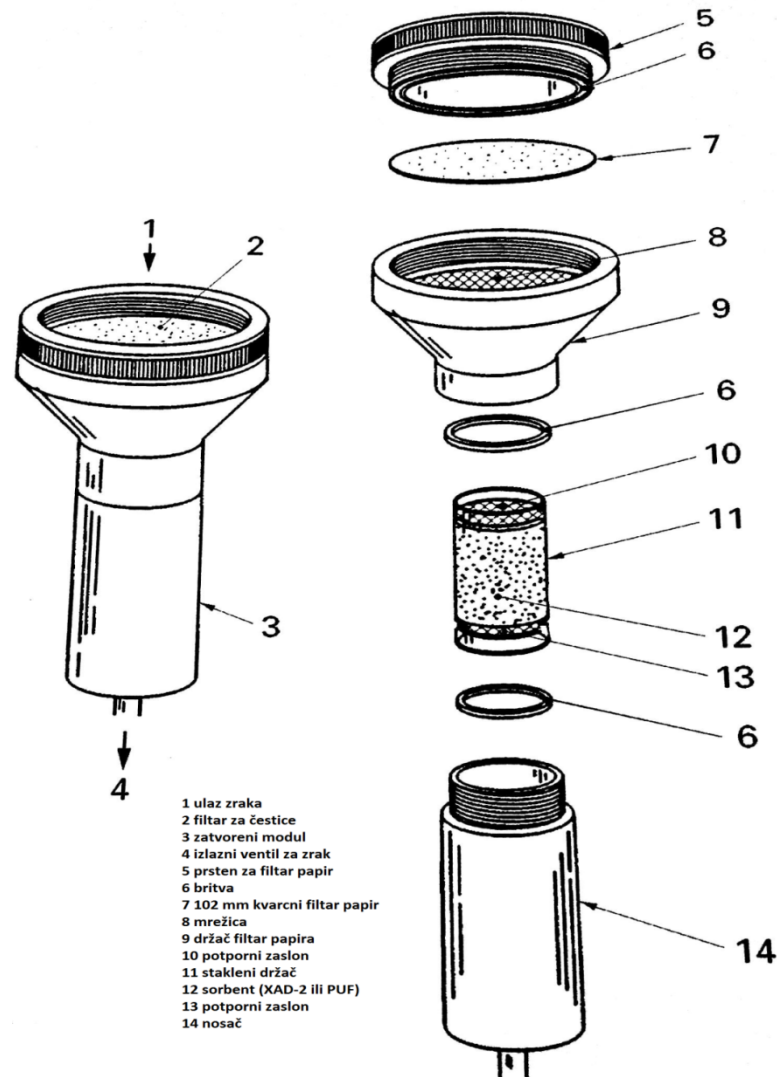
4.1.2. Uređaj za uzorkovanje plinovitih PAU

Uređaj za uzorkovanje plinovitih PAU-a vlastite izrade sastoji se od ulaznog dijela (glava koja se sastoji od prstena za filter papir ϕ 102 mm, nakon čega dolazi nosač za poliuretansku pjenu (PUF) ϕ 62 mm), crpke, mjerila protoka zraka i ventila za podešavanje protoka zraka. Glava za sakupljanje plinovitih PAU-a i lebdećih čestica prikazana je na slici 10.

Filtarski medij koji se koristio za sakupljanje plinovitih PAU-a bio je:

1. kvarcni filter papir za sakupljanje lebdećih čestica ϕ 102 mm (Whatma)
2. poliuretanska pjena 76 mm x 62 mm; gustoća 22 mg cm^{-3} (Restek)

Sakupljeni su trodnevni uzorci tijekom dva mjeseca u ljetnom periodu godine.



Slika 10. Glava za uzorkovanje plinovitih PAU-a i lebdećih čestica

4.1.3. Obrada filtra prije i nakon uzorkovanja

Filtri od kvarcnih vlakana promjera 47 mm su prije i poslije uzorkovanja kondicionirani u eksikatorima 48 h pri temperaturi 20 ± 1 °C i relativnoj vlažnosti zraka 50 ± 5 %, vagani te kondicionirani dodatnih 24 h, a potom još jednom vagani. Filtar papiri transportirani su na mjesta uzorkovanja u plastičnim Petrijevim zdjelicama kako bi se što više smanjila moguća kontaminacija. Nakon uzorkovanja uzorci su pohranjeni u aluminijske folije i čuvani u zamrzivaču na temperaturi od -20 °C sve do njihove analize. Uzorci plinovitih PAU-a sakupljani su na PUF-u koji se nakon uzorkovanja pohranio u aluminijske folije te su također čuvani u zamrzivaču na -20 °C.

4.1.4. Određivanje masene koncentracije lebdećih čestica u zraku

Masene koncentracije lebdećih čestica u zraku određene su vaganjem filtara korištenjem mikrovage MX 5 (*Mettler Toledo, Columbus, Ohio, SAD*) sa zlatnim kućištem za vaganje filtara koje uklanja utjecaj statičkog elektriciteta. Razlučivost vage iznosila je 10^{-6} g. Masa lebdećih čestica određena je iz razlike srednjih vrijednosti dviju odvaga filtara s uzorkom i srednje vrijednosti dviju odvaga filtara prije uzorkovanja. Masena koncentracija lebdećih čestica u zraku određena je dijeljenjem mase lebdećih čestica s volumenom zraka koji je prošao kroz filtar papir.

4.2. Lokacije mjernih postaja i razdoblja uzorkovanja

Na jednom mjernom mjestu (Mjerno mjesto A) sakupljani su uzorci sve tri frakcije lebdećih čestica (PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1), dok je na drugim urbanim i ruralnim lokacijama sakupljana PM_{10} frakcija lebdećih čestica. Uzorci lebdećih čestica PM_{10} sakupljani su na sljedećim lokacijama:

- **Mjerno mjesto A** (Ksaverska cesta) nalazilo se u sjevernom stambenom dijelu Zagreba. Značajke ovog mjernog mjesta su umjerena naseljenost i umjerena gustoća prometa. Uređaj za sakupljanje lebdećih čestica bio je smješten na visini od 2 m iznad tla u dvorištu Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada. Sakupljani su uzorci PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 frakcije lebdećih čestica od siječnja do prosinca 2011., 2013. i 2014. godine. Na mjernom mjestu A provedeno je i uzorkovanje plinovitih PAU-a u razdoblju od 15.07. do 18.09.2015. godine.
- **Mjerno mjesto B** (Miramarska cesta) nalazilo se južno od centra Zagreba u blizini jedne od većih prometnica. U blizini ovog mjernog mjesta nalazi se parkiralište te ulaz u podzemnu garažu. Područje je gusto naseljeno s gustim prometom i čestim prometnim zastojećima u ranim jutarnjim i popodnevnim satima kada ljudi odlaze na posao i vraćaju se s posla. Sakupljani su uzorci PM_{10} frakcije lebdećih čestica od siječnja do prosinca 2014. godine.
- **Mjerno mjesto C** (Siget) smješteno je u južnom dijelu Zagreba na zgradi Doma zdravlja na visini od 4 m. Obilježja područja su gusta naseljenost i gust promet. Sakupljani su uzorci PM_{10} frakcije lebdećih čestica od siječnja do prosinca 2014. godine.
- **Mjerno mjesto D** (Sisak) nalazi se u blizini Rafinerije nafte Sisak. Područje predstavlja urbano – industrijsku cjelinu u kojoj se prati kvaliteta zraka i utjecaj

Rafinerije na okoliš. Sakupljani su uzorci PM₁₀ frakcije lebdećih čestica od siječnja do prosinca 2014. godine.

- **Mjerno mjesto F** (Delnice) planinsko je mjesto s malo razvijenom industrijom u Gorskom kotaru. Sveobuhvatno područje grada nalazi se na visoravni prosječne visine od 700 do 900 m, koju okružuju brda i iznad 1500 m nadmorske visine. Prema zadnjem popisu stanovništva iz 2011. godine grad je imao 5952 stanovnika. Sakupljani su uzorci PM₁₀ frakcije lebdećih čestica u periodu od 15. siječnja do 16. ožujka 2010. godine te od 24. lipnja do 22. kolovoza 2010. godine.
- **Mjerno mjesto G** (Koprivnički Ivanec) ruralno je mjesto smješteno u sjevernom dijelu Hrvatske na 140 m nadmorske visine. Prema zadnjem popisu stanovništva (2011.) ima 2121 stanovnika. Sakupljani su uzorci PM₁₀ frakcije lebdećih čestica u periodu od 17. ožujka do 20. travnja 2010. godine te od 28. srpnja do 26. kolovoza 2010. godine.
- **Mjerno mjesto H** (Cerna) ruralno je područje smješteno u istočnom djelu Hrvatske na nadmorskoj visini od 81 m, a prema zadnjem popisu stanovnika iz 2011. ima 4595 stanovnika. Sakupljani su uzorci PM₁₀ frakcije lebdećih u razdoblju od 25. lipnja do 25. srpnja 2010. godine, kao i u razdoblju od 7. siječnja do 7. veljače 2011. godine.

Mjerna mjesta A i C ujedno su i postaje za praćenje kvalitete zraka Grada Zagreba (<http://iszz.azo.hr/iskzl/index.html>). Na tim mjernim postajama Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada provodi mjerenja onečišćujućih tvari u zraku temeljem ugovora s Gradom Zagrebom, a rezultati mjerenja javno su dostupni na <http://iszz.azo.hr/iskzl/index.html>.

Mjerna mjesta B i D ujedno su i postaje Zagreb-1 i Sisak-1 državne mreže za praćenje kvalitete zraka. Na tim mjernim postajama Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada provodi mjerenja lebdećih čestica i njihovog sastava temeljem ugovora s Ministarstvom zaštite okoliša i energetike i Državnim hidrometeorološkim zavodom, a rezultati mjerenja javno su dostupni na <http://iszz.azo.hr/iskzl/index.html>.

Mjerna mjesta u Hrvatskoj prikazana su na slici 11, dok su mjesta unutar grada Zagreba prikazana na slici 12.



Slika 11. Lokacije mjernih mjesta u Hrvatskoj



Slika 12. Lokacije mjernih mjesta u gradu Zagrebu

4.3. Priprava uzoraka za analizu

Popis potrebnih kemikalija, pribora i opreme koje su se koristile pri pripremi i analizi uzoraka uključivao je:

- cikloheksan, za tekućinsku kromatografiju, (Merck),
- toluen, za analizu, (Merck),
- acetonitril, za tekućinsku kromatografiju, (Merck),
- voda, za tekućinsku kromatografiju, (Merck),
- n – heksan za tekućinsku kromatografiju, (Merck),
- dietil eter, za analizu, (Kemika),
- dušik čistoće 5.0, (UTP),

- staklene epruvete s čepom, 15 mL, (RU-VE),
- staklene epruvete za centrifugu, 10 mL, (RU-VE),
- Soxhlet aparatura, 500 mL, (RU-VE),
- tikvica s okruglim dnom, 1000 mL, (RU-VE),
- hladilo za soxhlet, (RU-VE),
- staklene vijale s čepom za HPLC, 2 mL, (Bruker),
- ultrazvučna kupelj, (Elma),
- uparivač u struji dušika, (Organomation),
- rotaevaporator, (Buchi, Švicarska),
- centrifuga, Rotofix 32A, (Hettich),
- tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti s fluorescentnim detektorom (HPLC/FLD), (Varian ProStar).
- certificirani referentni materijal, NIST 1649b (urban dust), (National Institute of Standards & Technology),
- otopina standarda policikličkih aromatskih ugljikovodika EPA 610 PAH Mix, (Supelco),

4.3.1. Priprava uzoraka lebdećih čestica za analizu PAU-a

S obzirom da se policiklički aromatski ugljikovodici određuju tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti, uzorci prije analize moraju biti u tekućem stanju. Stoga je potrebno filter papir s lebdećim česticama u kojima se određuju policiklički aromatski ugljikovodici ekstrahirati. Ekstrakcija PAU-a provedena je u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 1 sata pri sobnoj temperaturi.

Ekstrakcija PAU-a provedena je smjesom otapala koja je sadržavala 3 mL cikloheksana i 7 mL toluena. Ako su očekivane više koncentracije PAU-a u uzorku, tada se pomoću bušača promjera 16 mm uzeo alikvot uzorka. Za očekivano niske koncentracije PAU-a u uzorku za analizu se uzimao cijeli ili pola filter papira. Veličina alikvota uzoraka uzetih za analizu ovisila je o mjernoj postaji, o volumenu uzorkovanja te o eventualnoj procjeni očekivane koncentracije (npr. ako je sakupljač smješten u blizini tvornica ili nekih drugih onečišćivača očekuju se više koncentracije PAU-a). Koncentracija PAU-a u uzorku približno je procijenjena i na temelju zacrtnjenja filter papira.

Epruvete s uzorkom potom su složene na stalak i stavljene u ultrazvučnu kupelj te ekstrahirane oko 1 sat. Nakon ekstrakcije epruvete su izvana obrisane celuloznom papirom te

je otopina iz epruvete zatim kvantitativno prenesena u kivetu za centrifugiranje. Radi što boljeg kvantitativnog prijenosa uzorka epruvete su ispirane s manjim volumenom cikloheksana. Uzorak je potom centrifugiran 10 minuta pri 3000 o min^{-1} , kako bi se odvojio netopivi dio uzorka. Nakon centrifugiranja uzorci su dekantirani u novi set kiveta za centrifugu i stavljeni u uparivač na uparavanje do suha u struji dušika. Tlak pri uparavanju ne smije biti veći od 533 Pa, kako ne bi došlo do prskanja i gubitka uzorka. Tako upareni uzorci otopljeni su u acetonitrilu. Alikvot filtra od 16 mm otopljen je u $1000 \mu\text{L}$ acetonitrila, dok je alikvot od pola filtra otopljen u 300 ili $500 \mu\text{L}$ acetonitrila. Otopljeni uzorci potom su preneseni u staklene viala s čepom te analizirani tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti s fluorescentnim detektorom promjenjivih valnih duljina ekscitacije i emisije.

4.3.2. Priprava uzoraka plinovitih PAU-a za analizu

S obzirom da su plinoviti PAU sakupljeni na poliuretansku pjenu bilo ih je potrebno ekstrahirati u organskom otapalu da bi se preveli u tekuće stanje pogodno za analizu na HPLC/FLD-u. U tikvicu od 1000 mL stavljeno je 776 mL n - heksana i 35 mL dietil etera te kuglice za vrenje. U Soxhletovu aparaturu stavljena je poliuretanska spužvica te je složena aparatura prikazana na slici 13.



Slika 13. Soxhletova aparatura za ekstrakciju plinovitih PAU-a

Mješavina otapala zagrijavana je do vrenja pomoću grijala pri čemu je temperatura grijanja postavljena kako bi se postigla 4 ciklusa okretaja tijekom jednog sata ekstrakcije. Ekstrakcija

je provedena 12 h. Nakon ekstrakcije otapalo je upareno do malog volumena na rotaevaporatoru. Način spajanja rotaevaporatora prikazan je na slici 14.



Slika 14. Rotaevaporator za uparavanje velikih volumena otapala

Nakon uparavanja do malog volumena nastavljeno je uparavanje u struji dušika do zadnje kapi te je potom uzorak otopljen u 200 mL acetonitrila.

4.4. Analiza PAU-a

Analiza PAU-a provedena je pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti s fluorescentnim detektorom promjenjivih valnih duljina ekscitacije i emisije. Prije samog početka mjerenja bilo je potrebno odrediti parametre validacije. Postupak određivanja validacijskih parametara opisan je u poglavlju 4.5. Određivani su sljedeći PAU-i: fluoranten, piren, benzo[a]antracen, krizen, benzo[e]piren, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, dibenzo[ah]antracen, indeno[1,2,3-cd]piren i benzo[ghi]perilen.

Kromatografski uvjeti rada za određivanje masenih koncentracija PAU-a u lebdećim česticama bili su sljedeći:

- pokretna faza: od 0-te do 20-te minute 60 % acetonitril : 40 % voda, a od 20-te do 35-te minute 100 % acetonitril;
- protok pokretne faze: 0,55 mL min⁻¹;
- volumen injektiranja: 20,0 µL;
- radna temperatura: 23,0 °C;
- radni tlak: ~ 80 bara;
- detekcija: fluorescencija (valne duljine ekscitacije i emisije prikazane su u tablici 7)

Tablica 7. Valne duljine ekscitacije i emisije fluorescentnog detektora pri određivanju masenih koncentracija PAU-a tehnikom HPLC

Analit	Ekscitacija	Emisija
	λ / nm	λ / nm
Flu	238	398
Pir	238	398
BaA	264	380
BeP	268	398
BbF	268	398
BkF	268	398
BaP	268	398
DahA	268	398
BghiP	268	398
IP	300	500

4.5. Ispitivanje validacijskih parametara metode za određivanje PAU u lebdećim česticama

Određivanje selektivnosti metode

Selektivnost metode ispitana je višestrukim uzastopnim injektiranjem otopine radnog standarda koncentracije 0,01 ng µL⁻¹, pri čemu je izračunata srednja vrijednost faktora rezolucije i relativno standardno odstupanje. Faktor rezolucije računat je prema izrazu 3:

$$R_s = 2 \frac{t_1 - t_2}{w_1 + w_2} \quad 3$$

R_s – faktor rezolucije

t_1 – retencijsko vrijeme prvog pika / min

t_2 – retencijsko vrijeme drugog pika / min

w_1 – širina prvog pika / min

w_2 – širina drugog pika / min

Odabir optimalnog otapala za ekstrakciju PAU-a

Radi odabira pogodnog otapala za ekstrakciju ispitana su sljedeća otapala, odnosno smjese otapala: cikloheksan, toluen te smjesa cikloheksana i toluena u međusobnom omjeru 3:7, 7:3 i 1:1. Na čiste filter papire nakapano je 300 μL standarda koncentracije 0,02 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ te su filtri potom ekstrahirani u različitim otapalima. S uzorcima se dalje postupalo prema uobičajenom slijedu pripreme uzoraka za analizu opisanom u poglavlju 4.3. Odabir otapala proveden je na temelju najbolje djelotvornosti. Djelotvornost je izražena kao analitički povrat i izračunata je prema formuli 4:

$$R = (x / x_{\text{ov}}) \cdot 100 \quad 4$$

R – djelotvornost / %

x – izmjerena koncentracija pojedinog PAU / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

x_{ov} – očekivana koncentracija pojedinog PAU / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

Određivanje djelotvornosti uparavanja uzoraka PAU-a

Ispitivanja djelotvornosti uparavanja uzoraka za određivanje PAU-a manje molekulske mase (koji su manje stabilni i lako hlapljivi) provodila su se tako da se slijepoj probi nakon ekstrakcije, a prije uparavanja u struji dušika dodalo 300 μL standarda koncentracije 0,02 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$. Uzorak je uparen u struji dušika do suha te je zatim ponovno otopljen u acetonitrilu i analiziran postupkom opisanim u poglavlju 4.4.

Određivanje djelotvornosti metode određivanja PAU-a u lebdećim česticama

Djelotvornost cijelog postupka određivanja PAU-a u lebdećim česticama ispitana je analizom 8 odvaga certificiranog referentnog materijala (CRM) NIST 1649b). CRM pripremljen je na isti način kao i uzorci (postupak je opisan u poglavlju 4.3.1.). Djelotvornost metode određena je za Flu, Pir, BaA, Kri, BeP, BbF, BkF, BaP, BghiP i IP. Za DahA djelotvornost metode nije određena, jer se DahA u certificiranom referentnom materijalu nalazi u vrijednosti oko granice detekcije metode, a u manjoj vrijednosti od granice kvantifikacije. Djelotvornost metode računa se prema izrazu 5:

$$R_M = \frac{X_a}{X_{CRM}} \cdot 100 \quad 5$$

R_M – djelotvornost metode / %

X_a – izmjerena vrijednost mase pojedinog PAU-a u CRM-u / mg kg⁻¹

X_{CRM} – certificirana vrijednost mase pojedinog PAU-a u CRM-u / mg kg⁻¹

Određivanje ponovljivosti analize

Analiza se smatra ponovljivom ako osigurava bliskost rezultata ponovljenih uzastopnih mjerenja. Ponovljivost kromatografskog određivanja iskazana je rasipanjem rezultata oko certificirane vrijednosti referentnog materijala u obliku relativnog standardnog odstupanja. Ponovljivost analize ispitana je višestrukim injektiranjem iste otopine radnog standarda koncentracije 0,01 ng μL⁻¹, određivano je retencijsko vrijeme i koncentracija standarda pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti s fluorescentnim detektorom promjenjivih valnih duljina ekscitacije i emisije. Ponovljivost metode određena je iz relativnog standardnog odstupanja 8 odvaga CRM-a pripremljenih na način opisan u 4.5.

Utjecaj interferencija na retencijsko vrijeme PAU-a ispitana je višestrukim injektiranjem otopine radnog standarda koncentracije 0,01 ng μL⁻¹. Pri svakom injektiranju zabilježeno je retencijsko vrijeme pri kojem se eluira određeni analit.

Linearnost kalibracijskih krivulja

Linearnost kalibracijskih krivulja ispitana je pripremom radnih standarda u rasponu od 0,005 ng μL⁻¹ do 0,08 ng μL⁻¹ za Pir, BaA, Kri, BeP, BkF, BaP, IP te u rasponu od 0,01 ng μL⁻¹ do 0,16 ng μL⁻¹ za Flu, BbF, DahA, BghiP, na 5 kalibracijskih razina. Kalibracijski standardi pripremljeni su iz *STOCK* otopine pipetiranjem u odmjerne tikvice od 10 mL koje su potom

nadopunjene s acetonitrilom do oznake. *STOCK* otopina pripravljena je iz trenutno dostupnog primarnog standarda Supelco EPA 610 PAH mix na sljedeći način:

- Otpipetirano je 100 μ L primarnog standarda Supelco EPA 610 PAH mix u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopunjeno do oznake acetonitrilom.

Iz tako pripravljene *STOCK* otopine dalje su priređene kalibracijske otopine 1-5 na način kako je prikazano u tablici 8.

Tablica 8. Priprava radnih standarda za izradu kalibracijskih krivulja

Radni standardi br.	Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	BeP	DahA	IP	BghiP
$\gamma / \mu\text{g mL}^{-1}$	0,010	0,005	0,005	0,010	0,010	0,005	0,005	0,005	0,010	0,005	0,010
1 V_s / mL	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
V_A / mL	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
$\gamma / \mu\text{g mL}^{-1}$	0,020	0,010	0,010	0,020	0,020	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,020
2 V_s / mL	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
V_A / mL	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
$\gamma / \mu\text{g mL}^{-1}$	0,040	0,020	0,020	0,040	0,040	0,020	0,020	0,020	0,040	0,020	0,040
3 V_s / mL	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
V_A / mL	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
$\gamma / \mu\text{g mL}^{-1}$	0,100	0,050	0,050	0,100	0,100	0,050	0,050	0,050	0,100	0,050	0,100
4 V_s / mL	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
V_A / mL	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
$\gamma / \mu\text{g mL}^{-1}$	0,160	0,080	0,080	0,160	0,160	0,080	0,080	0,080	0,160	0,080	0,160
5 V_s / mL	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
V_A / mL	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

γ - masena koncentracija pojedinog PAU-a u kalibracijskim otopinama / $\mu\text{g mL}^{-1}$

V_s – volumen *STOCK* otopine / mL

V_A – volumen acetonitrila / mL

Granica detekcije i granica kvantifikacije metode

Granica detekcije (GD) je najmanja koncentracija analita koja se može detektirati. Granica kvantifikacije (GK) je najmanja koncentracija analita koja se može kvantitativno odrediti s prihvatljivom pouzdanošću i točnošću. Granice detekcije i kvantifikacije određene su pomoću koncentracije najnižeg standarda u kalibracijskoj krivulji i omjera šuma i signala prema izrazu 6 i 7:

$$GD = \frac{(3 \cdot \gamma \cdot N)}{S} \quad 6$$

$$GK = \frac{(10 \cdot \gamma \cdot N)}{S} \quad 7$$

γ – koncentracija standarda / ng μL^{-1}

N – nivo šuma / μV

S – visina pika / μV

Kod izračunavanja granice detekcije i granice kvantifikacije izražene u ng m^{-3} uzet je volumen od 1 mL te je ta vrijednost podijeljena s volumenom prosisanog zraka tijekom 24 sata (55 m^3).

Jednolikost i stabilnost uzorka

Jednolikost uzorka ispitivana je analizom jednakih alikvota istog uzorka lebdećih čestica ($1/4$). Stabilnost uzorka ispitana je analizama istih alikvota odmah nakon uzorkovanja te nakon 30 i 60 dana.

4.6. Određivanje validacijskih parametara metode određivanja plinovitih PAU-a

Za metodu određivanja plinovitih PAU-a također je provedeno ispitivanje djelotvornosti primijenjene metode.

Selektivnost, ponovljivost, utjecaj interferencija, linearnost, granica detekcije i granica kvantifikacije određene su na isti način kao što je opisano u poglavlju 4.5.

Određivanje djelotvornosti metode određivanja plinovitih PAU-a

Djelotvornost postupka određivanja plinovitih PAU-a ispitana je pomoću radnog standarda BaP-a koncentracije 0,08 ng μL^{-1} . Standard je nakapan u smjesu otapala n – heksan i dietil etera te je provođena ekstrakcija u Soxhletovoj aparaturi tijekom 12 sati. Uzorak je uparen na

rotaevaporatoru do malog volumena te zatim u struji dušika do zadnje kapi i otopljen u acetonitrilu te je na kraju analiziran HPLC/FLD tehnikom.

4.7. Statistička obrada podataka

Pomoću programa *Statistica*, (StatSoft, Inc., ver. 12) izračunati su osnovni statistički parametri (aritmetička sredina, medijan, standardno odstupanje, minimalna i maksimalna vrijednost). Regresijska analiza koristila se za ispitivanje odnosa PAU-a između frakcija lebdećih čestica različitih veličina. Sezonske razlike u razinama PAU-a, za varijable koje slijede normalnu raspodjelu, ispitane su pomoću dvosmjerne ANOVE i *post-hoc Tukey testa* HSD (engl. *honest significant difference*), dok se za varijable koje nisu slijedile normalnu raspodjelu upotrebljavao *Kruskal-Wallis ANOVA* i *post-hoc prema Siegelu i Castellanu*. Prostorne razlike između mjernih mjesta ispitane su rojnom (Cluster) analizom. Dominantni izvori onečišćenja određivani su faktorskom analizom te izračunom dijagnostičkih omjera pojedinih PAU: IP/(IP+BghiP); BaP/BghiP; Flu/(Flu+Pir); BaA/(BaA+Kri); IP/BghiP; BaP/(BaP+Kri). Karcinogena aktivnost policikličkih aromatskih ugljikovodika određena je pomoću ekvivalenta BaP-a (BaP_{eq}). Ekvivalent BaP-a izračunat je množenjem izmjerene koncentracije pojedinog PAU-a u vanjskom zraku i toksičnog ekvivalentnog faktora na način opisan u poglavlju 3.4.

Za ispitivanje utjecaja meteoroloških parametara te drugih plinovitih onečišćenja na koncentraciju PAU-a u zraku rabljena je linearna te višestruka linearna regresijska (MLR) analiza. Svaki pojedinačni PAU uzet je kao zavisna varijabla, dok su koncentracije NO₂, O₃, SO₂, CO i PM₁₀ te temperatura, tlak, vlaga i oborine uzeti kao nezavisne varijable. Statističkim programom izračunati su regresijski koeficijenti (b) i standardni regresijski koeficijenti (β) te odgovarajuće standardne pogreške, stupanj značajnosti i koeficijent determinacije.

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Određivanje validacijskih parametara metode određivanja PAU u lebdećim česticama

5.1.1. Određivanje selektivnosti metode

Selektivnost metode određivanja PAU ispitana je prema postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu rada. Rezultati su prikazani u tablici 9.

Tablica 9. Selektivnost metode određivanja PAU ispitana pomoću radnog standarda koncentracije 0,01 ng μL^{-1} .

N	Rs									
	BaP	BeP	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	DahA	BghiP	IP
1	3,3	6,6	2,8	8,5	2,4	1,2	3,7	5,2	3,9	2,6
2	3,4	6,7	2,8	8,4	2,4	1,2	3,6	5,2	3,6	2,7
3	3,4	6,4	2,6	8,6	2,3	1,2	3,6	5,2	3,5	2,4
4	3,3	6,6	2,5	8,5	2,4	1,2	3,6	5,2	3,6	2,5
5	3,3	6,5	2,8	8,4	2,4	1,2	3,7	5,1	3,6	2,7
\bar{y}	3,3	6,6	2,7	8,5	2,4	1,2	3,6	5,2	3,6	2,6
STD	0,05	0,11	0,14	0,08	0,04	0,05	0,05	0,04	0,15	0,13
RSD / %	1,6	1,7	5,2	1,0	1,9	4,7	1,5	0,9	4,2	5,1

N – broj mjerenja

RSD – relativno standardno odstupanje / %

\bar{y} - srednja vrijednost mjerenja

R_s – faktor rezolucije

STD – standardno odstupanje mjerenja

Rezultati prikazani u tablici 9 pokazuju da primijenom HPLC tehnike dolazi do jasnog odvajanja kromatografskih pikova s faktorom rezolucije >1,2 za sve PAU.

5.1.2. Odabir optimalnog otapala za ekstrakciju PAU-a

Za ekstrakciju PAU-a korišteni su toluen, cikloheksan, te njihove smjese u različitim omjerima (7:3; 3:7 i 1:1). Izbor najpogodnijeg otapala proveden je na temelju najbolje djelotvornosti izražene kao analitički povrat prema jednadžbi 4 iz poglavlja 4.5 te na temelju najbolje ponovljivosti. U tablicama 10 - 14 prikazani su rezultati dobiveni primjenom različitih otapala za ekstrakciju.

Kod ekstrakcije toluenom te smjesom otapala cikloheksan/toluen (7:3) nije dobiven zadovoljavajući analitički povrat za sve PAU-e. Za daljnju pripravu uzoraka lebdećih čestica izabrana je smjesa otapala cikloheksan / toluen (3:7), kod koje je osim visoke djelotvornosti (npr. do 99 % za DahA) dobivena i dobra ponovljivost (0,9 – 4 %).

Tablica 10. Djelotvornost ekstrakcije PAU-a provedene pomoću cikloheksana kao otapala.

PAU	N	$\bar{\gamma}$ / ng μL^{-1}	STD / ng μL^{-1}	RSD / %	R / %
Flu	4	0,036	0,0006	1,7	87 – 91
Pir	4	0,017	0,0004	2,3	80 – 85
BaA	4	0,017	0,0003	1,7	85 – 89
Kri	4	0,017	0,0005	3,2	82 – 90
BbF	4	0,037	0,0011	2,9	86 – 94
BkF	4	0,018	0,0007	4	84 – 95
BaP	4	0,018	0,0004	2,1	88 – 93
DahA	4	0,036	0,0010	2,7	85 – 93
BghiP	4	0,036	0,0004	1,1	89 – 92
IP	4	0,017	0,0003	1,9	81 – 86

N – broj uzoraka

$\bar{\gamma}$ – masena koncentracija / ng μL^{-1}

STD – standardno odstupanje / ng μL^{-1}

RSD – relativno standardno odstupanje / %

R – djelotvornost / %

Tablica 11. Djelotvornost ekstrakcije PAU-a provedene pomoću smjese otapala cikloheksan / toluen 1:1.

PAU	N	$\bar{\gamma}$ / ng μL^{-1}	STD / ng μL^{-1}	RSD / %	R / %
Flu	4	0,036	0,0020	5,5	80 – 94
Pir	4	0,017	0,0012	6,8	78 – 95
BaA	4	0,018	0,0006	3,2	87 – 95
Kri	4	0,018	0,0007	3,7	85 – 95
BbF	4	0,037	0,0004	1,1	91 – 94
BkF	4	0,019	0,0003	1,6	92 – 96
BaP	4	0,019	0,0003	1,5	94 – 98
DahA	4	0,038	0,0005	1,3	92 – 96
BghiP	4	0,037	0,0004	0,9	92 – 95
IP	4	0,019	0,0005	2,7	91 – 99

N – broj uzoraka

$\bar{\gamma}$ – masena koncentracija / ng μL^{-1}

STD – standardno odstupanje / ng μL^{-1}

RSD – relativno standardno odstupanje / %

R – djelotvornost / %

Tablica 12. Djelotvornost ekstrakcije PAU-a provedene pomoću smjese otapala cikloheksan / toluen 7:3.

PAU	N	$\bar{\gamma} / \text{ng } \mu\text{L}^{-1}$	STD / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$	RSD / %	R / %
Flu	4	0,035	0,0013	3,7	83 – 92
Pir	4	0,015	0,0010	6,5	67 – 82
BaA	4	0,015	0,0007	4,4	70 – 79
Kri	4	0,015	0,0008	5,8	65 – 78
BbF	4	0,031	0,0008	2,6	75 – 80
BkF	4	0,016	0,0006	3,9	73 – 83
BaP	4	0,015	0,0004	2,8	74 – 81
DahA	4	0,034	0,0008	2,5	80 – 87
BghiP	4	0,033	0,0009	2,6	78 – 84
IP	4	0,019	0,0008	4,5	86 - 99

N – broj uzoraka

$\bar{\gamma}$ – masena koncentracija / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

STD – standardno odstupanje / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

RSD – relativno standardno odstupanje / %

R – djelotvornost / %

Tablica 13. Djelotvornost ekstrakcije PAU-a provedene pomoću smjese otapala cikloheksan / toluen 3:7.

PAU	N	$\bar{\gamma} / \text{ng } \mu\text{L}^{-1}$	STD / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$	RSD / %	R / %
Flu	4	0,036	0,0007	1,9	86 – 91
Pir	4	0,017	0,0007	4,0	79 – 88
BaA	4	0,017	0,0003	1,7	83 – 87
Kri	4	0,017	0,0005	3,3	80 – 88
BbF	4	0,034	0,0003	0,9	84 – 87
BkF	4	0,017	0,0006	3,4	82 – 89
BaP	4	0,018	0,0004	2,1	89 – 95
DahA	4	0,038	0,0009	2,5	82 – 99
BghiP	4	0,038	0,0004	1,0	94 – 97
IP	4	0,018	0,0007	3,6	86 – 95

N – broj uzoraka

$\bar{\gamma}$ – masena koncentracija / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

STD – standardno odstupanje / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

RSD – relativno standardno odstupanje / %

R – djelotvornost / %

Tablica 14. Djelotvornost ekstrakcije PAU-a provedene pomoću otapala toluena.

PAU	N	\bar{y} / ng μL^{-1}	STD / ng μL^{-1}	RSD / %	R / %
Flu	4	0,031	0,0027	8,8	63 – 83
Pir	4	0,015	0,0015	9,7	61 – 82
BaA	4	0,017	0,0002	1,4	85 – 88
Kri	4	0,018	0,0005	2,8	87 – 94
BbF	4	0,037	0,0002	0,6	92 – 94
BkF	4	0,019	0,0003	1,6	91 – 96
BaP	4	0,018	0,0004	2,3	87 – 94
DahA	4	0,037	0,0004	1,1	90 – 93
BghiP	4	0,038	0,0007	1,7	92 – 97
IP	4	0,018	0,0006	3,3	86 – 95

N – broj uzoraka

\bar{y} – masena koncentracija / ng μL^{-1}

STD – standardno odstupanje / ng μL^{-1}

RSD – relativno standardno odstupanje / %

R – djelotvornost / %

5.1.3. Određivanje djelotvornosti uparavanja uzoraka PAU-a

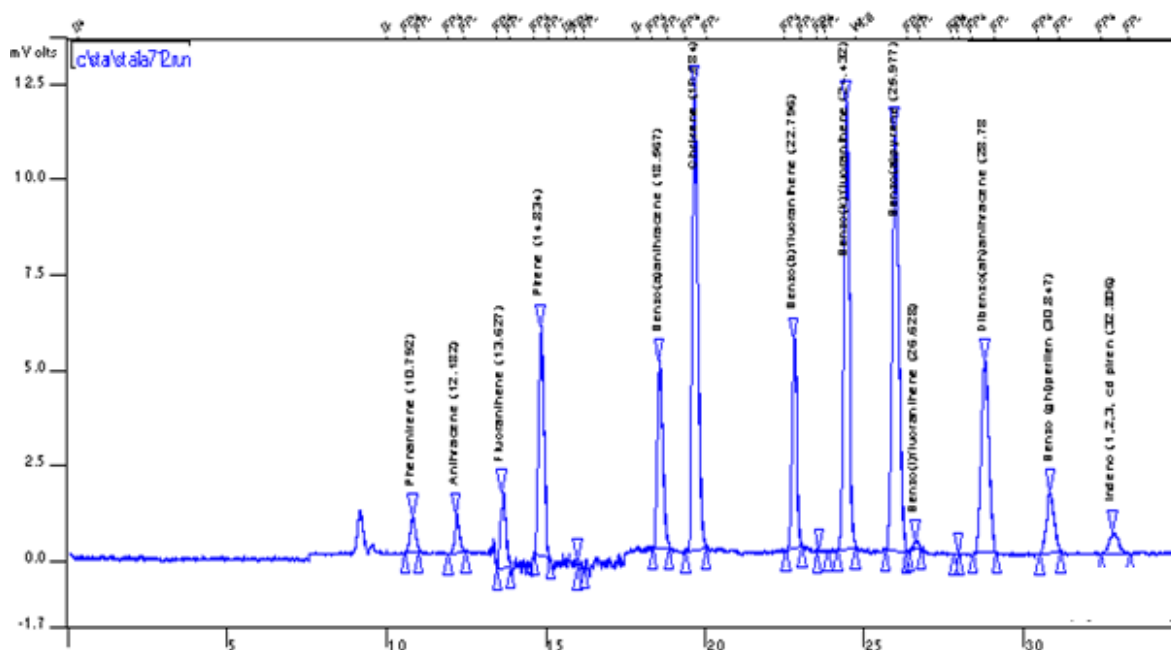
U cilju određivanja djelotvornosti postupka uparavanja uzoraka PAU-a, nakon ekstrakcije u ultrazvučnoj kupelji, a prije uparavanja u struji dušika, u slijepu probu nakapana je određena količina standarda koncentracije 0,02 ng μL^{-1} . Rezultati su prikazani u tablici 15. Rezultati pokazuju da takav postupak uparavanja nije prihvatljiv za određivanje lako hlapljivih PAU-a, jer dolazi do njihovog gubitka pri uparivanju uzoraka do suha. Na slikama 15 i 16 prikazani su kromatogrami jednog tako priređenog uzorka prije i poslije uparavanja.

Tablica 15. Ispitivanje djelotvornosti uparavanja uzoraka PAU-a.

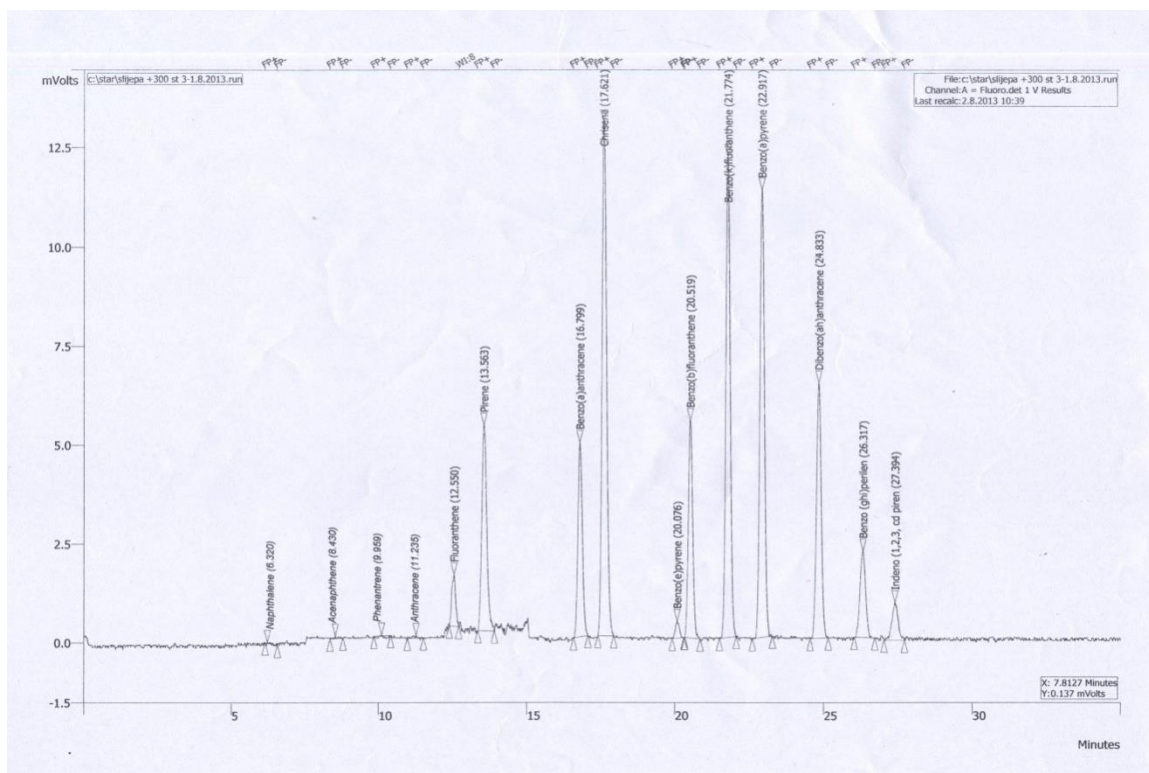
PAU	Dobivena vrijednost / ng μL^{-1}	Očekivana vrijednost / ng μL^{-1}	R / %
Naf	ND	0,2	0
Acenafte	ND	0,2	0
Fen	ND	0,02	0
Ant	ND	0,02	0
Flu	0,0341	0,04	85,3
Pir	0,0165	0,02	82,5
BaA	0,0195	0,02	97,5
Kri	0,0213	0,02	106,5
BeP	0,0046	0,005	92,0
BbF	0,0418	0,04	104,5
BkF	0,0208	0,02	104,0
BaP	0,0178	0,02	89,0
DahA	0,0418	0,04	104,5
BghiP	0,0404	0,04	101,0
IP	0,0242	0,02	121,0

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

R – djelotvornost / %



Slika 15. Prikaz kromatograma prije uparavanja u struji dušika.



Slika 16. Prikaz kromatograma nakon uparavanja u struji dušika.

5.1.4. Određivanje djelatnosti metode određivanja PAU-a

Djelatnost metode određivanja PAU-a vezanih na čestice ispitana je pomoću certificiranog referentnog materijala (CRM NIST 1649b) postupkom opisanim u eksperimentalnom dijelu rada. Rezultati su prikazani u tablici 16. Djelatnost metode određivanja plinovitih PAU-a određena je nakapavanjem standarda koncentracije $0,08 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$, a rezultati su prikazani u tablici 17. Djelatnost metode određivanja PAU-a u lebdećim česticama kretala se od 72,5 % za Flu do 104,9 % za Pir te se može zaključiti da je primijenjeni postupak pripreve i analize uzoraka CRM dobar i njime se dobivaju zadovoljavajući rezultati. Djelatnost metode za određivanje plinovitih PAU-a bila je visoka i iznosila je više od 90 % za sve PAU-e.

Tablica 16. Djelotvornost metode određivanja PAU-a u lebdećim česticama ispitana pomoću certificiranog referentnog materijala NIST 1649b.

Masa odvaganog CRM / mg	Dobiven maseni udio PAU / mg kg ⁻¹										
	Flu	Pir	BaA	Kri	BeP	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP
0,00792	4,72	5,40	2,12	2,50	2,69	5,10	1,73	2,40	/	4,41	3,13
0,00798	4,87	6,03	2,06	2,57	2,89	5,53	1,93	2,56	/	3,76	2,94
0,00831	4,96	5,54	1,85	2,38	2,61	5,25	1,76	2,29	/	4,39	2,95
0,00787	4,68	5,08	1,79	2,34	2,60	5,17	1,80	2,34	/	4,51	2,71
0,00838	4,00	4,03	1,48	1,98	2,27	4,52	1,56	2,10	/	4,40	2,40
0,00808	4,00	4,75	1,93	2,24	2,40	4,53	1,81	2,54	/	4,21	2,57
0,00809	4,30	4,76	1,80	2,24	2,46	4,87	1,78	2,51	/	4,30	2,67
0,00802	4,06	4,54	1,70	2,07	2,66	4,88	1,71	2,37	/	4,74	2,61
X_a / mg kg⁻¹	4,45	5,02	1,84	2,29	2,57	4,98	1,76	2,39	/	4,34	2,75
X_{CRM} / mg kg⁻¹	6,14	4,78	2,09	3,00	2,97	5,99	1,75	2,47	/	3,94	2,96
RSD / %	9,1	12,6	11,0	8,8	7,5	7,0	6,0	6,4	/	6,5	8,7
R_M / %	72,5	104,9	88,0	76,1	86,6	83,1	100,7	96,6	/	110,2	92,82

X_a – izmjerena vrijednost mase pojedinog PAU-a u CRM-u / mg kg⁻¹

X_{CRM} – certificirana vrijednost pojedinog PAU-a u CRM-u / mg kg⁻¹

RSD – relativno standardno odstupanje / %

R_M – djelotvornost metode / %

Tablica 17. Djelotvornost metode određivanja plinovitih PAU-a, ispitana pomoću standarda koncentracije $0,08 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$.

PAU	$\gamma_a / \text{ng } \mu\text{L}^{-1}$	$\gamma_b / \text{ng } \mu\text{L}^{-1}$			R / %			$\bar{R} / \%$
		N			N			
		1	2	3	1	2	3	
Flu	0,16	0,217	0,138	0,174	135,6	86,3	108,7	110,2
Pir	0,08	0,103	0,075	0,09	128,8	93,8	112,5	111,7
BaA	0,08	0,09	0,063	0,077	112,5	78,8	96,3	95,8
Kri	0,08	0,094	0,068	0,081	117,5	85,0	101,3	101,3
BbF	0,16	0,174	0,131	0,158	108,8	81,9	98,7	96,5
BkF	0,08	0,087	0,066	0,079	108,8	82,5	98,7	96,7
BaP	0,08	0,092	0,071	0,085	115,0	88,8	106,3	103,3
DahA	0,16	0,166	0,138	0,16	103,8	86,3	100,0	96,7
BghiP	0,16	0,166	0,142	0,171	103,8	88,8	106,9	99,8
IP	0,08	0,077	0,064	0,077	96,3	80,0	96,3	90,8

N – broj uzoraka

γ_a - nakapana koncentracija standarda / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

γ_b – izmjerena koncentracija standarda / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

R – djelotvornost / %

\bar{R} - srednja vrijednost djelotvornosti / %

5.1.5. Određivanje ponovljivosti analize

Ponovljivost kromatografskog određivanja prikazana je pomoću relativnog standardnog odstupanja uzastopnih mjerenja standardne otopine, a dobiveni rezultati prikazani su u tablici 18. Relativno standardno odstupanje kod ispitivanja ponovljivosti kromatografske analize iznosilo je manje od 10 %, što je zadovoljavajuće. Ponovljivost djelotvornosti metode određena pomoću relativnog standardnog odstupanja uzoraka CRM-a (tablica 16) iznosila je između 6 % (BkF) i 12,6 % (Pir).

Tablica 18. Ponovljivost kromatografske analize ispitane pomoću standarda PAU-a koncentracije 0,01 ng μL^{-1} .

N	$\gamma / \text{ng } \mu\text{L}^{-1}$										
	BaP	BeP	Flu	BaA	Kri	BbF	BkF	DahA	BghiP	IP	Pir
1	0,011	0,012	0,026	0,012	0,012	0,024	0,011	0,022	0,020	0,012	0,012
2	0,011	0,012	0,027	0,012	0,012	0,024	0,012	0,022	0,024	0,010	0,012
3	0,012	0,012	0,025	0,012	0,012	0,024	0,011	0,022	0,024	0,012	0,012
4	0,011	0,011	0,025	0,012	0,012	0,024	0,012	0,022	0,022	0,010	0,012
5	0,012	0,012	0,025	0,012	0,012	0,025	0,012	0,024	0,024	0,010	0,012
$\bar{\gamma} / \text{ng } \mu\text{L}^{-1}$	0,011	0,012	0,026	0,012	0,012	0,024	0,012	0,022	0,023	0,011	0,012
STD / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$	0,0005	0,0004	0,0009	0,0000	0,0000	0,0004	0,0005	0,0009	0,0018	0,0011	0,0000
RSD / %	4,8	3,8	3,5	0,0	0,0	1,8	4,7	4,0	7,8	10,1	0,0

N – broj injektiranja

γ – masena koncentracija / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

$\bar{\gamma}$ – srednja vrijednost izmjerene masene koncentracije / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

STD – standardno odstupanje mjerenja / $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

RSD – relativno standardno odstupanje / %

Prilikom ispitivanja ponovljivosti injektiranjem otopine radnog standarda zabilježeno je retencijsko vrijeme za svaki PAU. Rezultati su prikazani u tablici 19. Relativno standardno odstupanje retencijskog vremena iznosilo je manje od 1 %.

Tablica 19. Retencijsko vrijeme dobiveno višestrukim injektiranjem radnog standarda koncentracije $0,01\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$.

N	R _t / min										
	BaP	BeP	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	DahA	BghiP	IP	Flu
1	25,53	22,22	15,05	18,63	19,58	22,69	24,14	27,92	29,87	31,35	13,89
2	25,62	22,36	15,23	18,77	19,74	22,82	24,24	27,97	29,9	31,32	14,10
3	25,59	22,30	15,18	18,75	19,70	22,76	24,2	27,98	29,9	31,32	14,00
4	25,64	22,35	15,18	18,74	19,70	22,81	24,24	28,03	29,99	31,44	14,05
5	25,59	22,33	15,20	18,74	19,71	22,78	24,22	27,95	29,87	31,38	14,00
\bar{x} / min	25,59	22,31	15,16	18,73	19,69	22,77	24,21	27,97	29,91	31,36	14,01
STD / min	0,042	0,056	0,067	0,055	0,062	0,052	0,042	0,041	0,049	0,050	0,078
RSD / %	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,6

N – broj injektiranja

R_t – retencijsko vrijeme / min

\bar{x} - srednja vrijednost mjerenja / min

STD – standardno odstupanje mjerenja / min

RSD – relativno standardno odstupanje / %

5.1.6. Linearnost kalibracijskih krivulja

Jednadžbe pravaca, mjerno koncentracijsko područje za kalibracijske krivulje za svaki PAU te koeficijenti korelacije dobiveni prilikom ispitivanja linearnosti prikazani su u tablici 20. Za sve PAU-e ispunjen je uvjet linearnosti kalibracijskih krivulja u promatranom koncentracijskom području uz postignute koeficijente korelacije od 0.999.

Tablica 20. Parametri jednadžbe kalibracijskog pravca, $y = a x \pm b$; koeficijenti korelacije r i koncentracijsko područje za svaki PAU.

PAU	a	b	r	Koncentracijsko područje / ng μL^{-1}
BaP	$3,258 \cdot 10^5$	$-1,159 \cdot 10^2$	0,999	0,005-0,08
Flu	$2,482 \cdot 10^4$	$+6,174 \cdot 10^1$	0,999	0,01-0,16
Pir	$1,774 \cdot 10^5$	$+1,395 \cdot 10^2$	0,999	0,005-0,08
BaA	$1,362 \cdot 10^5$	$-5,378 \cdot 10^1$	0,999	0,005-0,08
Kri	$2,010 \cdot 10^5$	$-1,169 \cdot 10^2$	0,999	0,005-0,08
BeP	$6,005 \cdot 10^4$	$-2,137 \cdot 10^1$	0,999	0,005-0,08
BbF	$7,519 \cdot 10^4$	$-9,216 \cdot 10^1$	0,999	0,01-0,16
BkF	$3,267 \cdot 10^5$	$+7,362 \cdot 10^1$	0,999	0,005-0,08
DahA	$8,075 \cdot 10^4$	$-7,386 \cdot 10^1$	0,999	0,01-0,16
BghiP	$2,249 \cdot 10^4$	$+5,838 \cdot 10^1$	0,999	0,01-0,16
IP	$2,105 \cdot 10^4$	$+4,166 \cdot 10^1$	0,999	0,005-0,08

$y = a x \pm b$ – jednadžba linearne regresije

a – nagib pravca

b – odsječak na osi y

x – koncentracija / ng μL^{-1}

y – odziv detektora / mV

r - koeficijent korelacije

5.1.7. Granica detekcije i granica kvantifikacije metode

Vrijednosti granice detekcije i granice kvantifikacije za metodu određivanja PAU-a u lebdećim česticama prikazane su u tablici 21 za svaki PAU. Dobivene vrijednosti granice detekcije i granice kvantifikacije su zadovoljavajuće niske kako bi se mogle odrediti niske vrijednosti PAU-a u lebdećim česticama u zraku.

Tablica 21. Granice detekcije (GD) i granice kvantifikacije (GK) za svaki PAU određene na temelju omjera šuma i signala detektora.

PAU	GD / ng μL^{-1}	GK / ng μL^{-1}	GK / ng m^{-3} *
Flu	0,0030	0,0100	0,18
Pir	0,0005	0,0015	0,03
BaA	0,0001	0,0004	0,007
Kri	0,00004	0,0001	0,002
BbF	0,0002	0,0008	0,01
BkF	0,00006	0,0002	0,003
BaP	0,0007	0,0023	0,04
DahA	0,0002	0,0008	0,01
BghiP	0,0008	0,0028	0,05
IP	0,0011	0,0036	0,06
BeP	0,0012	0,0040	0,07

* GK izračunata je za volumen otopine 1 mL i volumen uzorkovanog zraka od 55 m³.

5.1.8. Jednolikost i stabilnost uzorka

Rezultati dobiveni ispitivanjem stabilnosti i jednolikosti uzorka prikazani su u tablicama 22 i 23. Ispitivanje masenih koncentracija PAU-a vezanih na lebdeće čestice u zraku odmah nakon uzorkovanja te nakon 30 i 60 dana ne pokazuju statističku značajnu razliku (rezultati su statistički značajni pri $p < 0,05$). Takvi filtri mogu se čuvati zamotani u folije u zamrzivaču na temperaturi - 18 °C do analize.

Ispitivanje jednolikosti uzoraka (tablica 23) pokazalo je da je analit jednoliko raspoređen po četvrtinama fitra te se stoga za analizu mogu uzimati i alikvoti filtara.

Tablica 22. Ispitivanje stabilnosti PAU-a: masene koncentracije PAU-a nakon prvog dana uzorkovanja te nakon 30 i 60 dana.

PAU	1. dan / ng m ⁻³	30. dan / ng m ⁻³	60. dan / ng m ⁻³
Flu	1,190	1,328	1,253
Pir	0,438	0,401	0,451
BaA	0,175	0,175	0,282
Kri	0,420	0,457	0,319
BeP	0,345	0,319	0,418
BbF	0,445	0,319	0,601
BkF	0,269	0,313	0,288
BaP	0,651	0,620	0,626
DahA	0,251	0,294	0,313
BghiP	1,948	1,666	1,735
IP	0,526	0,438	0,651
	1. dan / 30. dan	1. dan/ 60 dan	30. dan / 60. dan
<i>t</i>	0,895	-0,790	-1,515
<i>p</i>	0,392	0,448	0,161

Ispitivanje validacijskih parametara metode određivanja PAU-a u lebdećim česticama pokazalo je da postupak koji uključuje uzorkovanje PAU-a na kvarcne filtre, ekstrakciju ultrazvukom u smjesi otapala cikloheksan / toluen (3:7), uparavanje uzorka u struji dušika te analizu tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti uz fluorescentni detektor (prema uvjetima analize opisanim u poglavlju 4.4.) daje zadovoljavajuće rezultate s obzirom na selektivnost, djelotvornost, utjecaj interferencija, linearnost, granice detekcije i granicu kvantifikacije, jednolikost filtara i stabilnost uzoraka za svih 11 PAU-a. Metoda određivanja plinovitih PAU-a također je pokazala zadovoljavajuće rezultate prilikom ispitivanja validacijskih parametara. Stoga se obje metode mogu koristiti za pouzdano kvantitativno određivanje navedenih policikličkih ugljikovodika. Laboratorij je u 2015. i 2016. godini uspješno sudjelovao na međulaboratorijskim usporedbama (INERIS, Program 9b) čime je dodatno potvrđeno da su podaci dobiveni u ovom radu usporedivi s podacima drugih istraživanja.

Tablica 23. Jednolikost uzorka ispitana mjerenjem četiri alikvota istog uzorka.

Masena koncentracija PAU / ng μL^{-1}											
Dio filtra	Flu	Pir	BaA	Kri	BeP	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP
četvrtina	0,005	0,007	0,021	0,018	0,029	0,086	0,0328	0,057	0,007	0,295	0,102
četvrtina	0,006	0,006	0,020	0,019	0,030	0,084	0,033	0,059	0,006	0,294	0,101
četvrtina	0,006	0,006	0,021	0,017	0,031	0,088	0,033	0,060	0,007	0,298	0,102
četvrtina	0,006	0,006	0,020	0,018	0,030	0,086	0,032	0,058	0,008	0,299	0,103
\bar{y} / ng μL^{-1}	0,006	0,006	0,020	0,018	0,030	0,086	0,032	0,059	0,007	0,297	0,102
STD / ng μL^{-1}	0,0003	0,0004	0,0005	0,0012	0,0007	0,0014	0,0004	0,0011	0,0005	0,0027	0,0006
RSD / %	5,98	6,73	2,26	6,33	2,17	1,68	1,36	1,94	7,57	0,91	0,56

\bar{y} - srednja vrijednost masene koncentracije / ng μL^{-1}

STD – standardno odstupanje mjerenja / ng μL^{-1}

RSD – relativno standardno odstupanje / %

5.2. Masene koncentracije PAU-a u urbanim i ruralnim područjima

5.2.1. Koncentracije PAU-a u PM₁₀ frakciji lebdećih čestica

Masene koncentracije PAU-a u PM₁₀ frakciji lebdećih čestica mjerene su na sedam lokacija u Hrvatskoj. Srednje godišnje vrijednosti, standardno odstupanje te minimalne i maksimalne vrijednosti masenih koncentracija PAU-a mjerene na urbanim mjernim mjestima u Hrvatskoj prikazane su u tablici 24. Mjerenja su provedena od 1. siječnja do 31. prosinca 2014. godine. Određivano je ukupno 11 PAU-a u PM₁₀ frakciji lebdećih čestica (s određivanjem benzo[e]pirena započelo se tek u travnju 2013. godine). Sumarni statistički podatci masenih koncentracija PAU-a u PM₁₀ frakciji lebdećih čestica na urbanim i ruralnim lokacijama u Hrvatskoj prikazani su po sezonama u tablicama 25 - 31. Iz prikaza dobivenih rezultata po godišnjim dobima može se vidjeti da postoje različite sezonske promjene koncentracija PAU-a. Najniže vrijednosti masenih koncentracija PAU-a zabilježene su tijekom ljeta te proljeća. Povišene vrijednosti zabilježene su tijekom jeseni, a najviše vrijednosti očitane su tijekom zimskog razdoblja. Objašnjenje za povišene koncentracije PAU-a u zimskom razdoblju je grijanje kućanstava. Također, moguće je da su ljeti koncentracije PAU-a niže zbog njihove razgradnje procesima oksidacije i fotooksidacije.

Najviša srednja 24-satna masena koncentracija zabilježena je za BghiP u sva četiri godišnja doba na mjernim mjestima A, B, C i D, dok je najniža srednja 24-satna masena koncentracija zabilježena za DahA. Mjerenja PAU-a u PM₁₀ frakciji lebdećih čestica provedena su na mjerenom mjestu A i tijekom 2013. i 2011. godine. Rezultati mjerenja masenih koncentracija PAU-a za 2013. i 2011. godinu prikazani su po sezonama u tablicama 32 i 33. Srednja godišnja masena koncentracija BaP na mjernom mjestu A iznosila je 1,087 ng m⁻³ za 2011., 1,968 ng m⁻³ za 2013. te 1,009 ng m⁻³ za 2014. godinu. Najvišu srednju godišnju masenu koncentraciju imao je BghiP tijekom sve tri godine mjerenja, a najmanju DahA. Statistički su testirane razlike u masenim koncentracijama PAU-a na mjernom mjestu A tijekom godina. Postoje statistički značajne razlike između masenih koncentracija PAU-a izmjerenih tijekom 2011. i 2013. godine (osim za BkF i IP). Između koncentracija PAU-a izmjerenih tijekom 2011. i 2014. nema statistički značajnih razlika, osim za BbF, DahA, BghiP i IP. Statistički značajna razlika također postoji između masenih koncentracija izmjerenih tijekom 2013. i 2014. godine, osim za Flu, BbF, BkF i BghiP. Sumarni statistički podatci za 2011. i 2013. godinu za svaki policiklički aromatski ugljikovodik u PM₁₀ frakciji lebdećih čestica prikazani su u tablici 34.

Na mjernom mjestu B koje se nalazi u blizini frekventne prometnice te je smješteno dalje od stambenih zgrada rezultati mjerenja u 2014. godini pokazali su da masene koncentracije mjerenih PAU-a na mjernom mjestu B slijede sljedeće nizove:

proljeće: BghiP>BbF>IP>Kri>BeP>BaP>BaA>BkF>Flu>Pir>DahA

ljetno: BghiP>BbF>IP>Kri>BaP>BeP>Flu>BkF>BaA>Pir>DahA

jesen: BghiP>BbF>BaP>Kri>IP>Flu>BaA>Pir>BkF>BeP>DahA

zima: BghiP>Kri>BbF>BaA>BaP>BeP>IP>Flu>Pir>BkF>DahA

Najniža 24-satna masena koncentracija za sva četiri godišnja doba zabilježena za DahA, dok je najviša 24-satna vrijednost masene koncentracije izmjerena za BghiP tijekom sva četiri godišnja doba. Također, iz dobivenih nizova vidi se da su ostali PAU-i drugačije zastupljeni tijekom godišnjih doba, vjerojatno zbog različitih dominantnih izvora onečišćenja te zbog različite zastupljenosti pojedinih PAU-a tijekom procesa nastajanja i njihove podložnosti reakcijama oksidacije i fotooksidacije tijekom sunčanih i toplih dana u godini.

Izmjerene masene koncentracije PAU-a na mjernom mjestu C znatno su više u proljeće, jesen i zimu, od koncentracija koje su zabilježene na mjernom mjestu B. Masene koncentracije PAU-a izmjerene tijekom ljetnoga razdoblja mjerenja slične su vrijednostima koje su zabilježene na mjernom mjestu B u istom godišnjem dobu. Mjerno mjesto C okruženo je stambenim zgradama i obiteljskim kućama. Na mjernom mjestu C u 2014. godini masene koncentracije mjerenih PAU slijedile su nizove:

proljeće: BghiP>BbF>BeP>Kri>BaP>IP>BaA>Flu>BkF>Pir>DahA

ljetno: BghiP>IP>BbF>BaP>Kri>Flu>BkF>BeP>Pir>BaA>DahA

jesen: BghiP>BaP>BbF>Kri>IP>Pir>BaA>BkF>Flu>BeP>DahA

zima: BghiP>BbF>Kri>BeP>BaP>BaA>IP>BkF>Flu>Pir>DahA

Mjerno mjesto D predstavlja urbano – industrijsko područje u zoni utjecaja Rafinerije koja bitno utječe na kvalitetu zraka na tom području. Rezultati pokazuju da su masene koncentracije PAU na mjestu D slijedile sljedeće nizove:

proljeće: BghiP>BbF>BeP>Kri>IP>BaP>BaA>BkF>Flu>Pir>DahA

ljetno: BghiP>Kri>BbF>IP>BaP>Flu>BeP>BkF>Pir>BaA>DahA

jesen: BghiP>BbF>BaP>Kri>IP>Pir>BkF>Flu>BaA>BeP>DahA

zima: BghiP>Kri>BbF>BeP>BaA>BaP>IP>BkF>Flu>Pir>DahA

Najviša srednja masena koncentracija zabilježena je za BghiP, a zatim za Kri (osim u jesen i proljeće). Također, koncentracije krizena (PAU specifičan za Rafineriju) pokazivale su i povremene skokove u dnevnim vrijednostima.

Na ruralnim lokacijama u Hrvatskoj mjerenja su provođena 60 dana tijekom ljetnog i zimskog razdoblja godine na mjernoj postaji F te po 30 dana tijekom ljeta i ranog proljeća na mjernom mjestu G i 30 dana tijekom ljeta i zime na mjernoj postaji H. S obzirom da mjerenja na ovim lokacijama nije bilo moguće provesti tijekom cijele godine, uzorkovanje je ravnomjerno raspoređeno tijekom toplijeg i hladnijeg dijela godine kako bi se uočile sezonske promjene.

Izmjerene vrijednosti masenih koncentracija PAU-a u PM₁₀ frakciji u planinsko – urbanom području (mjerno mjesto F) bile su znatno više tijekom zimskog razdoblja mjerenja u odnosu na druge urbane i ruralne lokacije te su ovdje bile najizraženije sezonske promjene. Masena koncentracija najviše istraživanog PAU-a (BaP), na mjernoj postaji F iznosila je 0,063 ng m⁻³ tijekom ljeta, dok je koncentracija BaP-a tijekom zime bila višestruko viša i iznosila je 5,466 ng m⁻³. Masene koncentracije tijekom zime i ljeta bile su 13 puta više za BghiP te do čak 581 više za Flu. Velika razlika u koncentracijama tijekom zime i ljeta vjerojatno je posljedica toga što u ovom planinsko – urbanom području stanovništvo svoje domove grije na kruta goriva (drvo ili ugljen). Ljeti su već prisutni jedino prirodni izvori i izvori iz poljoprivrede koji su zanemarivi s obzirom na izgaranje krutih goriva u ložištima. Osim izgaranja drva u kućnim ložištima, mogući izvor onečišćenja je i drvna industrija koja je razvijena na tom području, pa je moguće da mjerno mjesto F ima više masene koncentracije PAU-a u odnosu na druga ruralna mjesta (G i H) upravo zbog prisutnosti drvne industrije.

Na mjernom mjestu G mjerenja su provođena 30 dana tijekom ljeta i ranog proljeća 2010. godine. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da su masene koncentracije PAU-a tijekom proljeća bile više nego u ljetnom razdoblju mjerenja. Niske vrijednosti PAU-a tijekom ljeta posljedica su njihovog gubitka (razgradnje) u procesima oksidacije i fotooksidacije. U proljeće se, također, odvijaju mnogobrojne aktivnosti u poljoprivredi, što također može objasniti više koncentracije PAU-a u zraku u tom razdoblju. Najviša masena koncentracija zabilježena je za BghiP (0,104 ng m⁻³) tijekom ljeta te za BbF (0,844 ng m⁻³) tijekom proljeća. Najniža vrijednost masene koncentracije izmjerena je za Flu (0,008 ng m⁻³) u ljeto, dok je u proljeće ta vrijednost zabilježena za Pir (0,223 ng m⁻³).

Na ruralnom području na kojem ne postoje značajniji izvori onečišćenja zraka (mjerno mjesto H) također su zabilježene veće masene koncentracije tijekom zimskog razdoblja mjerenja u odnosu na ljetno razdoblje. Tijekom ljetnog razdoblja mjerenja najviša srednja

masena koncentracija zabilježena je za BghiP (0,202 ng m⁻³), dok je najnižu vrijednost imao BaA (0,021 ng m⁻³). Za vrijeme zimskog razdoblja mjerenja najviša srednja masena koncentracija izmjerena je za BghiP (4,457 ng m⁻³), dok je najniža vrijednost zabilježena za Pir (1,353 ng m⁻³).

Tablica 24. Masene koncentracije PAU-a na urbanim lokacijama u Hrvatskoj od 1. siječnja do 31. prosinca 2014. godine.

PAU	Mjerno mjesto A					Mjerno mjesto B					Mjerno mjesto C					Mjerno mjesto D				
	N	$\gamma_{\max}/$ ng m^{-3}	$\gamma_{\min}/$ ng m^{-3}	$\gamma/$ ng m^{-3}	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/$ ng m^{-3}	$\gamma_{\min}/$ ng m^{-3}	$\gamma/$ ng m^{-3}	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/$ ng m^{-3}	$\gamma_{\min}/$ ng m^{-3}	$\gamma/$ ng m^{-3}	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/$ ng m^{-3}	$\gamma_{\min}/$ ng m^{-3}	$\gamma/$ ng m^{-3}	STD/ ng m^{-3}
Flu	365	8,957	ND	0,613	0,8505	365	13,555	ND	0,943	1,6902	365	12,170	0,003	1,058	1,6431	365	36,866	ND	0,896	2,2284
Pir	365	2,857	ND	0,340	0,7635	365	21,848	ND	0,838	1,8263	365	13,062	0,004	0,985	1,7699	365	36,239	ND	0,835	2,2116
BaA	365	7,092	ND	0,624	1,0376	365	74,634	0,001	1,303	4,5182	365	26,074	0,001	1,527	3,1277	365	27,803	ND	1,359	2,8069
Kri	365	7,823	ND	0,978	1,4516	365	32,639	ND	1,769	3,2714	365	29,226	0,006	2,235	4,0702	365	42,539	ND	2,199	3,8881
BeP	365	6,849	ND	0,596	1,0100	365	43,908	0,005	1,119	3,1152	365	80,928	0,005	1,645	5,0890	365	35,383	ND	1,542	3,4954
BbF	365	10,380	ND	1,269	1,6905	365	42,845	ND	2,005	3,9130	365	34,510	0,002	2,585	4,2088	365	33,587	ND	2,298	3,4972
BkF	365	3,337	ND	0,314	0,6906	365	11,163	ND	0,768	1,3000	365	11,178	0,020	1,087	1,7154	365	30,939	ND	0,994	2,0542
BaP	365	11,532	ND	1,009	1,4302	365	19,668	ND	1,480	2,6021	365	23,400	0,013	2,212	3,7611	365	30,934	ND	1,702	2,7112
DahA	365	2,691	ND	0,114	0,3454	365	4,231	0,002	0,239	0,4904	365	5,301	0,002	0,376	0,5673	365	5,938	ND	0,342	0,6498
BghiP	365	22,166	ND	2,875	3,7211	365	37,519	ND	3,497	5,7154	365	53,367	0,069	4,708	7,8528	365	90,604	ND	4,059	6,7411
IP	365	7,364	ND	0,918	1,1391	365	16,681	ND	1,205	1,7700	365	28,547	0,037	1,632	2,7104	365	23,713	ND	1,388	1,9447

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 25. Masene koncentracije PAU-a (ng m^{-3}) na mjernom mjestu A tijekom četiri godišnja doba 2014. godine.

PAU	Proljeće					ljetno					jesen				zima					
	N	$\gamma_{\text{max}} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\text{min}} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma / \text{ng m}^{-3}$	STD / ng m^{-3}	N	$\gamma_{\text{max}} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\text{min}} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma / \text{ng m}^{-3}$	STD / ng m^{-3}	N	$\gamma_{\text{max}} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\text{min}} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma / \text{ng m}^{-3}$	STD / ng m^{-3}	N	$\gamma_{\text{max}} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\text{min}} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma / \text{ng m}^{-3}$	STD / ng m^{-3}
Flu	91	1,052	ND	0,211	0,1976	94	0,319	ND	0,070	0,0957	89	2,651	ND	0,933	0,5845	90	5,556	0,194	1,173	0,9987
Pir	91	1,090	ND	0,180	0,1934	94	0,178	ND	0,054	0,0435	89	2,857	ND	0,808	0,5744	90	6,669	0,111	1,160	1,6739
BaA	91	1,600	0,001	0,154	0,2964	94	0,178	0,001	0,045	0,0354	89	3,399	ND	0,693	0,7888	90	5,835	0,141	1,391	1,3575
Kri	91	1,548	0,027	0,241	0,2897	94	0,327	0,017	0,091	0,0690	89	5,751	ND	1,221	1,3136	90	7,761	0,184	2,194	1,9677
BeP	91	0,557	ND	0,114	0,0993	94	0,186	ND	0,044	0,0507	89	1,288	0,059	0,450	0,3023	90	3,425	0,112	1,032	0,6606
BbF	91	2,025	0,050	0,397	0,3789	94	1,029	0,021	0,130	0,1487	89	8,866	ND	1,796	1,7701	90	8,154	0,439	2,450	1,7913
BkF	91	0,914	ND	0,144	0,1573	94	0,375	0,019	0,067	0,0640	89	3,337	ND	0,752	0,7014	90	3,550	0,144	1,079	0,8892
BaP	91	1,465	ND	0,251	0,2738	94	0,654	0,010	0,109	0,1208	89	8,164	ND	1,643	1,5985	90	8,513	0,235	2,218	2,3053
DahA	91	0,416	0,002	0,059	0,0741	94	0,282	0,001	0,021	0,0426	89	2,691	0,002	0,269	0,5110	90	2,397	0,011	0,437	0,5931
BghiP	91	4,966	ND	0,867	0,9308	94	3,864	ND	0,310	0,4957	89	22,166	ND	4,586	4,1814	90	19,119	0,801	5,729	4,8552
IP	91	1,271	ND	0,292	0,2780	94	0,930	0,014	0,126	0,1443	89	7,364	ND	1,436	1,2558	90	6,225	0,283	1,828	1,4924

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 26. Masene koncentracije PAU-a na mjernom mjestu B tijekom četiri godišnja doba 2014. godine.

PAU	Proljeće					ljetno					jesen					zima				
	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}
Flu	92	0,654	ND	0,129	0,1572	94	0,319	ND	0,071	0,0778	89	5,922	0,255	1,438	1,0473	90	10,749	ND	1,934	2,1536
Pir	92	0,744	ND	0,107	0,1334	94	0,367	ND	0,056	0,0643	89	6,198	0,271	1,278	1,1306	90	10,483	ND	1,613	2,0338
BaA	92	1,807	ND	0,164	0,2282	94	0,271	ND	0,057	0,0453	89	10,281	0,080	1,289	1,8700	90	12,056	0,043	2,586	2,6285
Kri	92	2,541	ND	0,342	0,3567	94	0,457	ND	0,117	0,0709	89	16,064	0,308	2,195	2,9343	90	13,417	0,138	3,850	3,0521
BeP	92	1,382	ND	0,259	0,2970	94	0,393	ND	0,077	0,0696	89	3,328	ND	0,866	0,6186	90	10,674	0,058	2,244	2,1196
BbF	92	2,849	ND	0,411	0,3978	94	0,505	ND	0,129	0,0827	89	18,541	0,106	2,702	3,3077	90	13,343	0,106	3,787	3,0790
BkF	92	0,925	ND	0,155	0,1425	94	0,245	ND	0,065	0,0415	89	6,900	0,149	1,140	1,3634	90	5,061	0,058	1,397	1,1033
BaP	92	1,531	ND	0,216	0,2386	94	0,457	ND	0,096	0,0943	89	17,542	0,452	2,652	3,2433	90	9,930	0,128	2,470	2,0427
DahA	92	0,175	ND	0,046	0,0455	94	0,245	ND	0,014	0,0359	89	4,231	ND	0,563	0,7783	90	1,031	ND	0,307	0,1979
BghiP	92	4,338	ND	0,643	0,6034	94	1,504	ND	0,258	0,2485	89	37,519	1,297	7,283	8,0144	90	22,890	0,377	5,113	4,0357
IP	92	1,807	ND	0,353	0,3051	94	0,686	ND	0,120	0,1101	89	16,681	0,372	2,130	2,4762	90	7,463	0,351	2,032	1,3155

N – broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 27. Masene koncentracije PAU-a na mjernom mjestu C tijekom četiri godišnja doba 2014. godine.

PAU	proljeće					ljetno					jesen					zima				
	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}
Flu	92	2,894	ND	0,331	0,4798	94	0,589	ND	0,085	0,0964	89	8,721	0,173	1,722	1,9020	90	12,170	0,484	2,172	2,0027
Pir	92	2,294	ND	0,223	0,3046	94	0,499	ND	0,061	0,0650	89	11,115	0,139	1,869	2,2597	90	13,062	0,284	1,862	2,1514
BaA	92	2,456	ND	0,393	0,5734	94	0,272	0,009	0,055	0,0579	89	14,868	0,027	1,830	3,0238	90	26,074	0,441	3,949	4,6023
Kri	92	3,783	ND	0,594	0,7625	94	0,674	0,031	0,124	0,0976	89	20,882	0,118	3,264	4,6442	90	29,226	0,802	5,132	5,3873
BeP	92	4,872	ND	0,735	1,0582	94	0,389	ND	0,077	0,0708	89	6,672	0,066	1,087	1,0605	90	80,928	0,282	4,798	9,5225
BbF	92	3,830	ND	0,814	0,9150	94	0,738	0,019	0,137	0,1248	89	22,832	0,158	3,858	4,7436	90	34,510	1,061	5,730	5,3258
BkF	92	1,797	0,020	0,315	0,3644	94	0,389	0,021	0,078	0,0575	89	10,253	0,081	1,748	2,1542	90	11,178	0,430	2,289	1,9346
BaP	92	2,822	0,022	0,558	0,6994	94	0,881	0,013	0,133	0,1296	89	23,400	0,209	4,172	5,0866	90	22,419	0,823	4,158	4,0941
DahA	92	0,873	ND	0,177	0,2484	94	0,199	ND	0,026	0,0358	89	5,301	ND	0,724	0,8459	90	3,755	ND	0,601	0,4489
BghiP	92	6,618	0,102	1,229	1,4086	94	2,221	0,069	0,375	0,3544	89	53,367	0,522	10,397	11,9734	90	29,879	1,098	7,194	6,0943
IP	92	1,961	0,069	0,538	0,4547	94	0,609	0,037	0,150	0,1204	89	28,547	0,121	3,061	4,1895	90	13,684	0,564	2,900	2,2875

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 28. Masene koncentracije PAU-a na mjernom mjestu D tijekom četiri godišnja doba 2014. godine.

PAU	proljeće					ljetno					jesen					zima				
	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}
Flu	92	1,040	ND	0,236	0,2287	90	1,038	ND	0,121	0,2034	89	10,779	0,153	1,280	1,3711	90	36,866	0,075	1,968	3,9716
Pir	92	1,145	ND	0,200	0,2191	94	0,749	ND	0,093	0,1405	89	4,954	0,126	1,310	1,0141	90	36,239	0,085	1,755	4,0796
BaA	92	3,261	0,015	0,412	0,6388	94	0,659	ND	0,075	0,0890	89	7,952	0,042	1,177	1,5180	90	27,803	0,164	3,790	4,5342
Kri	92	3,682	0,079	0,619	0,7541	94	4,693	ND	0,382	0,7286	89	12,320	0,147	2,194	2,5893	90	42,539	0,274	5,635	5,9622
BeP	92	6,312	ND	0,894	1,2667	94	0,530	ND	0,111	0,1325	89	2,424	0,097	1,003	0,6492	90	35,383	0,025	4,169	6,1296
BbF	92	6,010	0,077	0,994	1,2053	94	3,187	ND	0,235	0,3734	89	12,626	0,067	2,968	2,8926	90	33,587	0,746	5,032	5,0502
BkF	92	1,790	0,024	0,323	0,3716	94	0,802	ND	0,111	0,1154	89	4,973	0,057	1,306	1,2169	90	30,939	0,238	2,252	3,5354
BaP	92	2,260	0,039	0,416	0,4851	94	1,993	ND	0,175	0,2408	89	11,236	0,141	2,808	2,7299	90	30,934	0,176	3,450	3,6994
DahA	92	0,718	ND	0,086	0,1058	94	0,563	ND	0,040	0,0799	89	5,938	ND	0,798	1,0439	90	2,952	0,079	0,454	0,4813
BghiP	92	6,403	0,134	1,161	1,2633	94	4,532	ND	0,509	0,5836	89	28,946	0,520	7,607	6,6971	90	90,604	1,078	7,063	9,7135
IP	92	2,175	0,065	0,471	0,5042	94	2,397	ND	0,208	0,2895	89	8,390	0,190	2,130	1,7976	90	23,713	0,326	2,772	2,6446

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 29. Masene koncentracije PAU-a na mjernom mjestu F tijekom ljeta i zime 2010. godine.

PAU	ljeto					zima				
	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}
Flu	60	0,076	ND	0,013	0,0156	61	103,425	0,078	7,550	17,3345
Pir	60	0,116	ND	0,018	0,0185	61	133,734	0,022	9,380	22,5643
BaA	60	0,162	0,005	0,022	0,0228	61	35,516	0,044	5,722	7,1653
Kri	60	0,234	0,011	0,042	0,0335	61	38,860	0,078	5,720	7,4823
BbF	60	0,871	0,006	0,135	0,1390	61	22,253	0,067	3,629	4,4189
BkF	60	0,467	0,006	0,070	0,0762	61	16,278	0,078	3,185	3,2385
BaP	60	0,503	0,008	0,063	0,0766	61	35,187	0,089	5,466	6,8907
BghiP	60	1,092	0,009	0,219	0,2135	61	17,100	0,109	2,934	3,2819
IP	60	1,101	0,011	0,201	0,2108	61	25,870	0,133	4,783	5,0690

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 30. Masene koncentracije PAU-a na mjernom mjestu G tijekom proljeća i ljeta 2010. godine.

PAU	ljeto					proljeće				
	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}
Flu	30	0,017	ND	0,008	0,0050	30	0,724	0,075	0,347	0,1777
Pir	30	0,025	0,001	0,011	0,0066	30	0,628	0,028	0,223	0,1291
BaA	30	0,042	0,002	0,009	0,0085	30	0,89	0,032	0,236	0,1842
Kri	30	0,064	0,010	0,027	0,0137	30	1,297	0,068	0,410	0,2717
BbF	30	0,120	0,019	0,066	0,0291	30	2,204	0,144	0,844	0,5224
BkF	30	0,072	0,009	0,032	0,0154	30	1,476	0,075	0,533	0,3537
BaP	30	0,111	0,009	0,034	0,0205	30	1,526	0,057	0,446	0,3354
BghiP	30	0,271	0,021	0,104	0,0579	30	1,797	0,075	0,591	0,3970
IP	30	0,304	0,014	0,090	0,0576	30	2,211	0,090	0,783	0,5227

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 31. Masene koncentracije PAU-a na mjernom mjestu H tijekom ljeta i zime 2010. godine.

PAU	ljeto					zima				
	N	$\gamma_{\max} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma / \text{ng m}^{-3}$	STD / ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min} / \text{ng m}^{-3}$	$\gamma / \text{ng m}^{-3}$	STD / ng m^{-3}
Flu	30	0,170	ND	0,028	0,0426	32	7,134	0,15	1,708	1,3450
Pir	30	0,127	0,001	0,027	0,0349	32	5,511	0,083	1,353	1,1250
BaA	30	0,092	ND	0,021	0,0216	32	5,115	0,389	2,086	1,1420
Kri	30	0,399	0,018	0,070	0,0874	32	6,679	0,874	3,316	1,5980
BbF	30	0,469	0,029	0,085	0,0804	32	5,923	0,757	2,632	1,3380
BkF	30	0,292	0,019	0,053	0,0514	32	3,749	0,369	1,726	0,8720
BaP	30	0,129	0,004	0,041	0,0291	32	6,499	0,444	2,622	1,4860
BghiP	30	0,779	0,056	0,202	0,1455	32	9,45	0,909	4,457	2,2220
IP	30	0,732	0,060	0,161	0,1288	32	6,282	0,525	2,950	1,4800

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 32. Masene koncentracije PAU-a na mjernom mjestu A tijekom četiri godišnja doba 2013. god.

PAU	Proljeće					ljetno					jesen					zima				
	N	γ_{\max} / ng m ⁻³	γ_{\min} / ng m ⁻³	γ / ng m ⁻³	STD / ng m ⁻³	N	γ_{\max} / ng m ⁻³	γ_{\min} / ng m ⁻³	γ / ng m ⁻³	STD / ng m ⁻³	N	γ_{\max} / ng m ⁻³	γ_{\min} / ng m ⁻³	γ / ng m ⁻³	STD / ng m ⁻³	N	γ_{\max} / ng m ⁻³	γ_{\min} / ng m ⁻³	γ / ng m ⁻³	STD / ng m ⁻³
Flu	92	1,788	0,026	0,285	0,3737	94	0,556	ND	0,055	0,0766	89	8,926	ND	1,017	1,6079	90	5,255	0,210	1,277	1,1005
Pir	92	1,600	ND	0,249	0,3544	94	0,462	ND	0,043	0,0615	89	4,835	0,060	0,950	0,8376	90	5,602	0,266	1,289	1,2874
BaA	92	0,803	0,011	0,137	0,1915	94	0,385	ND	0,051	0,0588	89	6,734	0,007	1,421	1,6964	90	6,239	0,176	1,382	1,4257
Kri	92	1,953	0,027	0,325	0,4306	94	0,566	ND	0,065	0,0794	89	11,194	0,071	2,374	2,8297	90	11,215	0,334	2,785	2,6118
BeP	92	6,333	ND	0,159	0,6625	94	0,539	ND	0,064	0,0752	89	11,161	0,059	2,203	2,2795	90	0,587	0,056	0,220	0,1625
BbF	92	2,673	ND	0,448	0,5782	94	0,997	ND	0,123	0,1316	89	16,558	0,201	2,806	2,9600	90	8,524	0,067	2,489	2,0245
BkF	92	0,718	0,010	0,145	0,1866	94	0,401	ND	0,051	0,0590	89	6,342	0,067	1,160	1,2823	90	4,241	0,353	1,212	0,9187
BaP	92	2,066	0,034	0,448	0,5009	94	0,677	ND	0,086	0,1012	89	11,321	0,076	2,336	2,6706	90	19,115	0,268	3,980	3,8420
DahA	92	0,443	ND	0,072	0,1060	94	0,141	ND	0,014	0,0185	89	4,063	ND	0,353	0,9059	90	2,971	0,153	0,631	0,7208
BghiP	92	4,065	0,090	0,899	0,9919	94	1,093	ND	0,160	0,1798	89	21,497	0,151	4,299	4,5537	90	26,779	0,647	6,870	5,8985
IP	92	1,394	0,039	0,321	0,3126	94	0,599	0,009	0,088	0,0900	89	8,876	0,076	1,896	2,0244	90	23,546	0,531	2,681	3,2664

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 33. Masene koncentracije PAU-a na mjernom mjestu A tijekom četiri godišnja doba 2011. godine.

PAU	Proljeće					ljetno					jesen				zima					
	N	$\gamma_{\max}/$ ng m^{-3}	$\gamma_{\min}/$ ng m^{-3}	$\gamma /$ ng m^{-3}	STD / ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/$ ng m^{-3}	$\gamma_{\min}/$ ng m^{-3}	$\gamma /$ ng m^{-3}	STD / ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/$ ng m^{-3}	$\gamma_{\min}/$ ng m^{-3}	$\gamma /$ ng m^{-3}	STD / ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/$ ng m^{-3}	$\gamma_{\min}/$ ng m^{-3}	$\gamma /$ ng m^{-3}	STD / ng m^{-3}
Flu	92	0,605	ND	0,142	0,1355	94	0,233	0,005	0,056	0,0426	89	1,770	0,040	0,583	0,4738	90	5,300	0,042	1,515	1,1120
Pir	92	0,884	ND	0,11	0,1196	94	0,175	0,005	0,048	0,0342	89	1,429	0,012	0,462	0,3818	90	4,060	0,007	1,221	0,9056
BaA	92	0,932	0,003	0,151	0,1568	94	0,446	0,007	0,052	0,0594	89	4,065	0,030	0,684	0,7345	90	6,630	0,073	2,136	1,2579
Kri	92	1,034	0,023	0,214	0,1992	94	0,528	0,016	0,068	0,0777	89	6,130	0,038	1,217	1,3925	90	9,107	0,217	3,958	2,0336
BbF	92	1,228	0,005	0,276	0,2553	94	0,668	0,017	0,077	0,0847	89	3,883	ND	1,023	0,7995	90	6,616	0,277	3,075	1,4465
BkF	92	0,783	0,002	0,174	0,1711	94	0,465	0,015	0,058	0,0734	89	2,859	0,042	0,642	0,6051	90	4,487	0,227	1,883	0,9200
BaP	92	1,523	0,001	0,275	0,2930	94	0,632	0,005	0,089	0,1320	89	5,901	0,114	1,613	1,3961	90	8,913	0,306	3,747	1,9672
DahA	92	0,225	ND	0,0042	0,0476	94	0,112	ND	0,015	0,0179	89	0,477	0,016	0,126	0,1102	90	0,621	0,007	0,251	0,1318
BghiP	92	3,850	ND	0,798	0,7767	94	0,969	0,026	0,142	0,1929	89	12,993	0,215	3,103	2,7511	90	16,475	0,633	6,901	3,3986
IP	92	2,080	0,011	0,467	0,4127	94	0,818	0,006	0,112	0,1632	89	6,828	0,161	1,803	1,5108	90	8,417	0,391	3,591	1,7209

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 34. Masene koncentracije PAU-a u PM₁₀ frakciji lebdećih čestica tijekom 2011. i 2013. godine.

PAU	2011					2013				
	N	$\gamma_{\max}/$ ng m ⁻³	$\gamma_{\min}/$ ng m ⁻³	$\gamma /$ ng m ⁻³	STD / ng m ⁻³	N	$\gamma_{\max}/$ ng m ⁻³	$\gamma_{\min}/$ ng m ⁻³	$\gamma /$ ng m ⁻³	STD / ng m ⁻³
Flu	365	5,300	ND	0,511	0,7694	365	8,926	ND	0,705	1,2066
Pir	365	4,060	ND	0,408	0,6225	365	5,982	ND	0,629	0,9104
BaA	365	6,630	0,003	0,616	0,9457	365	8,453	ND	0,810	1,3823
Kri	365	9,107	0,016	1,009	1,5721	365	13,779	ND	1,477	2,3721
BeP	365	/	/	/	/	365	11,161	ND	0,607	1,4835
BbF	365	6,616	ND	0,855	1,1438	365	16,558	ND	1,465	2,1347
BkF	365	4,487	0,002	0,558	0,7533	365	6,342	ND	0,591	0,9024
BaP	365	8,913	0,001	1,087	1,5345	365	29,267	ND	1,968	3,4317
DahA	365	0,621	ND	0,076	0,1014	365	4,063	ND	0,224	0,4388
BghiP	365	16,475	ND	2,018	2,7280	365	38,783	ND	3,426	5,3923
IP	365	8,417	0,006	1,175	1,4768	365	41,570	0,009	1,353	2,9098

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

5.2.2. Koncentracije PAU-a u PM_{2,5} i PM₁ frakciji lebdećih čestica

Sezonske varijacije koncentracija PAU-a pronađene su i za sve mjerene PAU-e u PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁ frakciji lebdećih čestica na lokaciji A. Uspoređujući masene koncentracije PAU-a u PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁ frakciji lebdećih čestica vidljivo je da su najniže vrijednosti zabilježene za PAU-e u PM₁ frakciji, dok su najviše vrijednosti zabilježene za PM₁₀ frakciju, što je i bilo očekivano s obzirom da se tijekom uzorkovanja PM₁₀ frakcije uzorkuju sve lebdeće čestice koje imaju aerodinamički promjer manji od 10 μm, pa tako frakcija PM₁₀ sadrži ujedno i PM_{2,5} i PM₁, a frakcija PM_{2,5} sadrži frakciju PM₁. Prosječna masena koncentracija BaP-a, kao predstavnika PAU-a, u PM₁ frakciji lebdećih čestica iznosila je 0,566 ng m⁻³ u 2011., 0,757 ng m⁻³ u 2013. te 0,459 ng m⁻³ u 2014. godini. Masena koncentracija BaP-a u PM_{2,5} frakciji lebdećih čestica iznosila je 0,835 ng m⁻³ za 2011., 1,399 ng m⁻³ za 2013. te 0,576 ng m⁻³ za 2014. godinu mjerenja. U PM₁₀ frakciji lebdećih čestica masena koncentracija BaP-a na mjernom mjestu A iznosila je 1,087 ng m⁻³ u 2011., 1,968 ng m⁻³ u 2013. te 1,009 ng m⁻³ u 2014. godini. Statistički su testirane razlike u masenim koncentracijama PAU-a na mjernom mjestu A između promatrane tri godine. Pronađene su statistički značajne razlike između masenih koncentracija PAU-a izmjerenih tijekom 2011. i 2013. Godine, osim za BkF i IP. Za koncentracije PAU-a izmjerene tijekom 2011. i 2014. nema statistički značajne razlike, osim za BbF, DahA, BghiP i IP. Statistički značajna razlika također postoji između masenih koncentracija izmjerenih tijekom 2013. i 2014. Godine, osim za Flu, BbF, BkF i BghiP.

Srednje godišnje vrijednosti, standardno odstupanje, najviše i najniže 24-satne vrijednosti masenih koncentracija PAU-a u PM_{2,5} i PM₁ frakciji lebdećih čestica mjerene tijekom 2011., 2013. i 2014. godine prikazane su u tablicama 35 i 36. Statistički podaci dobiveni za svaki policiklički aromatski ugljikovodik na mjernom mjestu A prikazani su po godišnjim dobima u tablicama 37 i 38. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da su vrijednosti koncentracija PAU-a u PM_{2,5} i PM₁ tijekom jeseni i zime, znatno veće u odnosu na proljeće i ljeto. Najviša srednja 24-satna vrijednost za svako godišnje doba tijekom 2011. godine izmjerena je za BghiP u PM₁ te tijekom proljeća, ljeta i jeseni u PM_{2,5}, dok je tijekom zime najviša srednja 24-satna vrijednost zabilježena za krizen. Najniža srednja 24-satna vrijednost tijekom četiri godišnja razdoblja izmjerena je za DahA u obje frakcije. Mjerenja tijekom 2013. i 2014. godine dala su slične maksimume kao i u 2011. godini, osim što je u proljeće u PM₁ frakciji najviša vrijednost izmjerena za BbF. Srednje godišnje vrijednosti masenih koncentracija PAU-a u PM₁, PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica mjerene tijekom 2011., 2013. i 2014. godine prikazane su na slikama 17 - 19.

Tablica 35. Masene koncentracije PAU-a u frakciji PM_{2,5} na mjernom mjestu A za 2011., 2013. i 2014. godinu.

PAU	2011					2013					2014				
	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}	N	$\gamma_{\max}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma_{\min}/\text{ng m}^{-3}$	$\gamma/\text{ng m}^{-3}$	STD/ ng m^{-3}
Flu	365	4,147	ND	0,378	0,554	365	8,471	ND	0,637	0,969	365	5,824	ND	0,457	0,640
Pir	365	3,633	ND	0,302	0,475	365	6,085	ND	0,341	1,069	365	4,634	ND	0,427	0,583
BaA	365	6,307	ND	0,521	0,801	365	6,388	ND	0,551	0,973	365	7,983	ND	0,414	0,705
Kri	365	7,674	ND	0,802	1,159	365	11,101	ND	1,079	1,776	365	11,193	ND	0,746	1,235
BeP	/	/	/	/	/	365	8,183	ND	0,687	1,050	365	4,159	ND	0,294	0,398
BbF	365	6,026	ND	0,728	1,006	365	10,199	ND	0,593	1,562	365	10,540	ND	1,087	1,389
BkF	365	4,246	0,006	0,465	0,604	365	6,387	ND	0,362	0,867	365	2,626	ND	0,295	0,663
BaP	365	7,963	ND	0,835	1,133	365	27,233	ND	1,399	2,932	365	6,713	ND	0,576	1,339
DahA	365	0,350	ND	0,046	0,052	365	1,634	ND	0,143	0,234	365	0,697	ND	0,073	0,238
BghiP	365	11,048	ND	1,387	1,616	365	46,032	ND	2,896	5,541	365	19,615	ND	2,636	3,438
IP	365	6,864	ND	0,870	1,013	365	8,436	ND	0,543	1,595	365	8,767	ND	0,853	1,113

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzorku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 36. Masene koncentracije PAU-a u frakciji PM₁ na mjernom mjestu A za 2011., 2013. i 2014. godinu.

PAU	2011					2013					2014				
	N	$\gamma_{\max}/$ ng m ⁻³	$\gamma_{\min}/$ ng m ⁻³	$\gamma /$ ng m ⁻³	STD / ng m ⁻³	N	$\gamma_{\max}/$ ng m ⁻³	$\gamma_{\min}/$ ng m ⁻³	$\gamma /$ ng m ⁻³	STD / ng m ⁻³	N	$\gamma_{\max}/$ ng m ⁻³	$\gamma_{\min}/$ ng m ⁻³	$\gamma /$ ng m ⁻³	STD / ng m ⁻³
Flu	365	2,583	ND	0,265	0,3507	365	6,263	ND	0,539	1,0548	365	6,116	ND	0,388	0,6990
Pir	365	1,903	ND	0,209	0,3009	365	3,916	ND	0,178	1,0049	365	1,514	ND	0,190	0,6711
BaA	365	3,676	ND	0,337	0,5104	365	6,839	ND	0,499	0,9569	365	3,968	ND	0,343	0,5074
Kri	365	4,514	ND	0,515	0,7229	365	10,982	ND	0,890	1,6756	365	5,416	ND	0,637	0,9452
BeP	/	/	ND	/	/	365	5,637	ND	0,534	0,8080	365	1,785	ND	0,175	0,3416
BbF	365	3,834	ND	0,532	0,6478	365	8,801	ND	0,574	1,8145	365	7,001	ND	1,029	1,2572
BkF	365	2,467	ND	0,321	0,3984	365	4,276	ND	0,405	1,6275	365	3,508	ND	0,453	0,5873
BaP	365	4,548	ND	0,566	0,7376	365	10,335	ND	0,757	1,2569	365	3,620	ND	0,459	1,1566
DahA	365	0,243	ND	0,034	0,0362	365	1,634	ND	0,080	0,1607	365	1,677	ND	0,125	0,2004
BghiP	365	6,252	ND	0,997	1,0975	365	19,151	ND	1,455	2,5192	365	16,681	ND	1,824	2,2740
IP	365	3,930	ND	0,604	0,6642	365	10,383	ND	0,775	1,3320	365	5,784	ND	0,762	0,9371

N – ukupan broj uzoraka

ND – nije detektirana koncentracija u uzoraku

γ_{\max} – najveća 24-satna izmjerena vrijednost

γ_{\min} – najniža 24-satna izmjerena vrijednost

γ – srednja vrijednost

STD – standardno odstupanje mjerenja

Tablica 37. Masene koncentracije PAU-a u PM_{2,5} frakciji lebdećih čestica za četiri godišnja doba izmjerene za 2011., 2013. i 2014. godinu.

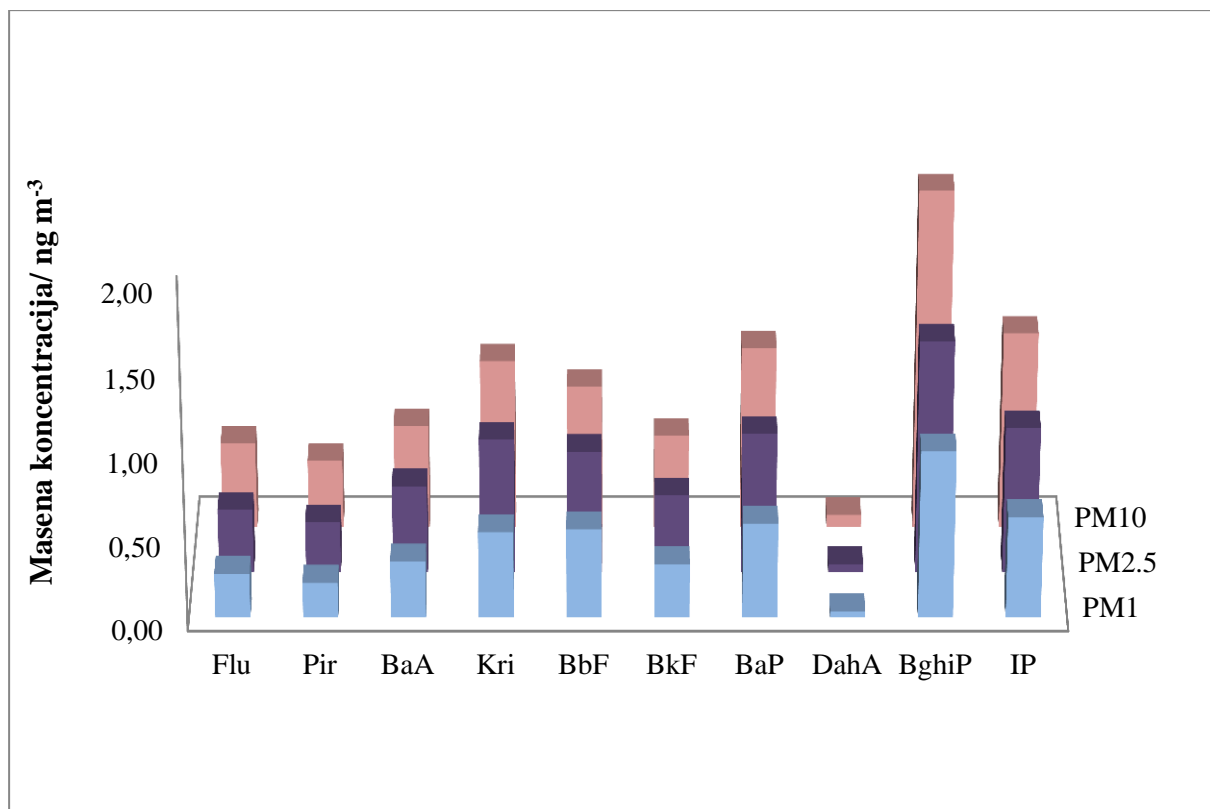
PAU	Stat. parametri	2011				2013				2014			
		Proljeće (N=92)	Ljeto (N=94)	Jesen (N=89)	Zima (N=90)	Proljeće (N=92)	Ljeto (N=94)	Jesen (N=89)	Zima (N=90)	Proljeće (N=92)	Ljeto (N=93)	Jesen (N=90)	Zima (N=90)
Flu	Medijan	0,083	0,031	0,369	0,545	0,068	0,035	0,612	0,791	0,096	0,031	0,355	0,801
	(min-max)	(0,015-0,642)	(0,008-0,215)	(ND-2,275)	(0,042-4,147)	(ND-1,954)	(ND-0,545)	(0,073-3,348)	(0,106-5,039)	(ND-5,824)	(0,003-0,489)	(ND-1,868)	(0,083-3,119)
	γ ±STD	0,127±0,1231	0,040±0,0318	0,490±0,4226	0,962±0,7810	0,200±0,3639	0,052±0,0741	0,818±0,7099	1,093±0,9246	0,205±0,6071	0,067±0,0915	0,473±0,3695	0,9837±0,7688
Pir	Medijan	0,060	0,017	0,328	0,405	0,071	0,026	0,271	0,631	0,074	0,022	0,351	0,873
	(min-max)	(0,002-0,826)	(0,002-0,138)	(ND-2,178)	(0,007-3,633)	(ND-1,593)	(ND-0,442)	(ND-6,085)	(0,105-5,236)	(ND-4,634)	(0,001-0,362)	(0,066-1,944)	(0,113-3,376)
	γ ±STD	0,108±0,1325	0,028±0,0256	0,412±0,3684	0,796±0,7048	0,183±0,3257	0,043±0,0589	0,820±1,2234	0,973±0,9476	0,179±0,4861	0,048±0,0604	0,451±0,3529	1,072±0,8133
BaA	Medijan	0,096	0,019	0,402	1,112	0,070	0,011	0,335	0,776	0,050	0,028	0,352	0,612
	(min-max)	(0,012-0,855)	(0,003-0,224)	(ND-2,806)	(0,101-6,307)	(ND-0,766)	(ND-0,326)	(0,020-5,142)	(0,101-5,246)	(ND-0,564)	(ND-0,203)	(0,037-2,802)	(0,066-5,722)
	γ ±STD	0,147±0,1460	0,032±0,0393	0,573±0,5487	1,467±1,0882	0,130±0,1600	0,025±0,0426	0,693±0,9421	1,211±1,2330	0,088±0,0967	0,045±0,0400	0,585±0,5960	1,155±1,5132
Kri	Medijan	0,134	0,029	0,700	1,835	0,109	0,053	0,593	1,722	0,111	0,038	0,484	1,290
	(min-max)	(0,001-1,030)	(0,005-0,338)	(ND-4,638)	(0,143-7,674)	(ND-2,311)	(0,008-0,458)	(0,038-11,101)	(0,330-8,931)	(ND-1,703)	(ND-0,207)	(0,070-3,780)	(0,178-8,955)
	γ ±STD	0,202±0,1998	0,044±0,0487	0,976±0,9341	3,742±1,4313	0,293±0,4591	0,065±0,0635	1,844±2,1024	2,326±2,0698	0,186±0,2277	0,058±0,0457	0,837±0,8806	2,079±2,3474
BeP	Medijan	/	/	/	/	0,136	0,037	0,612	1,127	0,064	0,036	0,377	0,468
	(min-max)	/	/	/	/	(ND-1,486)	(ND-0,581)	(ND-8,183)	(0,129-5,350)	(ND-0,287)	(ND-0,144)	(ND-1,006)	(0,114-2,652)
	γ ±STD	/	/	/	/	0,229±0,2747	0,064±0,0847	1,018±1,3122	1,493±1,2058	0,083±0,0631	0,037±0,0330	0,400±0,2802	0,583±0,4586
BbF	Medijan	0,185	0,033	0,467	1,612	0,120	0,075	0,897	1,719	0,216	0,075	1,328	1,749
	(min-max)	(0,031-1,021)	(0,006-0,453)	(0,023-4,892)	(0,334-6,026)	(0,016-1,667)	(0,012-0,824)	(ND-10,199)	(0,455-9,140)	(ND-1,822)	(ND-0,935)	(0,130-6,123)	(0,370-8,289)
	γ ±STD	0,268±0,2320	0,056±0,0692	0,785±1,0306	2,125±1,0806	0,327±0,4320	0,117±0,1347	1,370±1,69720	2,287±1,9153	0,325±0,3376	0,124±0,1290	1,747±1,3868	2,379±2,1572
BkF	Medijan	0,110	0,026	0,456	1,000	0,071	0,021	0,529	0,989	0,105	0,028	0,521	0,816
	(min-max)	(0,020-0,749)	(0,006-0,296)	(ND-1,753)	(0,189-4,246)	(ND-0,649)	(ND-0,324)	(0,043-6,387)	(0,091-4,705)	(0,014-0,575)	(ND-0,191)	(0,038-2,626)	(0,117-3,667)
	γ ±STD	0,165±0,1564	0,042±0,0518	0,522 ±0,3762	1,166±0,7424	0,143±0,1687	0,037±0,0499	0,932±1,0758	1,167±1,0308	0,142±0,1225	0,058±0,0517	0,703±0,5753	1,002±0,7957
BaP	Medijan	0,160	0,040	0,900	1,629	0,103	0,054	0,969	1,558	0,139	0,033	0,920	1,419
	(min-max)	(0,023-1,446)	(0,009-0,406)	(ND-3,636)	(0,307-7,963)	(ND-3,726)	(0,004-0,473)	(0,043-11,416)	(0,408-17,894)	0,012-0,919)	(ND-0,713)	(0,089-6,713)	(0,114-6,806)
	γ ±STD	0,257±0,2713	0,067±0,0855	1,078 ±0,8307	2,323±1,4522	0,351±0,6912	0,075±0,0800	1,751±2,0762	3,058±3,6166	0,205±0,1927	0,077±0,1020	1,482±1,4303	1,840±1,5584
DahA	Medijan	0,021	0,006	0,051	0,054	0,019	0,013	0,090	0,187	0,033	0,000	0,121	0,246
	(min-max)	(ND-0,217)	(ND-0,039)	(ND-0,350)	(0,013-0,234)	(ND-0,280)	(ND-0,064)	(ND-0,548)	(0,031-0,974)	(ND-0,186)	(ND-0,197)	(ND-0,697)	(0,099-1,730)
	γ ±STD	0,038±0,0422	0,008±0,0078	0,067 ±0,0573	0,111±0,0568	0,054±0,0764	0,014±0,0119	0,108±0,0945	0,275±0,2267	0,037±0,0376	0,020±0,0516	0,167 ±0,1471	0,312±0,3367
BgHiP	Medijan	0,541	0,082	1,430	2,543	0,189	0,086	2,687	3,576	0,414	0,182	2,977	4,401
	(min-max)	(0,046-2,958)	(0,026-0,947)	(ND-4,733)	(0,640-11,048)	(ND-6,838)	(ND-1,206)	(0,173-26,955)	(0,656-34,061)	(ND-2,162)	(0,005-1,827)	(0,254-13,510)	(0,457-15,107)
	γ ±STD	0,763±0,6964	0,141±0,1786	1,604 ±1,0606	3,608±1,9773	0,639±1,3052	0,156±0,2114	4,126±4,3971	6,434±8,4063	0,562±0,4897	0,269±0,2876	3,609±3,0134	4,754±3,3084
IP	Medijan	0,346	0,047	0,977	1,725	0,118	0,065	0,737	1,647	0,202	0,074	1,121	1,096
	(min-max)	(0,036-1,840)	(0,006-0,514)	(ND-3,351)	(0,426-6,864)	(ND-3,898)	(ND-0,679)	(0,084-8,436)	(0,380-8,644)	(0,010-1,088)	(ND-0,395)	(0,096-4,589)	(0,390-6,357)
	γ ±STD	0,435±0,3740	0,080±0,0987	1,069 ±0,7662	2,155±1,1829	0,283±0,5094	0,087±0,0926	1,292±1,4704	2,353±1,8407	0,269±0,2191	0,093±0,0687	1,368±1,0208	1,586±1,2505

N – ukupan broj uzoraka; ND – nije detektirana koncentracija u uzorku; max – najveća 24-satna izmjerena vrijednost; min – najniža 24-satna izmjerena vrijednost; γ – srednja vrijednost; STD – standardno odstupanje mjerenja

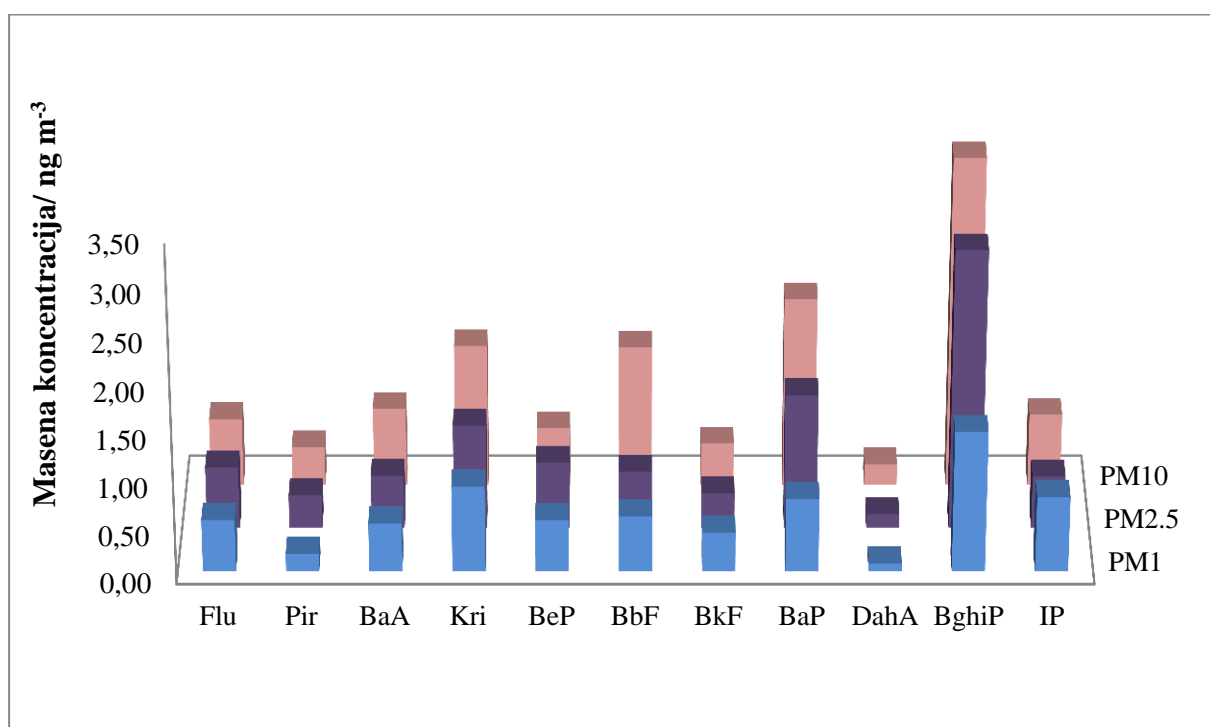
Tablica 38. Masene koncentracije PAU-a u PM₁ frakciji lebdećih čestica za četiri godišnja doba izmjerene za 2011., 2013. i 2014. godinu.

PAU	Stat. parametri	2011			2013				2014			
		Ljeto (N=94)	Jesen (N=90)	Zima (N=90)	Proljeće (N=91)	Ljeto (N=95)	Jesen (N=88)	Zima (N=90)	Proljeće (N=92)	Ljeto (N=94)	Jesen (N=89)	Zima (N=90)
Flu	Medijan	0,026	0,274	0,537	0,020	0,000	0,231	0,660	0,069	0,026	0,376	0,604
	(min-max)	(ND-0,169)	(ND-1,076)	(0,034-2,583)	(ND-0,989)	(ND-0,255)	(ND-3,622)	(0,130-3,212)	(0,012-0,915)	(ND-0,139)	(ND-1,300)	(0,071-4,962)
	$\gamma \pm$ STD	0,034 \pm 0,0269	0,305 \pm 0,2408	0,775 \pm 0,4870	0,091 \pm 0,1869	0,022 \pm 0,0410	0,391 \pm 0,5414	0,979 \pm 0,7928	0,163 \pm 2073	0,033 \pm 0,0342	0,381 \pm 0,2855	0,977 \pm 1,2369
Pir	Medijan	0,020	0,233	0,298	0,019	0,009	0,287	0,545	0,072	0,034	0,406	0,778
	(min-max)	(ND-0,142)	(ND-1,045)	(0,007-1,903)	(ND-0,816)	(ND-0,213)	(ND-3,916)	(0,096-3,933)	(0,007-0,997)	(ND-0,113)	(ND-1,514)	(0,055-4,090)
	$\gamma \pm$ STD	0,027 \pm 0,0238	0,263 \pm 0,2303	0,622 \pm 0,4446	0,076 \pm 0,1558	0,018 \pm 0,0359	0,452 \pm 0,6227	0,873 \pm 0,8043	0,117 \pm 0,1466	0,041 \pm 0,0295	0,421 \pm 0,3112	1,032 \pm 0,9544
BaA	Medijan	0,019	0,232	0,732	0,044	0,014	0,287	0,602	0,055	0,031	0,348	0,591
	(min-max)	(ND-0,189)	(ND-1,314)	(0,043-3,676)	(ND-1,205)	(0,003-0,100)	(ND-6,839)	(0,083-3,391)	(ND-0,376)	(ND-0,102)	(ND-1,856)	(0,048-3,427)
	$\gamma \pm$ STD	0,029 \pm 0,0298	0,309 \pm 0,2859	1,060 \pm 0,7063	0,120 \pm 0,2084	0,020 \pm 0,0160	0,551 \pm 0,9271	0,848 \pm 0,7376	0,069 \pm 0,0537	0,035 \pm 0,0183	0,450 \pm 0,4125	0,820 \pm 0,8560
Kri	Medijan	0,027	0,418	1,146	0,074	0,030	0,338	1,210	0,097	0,042	0,465	1,150
	(min-max)	(ND-0,208)	(ND-2,122)	(0,071-4,514)	(ND-1,794)	(ND-0,556)	(ND-7,394)	(0,192-5,835)	(ND-0,714)	(ND-0,153)	(ND-3,497)	(0,113-5,265)
	$\gamma \pm$ STD	0,039 \pm 0,0337	0,552 \pm 0,4916	1,625 \pm 0,9280	0,202 \pm 0,3400	0,050 \pm 0,0698	0,709 \pm 1,1016	1,625 \pm 1,2837	0,129 \pm 0,1066	0,048 \pm 0,0261	0,747 \pm 0,7625	1,499 \pm 1,3233
BeP	Medijan	/	/	/	0,0806	0,012	0,343	0,797	0,001	0,000	0,520	
	(min-max)	/	/	/	(ND-0,924)	(ND-0,623)	(ND-4,401)	(0,191-4,671)	(0,001-0,964)	(ND-0,001)	/	(0,076-1,336)
	$\gamma \pm$ STD	/	/	/	0,161 \pm 0,1829	0,040 \pm 0,0773	0,667 \pm 0,7845	1,115 \pm 0,9980	0,055 \pm 0,1691	0,000 \pm 0,0002	0,512 \pm 0,3081	
BbF	Medijan	0,028	0,556	1,119	0,144	0,054	0,674	1,438	0,168	0,087	1,289	1,835
	(min-max)	(ND-0,345)	(ND-2,192)	(0,236-3,834)	(ND-1,740)	(ND-0,658)	(0,087-8,801)	(0,300-5,968)	(ND-0,872)	(ND-0,340)	(ND-4,258)	(0,179-6,258)
	$\gamma \pm$ STD	0,048 \pm 0,0521	0,623 \pm 0,4729	1,514 \pm 0,7498	0,325 \pm 0,3882	0,077 \pm 0,0925	1,356 \pm 1,5780	1,810 \pm 1,3734	0,235 \pm 0,1888	0,101 \pm 0,0678	1,546 \pm 1,0430	2,049 \pm 1,5006
BkF	Medijan	0,021	0,298	0,714	0,062	0,021	0,320	0,493	0,077	0,032	0,591	0,777
	(min-max)	(ND-0,233)	(ND-0,935)	(0,114-2,467)	(ND-0,910)	(0,003-0,229)	(ND-3,419)	(0,129-2,325)	(ND-0,302)	(ND-0,177)	(ND-1,546)	(0,067-2,910)
	$\gamma \pm$ STD	0,039 \pm 0,0445	0,324 \pm 0,2264	0,811 \pm 0,4831	0,133 \pm 0,1838	0,032 \pm 0,0350	0,474 \pm 0,5790	0,642 \pm 0,4481	0,090 \pm 0,0699	0,042 \pm 0,0278	0,597 \pm 0,3654	0,900 \pm 0,6686
BaP	Medijan	0,032	0,574	1,109	0,106	0,025	0,551	0,901	0,100	0,040	0,921	1,265
	(min-max)	(ND-0,353)	(ND-2,152)	(0,157-4,548)	(ND-1,128)	(ND-0,589)	(ND-6,488)	(0,288-5,567)	(ND-0,520)	(ND-0,253)	(ND-3,620)	(0,167-7,180)
	$\gamma \pm$ STD	0,056 \pm 0,0681	0,674 \pm 0,5128	1,571 \pm 0,9369	0,236 \pm 0,2902	0,054 \pm 0,0956	0,833 \pm 1,0456	1,242 \pm 0,9753	0,142 \pm 0,1326	0,058 \pm 0,0478	1,211 \pm 0,9471	1,756 \pm 1,5982
DahA	Medijan	0,006	0,038	0,049	0,014	0,000	0,091	0,057	0,030	0,000	0,124	0,186
	(min-max)	(ND-0,090)	(ND-0,139)	(0,013-0,243)	(ND-0,566)	(ND-0,079)	(ND-0,455)	(ND-0,854)	(ND-0,1436)	(ND-0,060)	(ND-1,110)	(ND-1,031)
	$\gamma \pm$ STD	0,007 \pm 0,0102	0,039 \pm 0,0279	0,079 \pm 0,0430	0,046 \pm 0,0857	0,007 \pm 0,0141	0,106 \pm 0,0907	0,108 \pm 0,1552	0,030 \pm 0,0284	0,005 \pm 0,0134	0,150 \pm 0,1792	0,219 \pm 0,1843
BghiP	Medijan	0,072	0,951	1,872	0,120	0,118	0,980	1,789	0,413	0,147	2,494	3,205
	(min-max)	(ND-0,869)	(ND-4,062)	(0,364-6,252)	(ND-1,847)	(0,011-0,849)	(ND-14,116)	(0,475-10,221)	(0,083-1,673)	(ND-1,029)	(ND-6,599)	(0,347-16,179)
	$\gamma \pm$ STD	0,122 \pm 0,1524	1,117 \pm 0,7848	2,640 \pm 1,2718	0,295 \pm 0,3986	0,155 \pm 0,1444	1,476 \pm 1,9386	2,486 \pm 1,9384	0,534 \pm 0,3944	0,192 \pm 0,1722	2,838 \pm 1,7127	4,125 \pm 3,5564
IP	Medijan	0,051	0,628	1,220	0,056	0,034	0,588	0,967	0,152	0,062	0,935	1,229
	(min-max)	(ND-0,576)	(ND-1,921)	(0,216-3,930)	(ND-1,573)	(ND-0,629)	(ND-4,699)	(0,271-5,468)	(ND-0,638)	(ND-0,510)	(ND-2,781)	(0,139-4,733)
	$\gamma \pm$ STD	0,078 \pm 0,0998	0,686 \pm 0,4586	1,488 \pm 0,7593	0,169 \pm 0,3052	0,065 \pm 0,1033	0,783 \pm 0,8206	1,335 \pm 1,0319	0,184 \pm 0,1490	0,093 \pm 0,0936	1,090 \pm 0,6876	1,444 \pm 1,0586

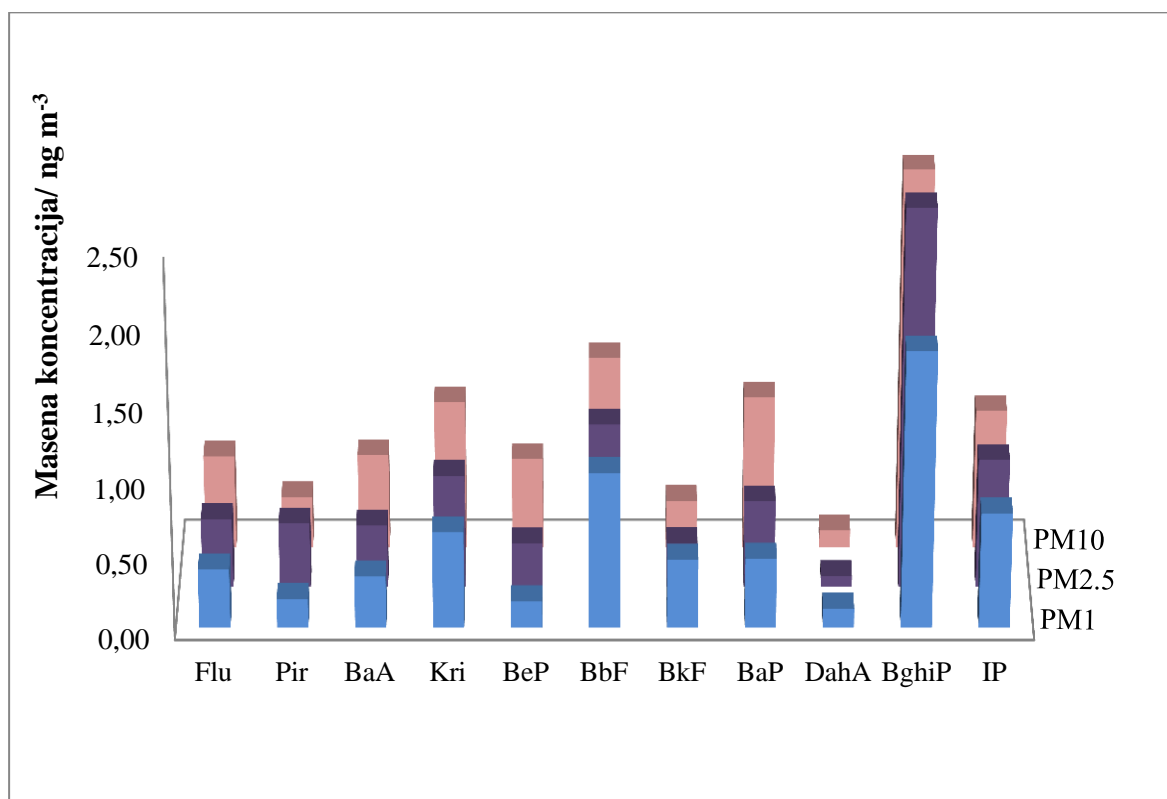
N – ukupan broj uzoraka; ND – nije detektirana koncentracija u uzorku; max – najveća 24-satna izmjerena vrijednost; min – najniža 24-satna izmjerena vrijednost; γ – srednja vrijednost; STD – standardno odstupanje mjerenja



Slika 17. Srednje godišnje vrijednosti masenih koncentracija PAU-a u PM₁, PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica tijekom 2011. godine. (Korišteni su podaci iz tablica 34, 35 i 36).



Slika 18. Srednje godišnje vrijednosti masenih koncentracija PAU-a u PM₁, PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica tijekom 2013. godine. (Korišteni su podaci iz tablica 34, 35 i 36).



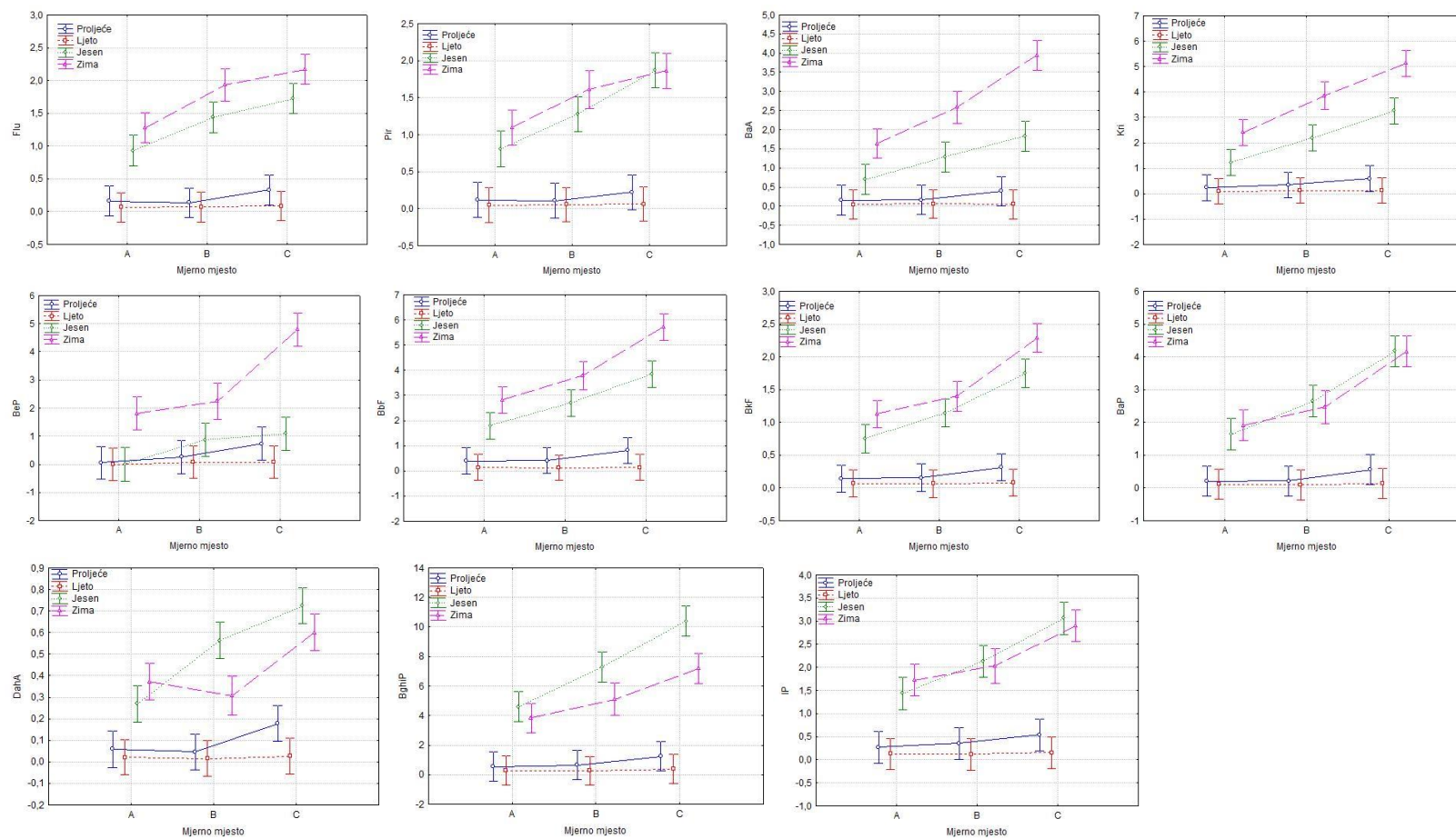
Slika 19. Srednje godišnje vrijednosti masenih koncentracija PAU-a u PM₁, PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica tijekom 2014. godine. (Korišteni su podaci iz tablica 24, 35 i 36).

5.2.3. Analiza prostornih razlika u koncentracijama PAU

Za tri mjerna mjesta (A, B i C) koja se nalaze u gradu Zagrebu te za njih postoje podatci za sva godišnja doba, provedena je statistička usporedba koncentracija PAU-a kako bi se detaljnije ispitala sezonske i prostorne razlike. Na slici 20 prikazane su srednje vrijednosti masenih koncentracija PAU-a za svako godišnje doba na mjernim mjestima A, B i C. Sezonske razlike u koncentracijama PAU-a, za varijable koje slijede normalnu distribuciju, ispitane su pomoću dvosmjerne ANOVA i *post-hoc Tukey testa HSD* (engl. *honest significant difference*), dok se za varijable koje ne slijede normalnu distribuciju upotrebljavao *Kruskal-Wallis ANOVA-e i post-hoc prema Siegelu i Castellanu*.

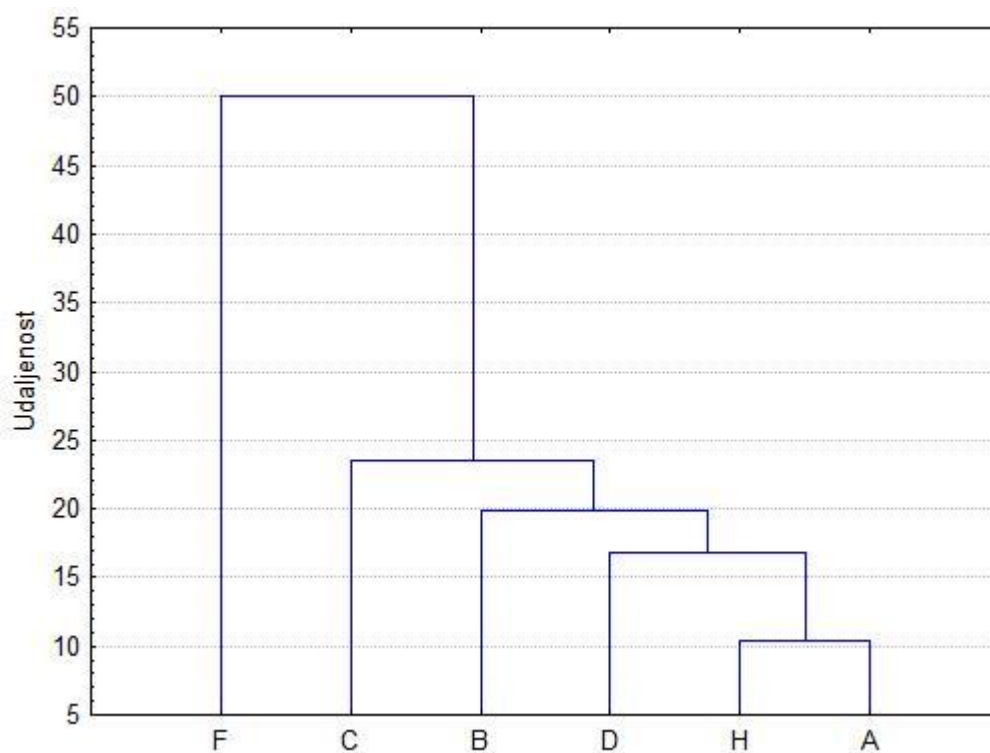
Rezultati su pokazali da postoji statistički značajna razlika između mjernih mjesta A i B u koncentraciji krizena u proljeće i jesen ($p < 0,03$), u koncentraciji benzo[a]antracena i benzo[e]pirena u proljeće, ljeto i jesen ($p < 0,05$) te u koncentraciji dibenzo[a,h]antracena ($p < 0,02$) tijekom ljeta i jeseni. Razlika postoji i za fluoranten tijekom jeseni ($p < 0,003$), dok za ostale PAU-e nema statistički značajne razlike između godišnjih doba. Postoji razlika u svim godišnjim dobima ($p < 0,05$) između mjernoga mjesta A i C za BeP, BkF, BaP, BghiP i IP, dok je za Pir, Kri, BbF, BaA nađena statistički značajna razlika ($p < 0,05$) tijekom proljeća, jeseni i zime. Za Flu i DahA nađena je statistički značajna razlika tijekom ljeta, jeseni i zime ($p < 0,02$).

Mjerna mjesta B i C međusobno se razlikuju u proljeće po koncentraciji pirena ($p < 0,0001$), benzo[ghi]perilena ($p < 0,001$) i indeno[1,2,3,cd]pirena ($p < 0,001$), zatim tijekom zime i proljeća po koncentraciji fluorantena ($p < 0,002$), benzo[a]antracena ($p < 0,05$), benzo[e]piren ($p < 0,05$), benzo[b]fluorantena ($p < 0,05$), benzo[k]fluorantena ($p < 0,002$), potom u proljeće, ljeto i zimu po koncentraciji benzo[a]pirena ($p < 0,01$) te po koncentraciji dibenzo[a,h]antracena ($p < 0,002$) tijekom ljeta i zime. Za krizen nije nađena značajna statistička razlika između mjernog mjesta B i C niti u jedno godišnje doba.

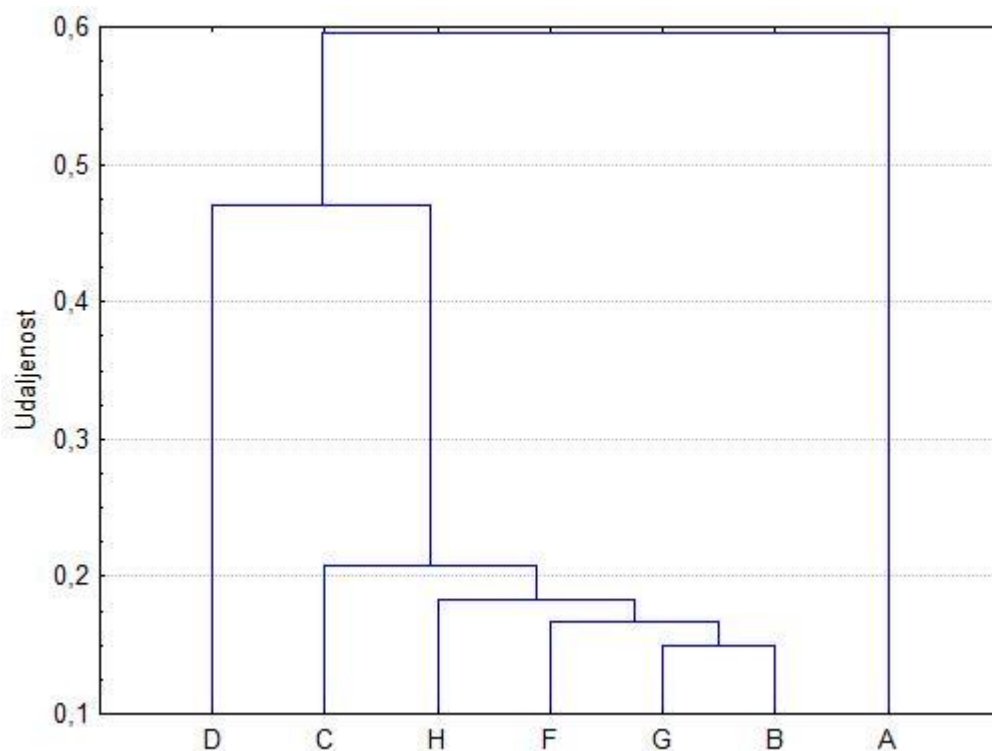


Slika 20. Razlike u koncentracijama PAU-a tijekom 2014. godine na tri mjerna mjesta u Zagrebu. Vrijednosti su prikazane kao srednje vrijednosti i 95. percentil

U okviru ovoga istraživanja također je provedena rojna (Cluster, Euclidean distances) analiza za BaP izmjeren tijekom zimskog i ljetnog razdoblja na svim područjima unutar Hrvatske. Rojna analiza je provedena da bi se utvrdilo postoje li sličnosti između mjernih mjesta unutar Republike Hrvatske. Za analizu je uzet BaP, jer se on uzima kao predstavnik svih PAU-a. Rezultati rojne analize na slikama 21 i 22 predstavljaju grupiranje mjernih mjesta u Hrvatskoj tijekom zimskog i ljetnog razdoblja. Rezultati rojne analize pokazuju da je udaljenost između mjernih mjesta do deset puta manja tijekom ljetnoga u odnosu na zimsko razdoblje mjerenja, tj. da koncentracije PAU-a tijekom ljeta pokazuju manje razlike na promatranim lokacijama. Veća udaljenost tijekom zime vjerojatno je rezultat prisutnosti i drugih izvora osim ispušnih plinova motornih vozila, poput izgaranja drva ili nekih drugih goriva u kućnim ložištima za grijanje stambenih jedinica. Rezultati rojne analize pokazali su da mjerna mjesta H i A tijekom zimskog razdoblja mjerenja te mjerna mjesta G i B tijekom ljetnog razdoblja mjerenja imaju slične značajke, što se može objasniti sličnim izvorima onečišćenja zraka.



Slika 21. Rojna analiza za BaP izmjeren tijekom zimskog razdoblja na svim mjernim mjestima u Hrvatskoj



Slika 22. Rojna analiza za BaP izmjeren tijekom ljetnog razdoblja na svim mjernim mjestima u Hrvatskoj

5.3. Usporedba masenih koncentracija PAU-a u Hrvatskoj s drugim mjernim mjestima u Europi i svijetu

Koncentracije PAU-a izmjerene u ovom istraživanju uspoređene su s koncentracijama na drugim mjestima u Europi i svijetu.

Jedynska i suradnici [137] mjerili su PAU u zraku većih europskih gradova. Srednje godišnje koncentracije BaP u Oslu, Londonu te drugim europskim gradovima obuhvaćenim u njihovim istraživanjima bile su znatno niže od koncentracija izmjerenih u okviru ovoga istraživanja na sva tri mjerna mjesta u Zagrebu. Za usporedbu, najniža vrijednost masene koncentracije BaP-a prema Jedynska i suradnicima [137] izmjerena je u Londonu ($0,09 \text{ ng m}^{-3}$), dok je najviša vrijednost zabilježena u Ateni ($0,25 \text{ ng m}^{-3}$). Prema rezultatima iz ovog istraživanja srednja godišnja koncentracija BaP-a u Zagrebu na mjernom mjestu A iznosila je $1,087 \text{ ng m}^{-3}$ za 2011., $1,968 \text{ ng m}^{-3}$ za 2013., te $1,009 \text{ ng m}^{-3}$ za 2014. godinu. Na mjernom mjestu B ta vrijednost u 2014. godini bila je $1,480 \text{ ng m}^{-3}$, a na mjernom mjestu C srednja godišnja koncentracije BaP-a za 2014. godinu iznosila je $2,212 \text{ ng m}^{-3}$.

U radu Callén i suradnika [93] godine prikazane su koncentracije BaP-a na četiri mjerna mjesta u Španjolskoj. Prvo prikazano mjerno mjesto bilo je urbano mjesto u sjevero-

istočnom dijelu Španjolske (Zaragoza). To mjesto karakterizira intezivan promet i industrija. Drugo mjerno mjesto bilo je drugi po redu najveći grad u Huesca Provanci (Monzón) čija se ekonomija zasniva na industriji hrane, građevinarstvu te kemijskoj industriji. Treće mjerno mjesto bilo je Monagrega - lokalna pozadinska postaja, a četvrto je bilo u gradu Torrelisa smještenom u Pirinejskom gorju. Prikazane koncentracije odnose se za topliji dio godine (od 5. do 8. mjeseca 2008.) te za hladniji dio godine (od 1. do 3. mjeseca 2009.). U spomenutom radu najviša koncentracija BaP-a zabilježena je u Zaragozazi te je iznosila $0,500 \text{ ng m}^{-3}$, tijekom hladnije i $0,089 \text{ ng m}^{-3}$ tijekom toplijega razdoblja mjerenja. Vrijednosti BaP-a zabilježene u Zaragozazi bile su slične koncentracijama izmjerenima na mjernom mjestu B tijekom ljeta ($0,096 \text{ ng m}^{-3}$), dok su koncentracije tijekom zime na prometnom mjernom mjestu B bile znatno više ($2,470 \text{ ng m}^{-3}$) od koncentracija zabilježenih u Zaragozazi. Za pretpostaviti je da je onečišćenje zraka u Zaragozazi najvećim dijelom rezultat ispušnih plinova motornih vozila te industrije. Međutim, industrija u tom gradu očito ne predstavlja značajan izvor onečišćenja PAU-ima. Za razliku od rezultata prikazanih u radu Callén i suradnika [93] koncentracije BaP-a izmjerene na mjernom mjestu B tijekom zimskoga razdoblja mjerenja znatno su više, jer su uz ispušne plinove motornih vozila kao izvor onečišćenja prisutni i plinovi i čestice koje nastaju izgaranjem krutih i tekućih goriva pri grijanju stambenih jedinica. Niske koncentracije BaP-a bile su izmjerene u Monagregi ($\text{BaP}_{\text{topli period}} 0,024 \text{ ng m}^{-3}$, $\text{BaP}_{\text{hladni period}} 0,021 \text{ ng m}^{-3}$) i Torrelisi ($\text{BaP}_{\text{topli period}} 0,013 \text{ ng m}^{-3}$, $\text{BaP}_{\text{hladni period}} 0,020 \text{ ng m}^{-3}$), jer na tim mjernim mjestima nema izvora onečišćenja, osim onih prirodnih. Za razliku od Monagrege i Torrelise, koncentracije izmjerene na ruralnim mjestima u Hrvatskoj bile su nešto više tijekom ljeta, pa je tako za BaP na mjernom mjestu H izmjerena koncentracija od $0,041 \text{ ng m}^{-3}$, na mjernom mjestu F: $0,063 \text{ ng m}^{-3}$ te na mjernom mjestu G: $0,034 \text{ ng m}^{-3}$. Izmjerene koncentracije BaP-a tijekom zime bile su višestruko više od onih zabilježenih u Španjolskoj (mjerno mjesto H: $2,622 \text{ ng m}^{-3}$, mjerno mjesto F: $5,466 \text{ ng m}^{-3}$ i mjerno mjesto G: $0,446 \text{ ng m}^{-3}$). Na tim mjernim mjestima u Hrvatskoj stanovništvo svoje domove grije uglavnom na kruta goriva te je to vjerojatno i razlog povišenih koncentracija BaP-a u zimskom razdoblju.

Koncentracije BaP-a i ostalih PAU-a u $\text{PM}_{2,5}$ frakciji u Njemačkoj [82] u Münchenu za vrijeme zime bile su znatno niže od onih nađenih u hrvatskom glavnom gradu Zagrebu ($0,70 \text{ ng m}^{-3}$ u Münchenu vs. $1,840 \text{ ng m}^{-3}$ u Zagrebu u $\text{PM}_{2,5}$ frakciji 2014. godine).

U glavnom gradu Turske, Istanbulu koji leži na dva kontinenta u Europi i Aziji, također je mjerena razina PAU-a u zraku i to posebno u europskom i u azijskom dijelu Istanbula [17,138]. Koncentracije su mjerene od studenog 2006. do prosinca 2007. godine. Koncentracije svih PAU-a bile su slične u oba dijela grada. Npr. koncentracija BaP-a iznosila

je $1,1 \text{ ng m}^{-3}$ u europskom dijelu i $1,3 \text{ ng m}^{-3}$ u azijskom dijelu Istanbula. Ako se ta razina BaP-a usporedi s razinama BaP-a izmjerenih u Zagrebu tijekom 2011. ($1,087 \text{ ng m}^{-3}$), 2013. ($1,968 \text{ ng m}^{-3}$) i 2014. ($1,009 \text{ ng m}^{-3}$) godine vidi se da su srednje godišnje vrijednosti za ta dva grada slične. Osim u Istanbulu, koncentracije PAU-a mjerene su i u Zonguldaku, gdje je smještena industrija ugljena i željeza [41]. U spomenutom gradu PAU-i su mjereni u $\text{PM}_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica tijekom ljeta i zime. Izmjerene masene koncentracije BaP-a tijekom zimskog i ljetnog razdoblja u Zonguldaku bile su čak i 15 puta veće u odnosu na vrijednosti izmjerene u Zagrebu, što je očekivano s obzirom na specifičnu industriju.

U svome radu Delgado-Saborit i suradnici [8] mjerili su koncentraciju policikličkih aromatskih ugljikovodika u različitim okruženjima. Tako je mjerenje provedeno na 44 velika raskrižja, 26 sporednih ulica, 12 šetališta te 8 parkova. Masene koncentracije zabilježene za Flu (u svim okruženjima) i Pir (u svim okruženjima, osim za parkove) bile su znatno više od koncentracija nađenih u ovom istraživanju na mjernom mjestu A. Međutim, koncentracija BaP-a bila je znatno niža od izmjerene vrijednosti BaP-a u Zagrebu na mjernom mjestu A. Također je koncentracija BghiP, koji je specifičan za ispušne plinove motornih vozila, bila daleko niža u istraživanju koje su proveli Delgado-Saborit i suradnici [8] od vrijednosti izmjerenih u Zagrebu na lokaciji A.

U Italiji su Menichini i suradnici [121] mjerili koncentraciju policikličkih aromatskih ugljikovodika na području Rima. Prema njihovom radu srednja godišnja koncentracija BaP-a kretala se od $1,22 \text{ ng m}^{-3}$ za 1997./1998. godinu do $1,50 \text{ ng m}^{-3}$ za 1994./1995. godinu. Naši rezultati mjerenja BaP-a dobiveni na mjernom mjestu A u Zagrebu vrlo su slični rezultatima grupe autora Menichini i suradnici [121] izmjerenim u Rimu. Također, razine ostalih PAU-a u Rimu bile su usporedive sa srednjim godišnjim vrijednostima zabilježenima u Zagrebu.

Policikličke aromatske ugljikovodike vezane na $\text{PM}_{2,5}$ frakciju lebdećih čestica u gradu Atlanti istraživali su Li i suradnici [19]. Oni su našli da koncentracija PAU-a vezanih na lebdeće čestice pokazuje sezonsku promjenu te da imaju pozitivnu korelaciju s masenim koncentracijama $\text{PM}_{2,5}$ frakcije lebdećih čestica te organskim i elementnim ugljikom. U svoje istraživanje uključili su tri mjerna mjesta u Atlanti. Prvo mjerno mjesto nalazilo se u vojnoj bazi u urbanom dijelu Atlante, gdje dnevno prođe i 130 000 vozila, jer je to jedna od glavnih ruta u Atlanti za prijevoz robe dizelskim kamionima. Drugo mjerno mjesto nalazilo se u predgrađu Atlante, dok se treće mjerno mjesto nalazilo u državnom parku 80 km sjeverno od Atlante i predstavljalo je ruralnu lokaciju. Koncentracije PAU-a prikazali su kvartalno te je vidljivo da su za sva tri mjerna mjesta najniže vrijednosti zabilježene za razdoblje od srpnja

do rujna, a najviše vrijednosti od listopada do prosinca. Vrijednosti masenih koncentracija PAU-a u Atlanti znatno su niže od vrijednosti izmjerenih u ovom istraživanju.

Koncentracije PAU-a vezane na PM_{2,5} frakciju lebdećih čestica proučavali su i Andreou i suradnici [79]. Oni su mjerenje provodili tijekom ožujka i kolovoza u glavnom gradu Grčke, Ateni. Srednja vrijednost koncentracije BaP-a u Ateni tijekom ožujka iznosila je 2,05 ng m⁻³, dok je tijekom kolovoza ta vrijednost iznosila 0,10 ng m⁻³. Koncentracije BaP-a izmjerene u Ateni bliske su vrijednostima BaP-a izmjerenima u ovom istraživanju na mjernom mjestu A tijekom ljeta i zime 2014. godine (ljetno: 0,077 ng m⁻³, zima 1,840 ng m⁻³).

U nama susjednoj zemlji Bosni i Hercegovini također su provedena istraživanja razina PAU-a u zraku. Lammel i suradnici [81] mjerili su PAU-e u Banjoj Luci. U spomenutom istraživanju uzorkovanje je provedeno u trajanju od 72 sata tijekom srpnja 2008. godine na 2 urbana mjesta i jednoj pozadinskoj postaji. Na urbanom mjernom mjestu u blizini tvornice koncentracija je iznosila 0,48 ng m⁻³, dok je na drugom urbanom mjestu iznosila 0,77 ng m⁻³, a na pozadinskoj postaji 0,25 ng m⁻³. S obzirom na vrlo kratko vrijeme uzorkovanja, koncentracije se ne mogu u potpunosti usporediti s koncentracijama izmjerenim u ovom istraživanju.

Cvetković i suradnici [139] proučavali su sezonsku promjenu koncentracije BaP-a vezanog na lebdeće čestice u zraku Beograda. S obzirom da su uzorkovali ukupne lebdeće čestice koncentracije BaP-a nađene u zraku Beograda ne mogu se uspoređivati s koncentracijama koje su izmjerene u Hrvatskoj tijekom ovoga istraživanja. Međutim iz prikazanih koncentracija BaP-a na urbanom – prometnom mjernom mjestu tijekom zime (6,63 ng m⁻³) te tijekom ljeta (1,18 ng m⁻³) može se zaključiti da su koncentracije BaP-a u zraku Beograda visoke.

Utjecaj Rafinerije na onečišćenje zraka u Indiji istraživali su Rao i suradnici [140]. Njihovo istraživanje obuhvatilo je područje oko Rafinerije, ali i okolna mjesta u zoni utjecaja. Mjerno mjesto nalazilo se na zapadnoj obali Indije koje je poznato kao industrijsko područje. Autori su mjerili Flu, Pir, BaA, BaP te BbF na šest lokacija u krugu 7 km oko Rafinerije. Odredili su koncentracije Flu, Pir i BaA, dok su BaP i BbF bili ispod granica detekcije metode. Najviša koncentracija zabilježena je za BaA, jer je on najzastupljeniji spoj u procesima koji se odvijaju u Rafineriji, kao što su destilacija, katalitičke reakcije te skladištenje i rukovanje s gorivom u jedinicama izgaranja. Isti su autori mjerili koncentracije PAU-a i u drugim većim gradovima Indije na tom području. U gradovima su pronađene znatno niže koncentracije PAU-a za razliku od onih u okolici Rafinerije. Međutim prosječne masene koncentracije BbF-a i BaP-a, koje u krugu Rafinerije nije bilo moguće detektirati, u

gradu Mumbai iznosile su $90,1 \text{ ng m}^{-3}$, odnosno $51,9 \text{ ng m}^{-3}$. Masene koncentracije PAU-a izmjerene na urbano – industrijskom mjernom mjestu D u Hrvatskoj, koje se nalazi u blizini Rafinerije znatno su niže od koncentracija koje su pronašli Rao i suradnici [140], jer postoji razlika u kapacitetu rafinerija, u sirovini i tehnologijama koje se koriste.

Amarillo i suradnici [64] mjerili su koncentracije PAU-a u argentinskom gradu Cordobi. Cordoba je drugi najveći grad u Argentini u kojem se kao glavni izvor onečišćenja zraka s PAU-ima navode ispušni plinovi automobila. U gradu je također razvijena metalurška industrija. Autori su prikazali koncentracije PAU-a po godišnjim dobima te ako ih usporedimo s podacima u Hrvatskoj može se vidjeti da su koncentracije svih PAU-a izmjerene u Cordobi bile znatno niže tijekom proljeća, jeseni i zime, dok su tijekom ljeta koncentracije bile znatno više od onih izmjerenih tijekom 2011., 2013. i 2014. u PM_{10} frakciji lebdećih čestica na mjernom mjestu A. Veće koncentracije tijekom jeseni, zime i proljeća na mjernom mjestu A u odnosu na Cordobu vjerojatno su posljedica sezone grijanja. Koncentracije PAU-a tijekom ljeta znatno su više u Cordobi od ovih nađenih na mjernom mjestu A, a razlika se može objasniti većom naseljenošću i zastupljenošću automobila, stoga je i zagađenost zraka s PAU-ima tijekom ljeta veća.

S obzirom da nema puno podataka o koncentraciji PAU-a u PM_1 frakciji lebdećih čestica, nije bilo moguće napraviti usporedbu rezultata ovog istraživanja s koncentracijama u Europi. Istraživanje PAU-a u PM_1 frakciji lebdećih čestica proveli su Agudelo-Castañeda i suradnici [119]. Istraživanje je obuhvatilo dva mjerna mjesta, Sapucaia do Sul i Canoas u Brazilu. Sapucaia do Sul urbano je mjerno mjesto s velikim brojem motornih vozila te sa slabo razvijenom industrijom. Canoas je također mjerno mjesto s velikim brojem motornih vozila te uljnom industrijom. Autori su našli da koncentracije PAU-a u PM_1 frakciji lebdećih čestica pokazuju sezonske promjene s povećanim vrijednostima zimi, a sniženim vrijednostima ljeti. Koncentracije svih izmjerenih PAU-a bile su znatno veće na mjernom mjestu u Sapucaia do Sul. Vrijednosti koncentracije BaP-a zabilježene na mjernom mjestu Canoasa tijekom ljeta bile su slične koncentracijama izmjerenima u ovom istraživanju tijekom 2011., 2013. i 2014. godine na mjernom mjestu A. Međutim, koncentracije BaP-a izmjerene tijekom zime na mjernom mjestu A znatno su veće od koncentracija izmjerenih na oba mjerna mjesta u Brazilu. Visoke koncentracije PAU-a tijekom zimskog razdoblja mjerenja vjerojatno su posljedica grijanja na kruta goriva, koje je još uvijek prisutno u Hrvatskoj za razliku od drugih gradova u Europi. Može se zaključiti da je grijanje stanovništva na kruta goriva jedan od većih problema slabije razvijenih zemalja te da pokazuje velik utjecaj na zdravlje stanovništva. Razine karcinogenih policikličkih aromatskih ugljikovodika u Hrvatskoj znatno

su veće nego u nekim milijunskim gradovima u Brazilu i SAD, kao i u velikim metropolama u zapadnoj Europi. Zbog toga bi trebalo poduzeti odgovarajuće mjere da se takvo stanje popravi, što između ostalog uključuje donošenje odgovarajućih zakonskih propisa te bolje informiranje javnosti i šire uključivajući znanstvene i stručne zajednice.

5.4. Odnosi masenih koncentracija pojedinih PAU-a u PM₁, PM_{2,5} i PM₁₀ frakcijama lebdećih čestica

S obzirom da postoji statistički značajna razlika između godina 2011., 2013. i 2014. u daljnim istraživanjima odnosa između PAU-a promatrana je svaka godina zasebno. Linearna regresijska analiza provedena je po sezonama za svaku godinu. Pretpostavljeno je da se odnosi masenih koncentracija pojedinih PAU-a između frakcija različitih čestica mogu opisati sljedećim izrazima:

$$\begin{aligned} (\text{PAU})_{\text{PM}_{2,5}} &= a * (\text{PAU})_{\text{PM}_{10}} \pm b; && \text{za frakcije čestica PM}_{2,5} \text{ i PM}_{10} \\ (\text{PAU})_{\text{PM}_1} &= a * (\text{PAU})_{\text{PM}_{2,5}} \pm b && \text{za frakcije čestica PM}_1 \text{ i PM}_{2,5} \\ (\text{PAU})_{\text{PM}_1} &= a * (\text{PAU})_{\text{PM}_{10}} \pm b && \text{za frakciju čestica PM}_1 \text{ i PM}_{10} \end{aligned}$$

Metodom linearne regresije prikazana je ovisnost koncentracija PAU-a u pojedinim frakcijama, a vrijednosti koeficijenata a i b te koeficijenti korelacije r za svaki pojedini PAU po godišnjim razdobljima dani su u tablicama 39-47.

Rezultati dobiveni korelacijskom i regresijskom analizom pokazuju da su mjereni PAU-i sadržani uglavnom u česticama manjega aerodinamičkoga promjera PM_{2,5} i PM₁. Rezultati linearne regresijske analize za 2011. godinu pokazuju da je više od 50 % PAU-a mjereno tijekom proljeća, jeseni i zime sadržano u PM_{2,5} česticama u odnosu na PM₁₀, dok je tijekom ljeta taj postotak manji i kreće se od 13 do 30 %. Uspoređujući PAU-e u PM₁₀ i PM_{2,5} frakcijama čestica, pronađeno je, da više od 80 % PAU-a mjenjenih tijekom zime 2013. sadržano u manjim česticama (PM_{2,5}), osim Kri, IP i DahA. U ljetnom razdoblju iste godine više od 60 % PAU-a bilo je vezano na PM_{2,5} frakciju lebdećih čestica (osim DahA), a u proljeće više od 50 % (osim za Flu, BeP, BaP i BbF). Uspoređujući PAU-e u PM₁ i PM_{2,5} frakcijama izmjenjenih tijekom 2013. godine, nađeno je da je većina PAU-a vezana na sitnije čestice (PM₁). Ta vrijednost bila je najviša tijekom zimskog razdoblja (više od 90 %).

Također se iz rezultata korelacijske matrice prikazane u tablicama 48-50 može vidjeti da svi PAU-i međusobno dobro koreliraju. Koeficijent korelacije kretao se od 0,36 do 0,95

između PAU-a u PM_{10} frakciji, od 0,43 do 0,96 u $PM_{2,5}$ frakciji i od 0,51 do 0,96 u PM_1 frakciji.

Tablica 39. Vrijednosti koeficijenata a i b jednadžbe linearne regresije te koeficijent korelacije r za svaki pojedini PAU izmjeren tijekom proljeća, ljeta, jeseni i zime 2011. godine (jednadžba linearne regresije $(PAU)_{PM_{2,5}} = a*(PAU)_{PM_{10}} \pm b$).

PAU	$(PAU)_{PM_{2,5}} = a*(PAU)_{PM_{10}} \pm b$											
	zima			ljeto			proljeće			jesen		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Flu	0,54	0,19	0,77	0,29	0,02	0,58	0,61	0,03	0,80	0,45	0,13	0,70
Pir	0,56	0,04	0,75	0,24	0,01	0,45	0,76	0,02	0,71	0,46	0,13	0,60
BaA	0,78	0,13	0,90	0,18	0,02	0,35	0,87	0,01	0,94	0,41	0,15	0,74
Kri	0,59	0,53	0,84	0,30	0,02	0,53	0,97	-0,002	0,95	0,51	0,20	0,77
BbF	0,67	0,40	0,89	0,15	0,03	0,39	0,85	0,03	0,94	0,31	0,15	0,74
BkF	0,70	0,22	0,83	0,23	0,02	0,49	0,85	0,01	0,93	0,42	0,17	0,71
BaP	0,64	0,48	0,86	0,19	0,03	0,49	0,88	0,01	0,95	0,46	0,30	0,78
DahA	0,32	0,04	0,75	0,13	0,01	0,21	0,79	0,01	0,89	0,36	0,02	0,69
BghiP	0,42	1,32	0,74	0,22	0,07	0,4	0,85	0,08	0,94	0,27	0,75	0,69
IP	0,54	0,68	0,79	0,22	0,04	0,53	0,83	0,04	0,92	0,42	0,31	0,82

$(PAU)_{PM_{2,5}}$ – masena koncentracija PAU u $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica

$(PAU)_{PM_{10}}$ – masena koncentracija PAU u PM_{10} frakciji lebdećih čestica

Tablica 40. Vrijednosti koeficijenta a i b jednadžbe linearne regresije te koeficijent korelacije r za svaki pojedini PAU izmjeren tijekom proljeća, ljeta, jeseni i zime 2013. godine (jednadžba linearne regresije $(PAU)_{PM_{2,5}} = a*(PAU)_{PM_{10}} \pm b$).

$(PAU)_{PM_{2,5}} = a*(PAU)_{PM_{10}} \pm b$												
PAU	zima			ljeto			proljeće			jesen		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Flu	0,82	0,29	0,83	0,76	0,01	0,78	0,30	0,03	0,79	0,36	0,44	0,68
Pir	0,97	0,10	0,85	0,78	0,01	0,80	0,66	0,02	0,71	0,30	0,10	0,48
BaA	0,80	0,06	0,95	0,63	-0,005	0,83	0,73	0,03	0,87	0,28	0,25	0,58
Kri	0,75	0,14	0,94	0,64	0,02	0,80	0,86	-0,001	0,88	0,65	-0,07	0,87
BeP	/	/	/	0,79	0,01	0,70	0,41	0,09	0,51	0,18	0,48	0,48
BbF	0,88	0,18	0,90	0,77	0,02	0,77	0,39	0,04	0,78	0,19	0,70	0,44
BkF	0,98	0,18	0,87	0,62	0,003	0,82	0,87	0,02	0,96	0,65	0,17	0,78
BaP	0,87	-0,97	0,90	0,61	0,02	0,77	0,30	0,02	0,80	0,70	0,12	0,90
DahA	0,29	0,26	0,45	0,15	0,01	0,22	0,56	0,01	0,79	0,05	0,09	0,31
BghiP	0,82	-0,62	0,78	0,83	0,02	0,74	0,53	-0,06	0,93	0,86	0,44	0,89
IP	0,63	0,90	0,85	0,83	0,01	0,81	0,97	-0,04	0,80	0,60	0,15	0,83

$(PAU)_{PM_{2,5}}$ – masena koncentracija PAU u $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica

$(PAU)_{PM_{10}}$ – masena koncentracija PAU u PM_{10} frakciji lebdećih čestica

Tablica 41. Vrijednosti koeficijenata a i b jednadžbe linearne regresije te koeficijent korelacije r za svaki pojedini PAU izmjeren tijekom proljeća, ljeta, jeseni i zime 2014. godine (jednadžba linearne regresije $(PAU)_{PM_{2,5}} = a*(PAU)_{PM_{10}} \pm b$).

$(PAU)_{PM_{2,5}} = a*(PAU)_{PM_{10}} \pm b$												
PAU	zima			ljeto			proljeće			jesen		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Flu	0,36	0,38	0,64	0,52	0,03	0,55	0,46	0,04	0,70	0,44	0,06	0,71
Pir	0,38	0,68	0,69	0,57	0,01	0,63	0,58	0,03	0,78	0,53	0,05	0,70
BaA	0,51	0,13	0,84	0,60	0,03	0,59	0,13	0,04	0,57	0,71	0,09	0,94
Kri	0,84	-0,05	0,90	0,48	0,01	0,73	0,34	0,06	0,80	0,62	0,07	0,93
BeP	0,13	0,40	0,47	0,43	0,03	0,66	0,68	0,00	0,93	0,72	0,11	0,90
BbF	0,70	0,33	0,76	0,95	0,01	0,82	0,48	0,09	0,75	0,72	0,46	0,91
BkF	0,70	0,21	0,80	0,86	0,01	0,78	0,82	0,02	0,74	0,73	0,15	0,89
BaP	0,67	0,65	0,80	0,67	0,003	0,85	0,54	0,06	0,80	0,81	0,15	0,91
DahA	0,04	0,26	0,49	0,37	0,01	0,30	0,19	0,03	0,37	0,07	0,18	0,32
BghiP	0,66	1,85	0,79	0,40	0,11	0,91	0,51	0,10	0,91	0,66	0,64	0,89
IP	0,66	0,35	0,72	0,38	0,05	0,80	0,75	0,05	0,83	0,70	0,37	0,86

$(PAU)_{PM_{2,5}}$ – masena koncentracija PAU u $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica

$(PAU)_{PM_{10}}$ – masena koncentracija PAU u PM_{10} frakciji lebdećih čestica

Tablica 42. Vrijednosti koeficijenta a i b jednadžbe linearne regresije te koeficijent korelacije r za svaki pojedini PAU izmjeren tijekom proljeća, ljeta, jeseni i zime 2011. godine (jednadžba linearne regresije $(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM2,5} \pm b$).

$(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM2,5} \pm b$												
PAU	zima			ljeto			proljeće			jesen		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Flu	0,32	0,27	0,56	0,44	0,01	0,59	0,38	0,06	0,54	0,43	0,11	0,74
Pir	0,24	0,24	0,42	0,53	0,01	0,59	0,42	0,05	0,59	0,47	0,07	0,76
BaA	0,59	0,09	0,93	0,50	0,01	0,75	0,59	0,03	0,86	0,43	0,08	0,83
Kri	0,59	0,11	0,92	0,44	0,01	0,68	0,54	0,05	0,86	0,45	0,16	0,85
BbF	0,64	0,09	0,94	0,39	0,02	0,72	0,66	0,03	0,89	0,74	0,24	0,67
BkF	0,62	0,08	0,95	0,47	0,01	0,64	0,67	0,02	0,93	0,51	0,07	0,85
BaP	0,63	0,10	0,97	0,42	0,02	0,72	0,67	0,03	0,89	0,52	0,14	0,85
DahA	0,51	0,02	0,67	0,30	0,004	0,41	0,69	0,01	0,82	0,31	0,02	0,63
BghiP	0,59	0,33	0,92	0,36	0,04	0,73	0,60	0,11	0,91	0,57	0,25	0,77
IP	0,60	0,18	0,93	0,45	0,02	0,72	0,64	0,05	0,90	0,51	0,18	0,85

$(PAU)_{PM2,5}$ – masena koncentracija PAU u $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica

$(PAU)_{PM1}$ – masena koncentracija PAU u PM_1 frakciji lebdećih čestica

Tablica 43. Vrijednosti koeficijenta a i b jednadžbe linearne regresije te koeficijent korelacije r za svaki pojedini PAU izmjeren tijekom proljeća, ljeta, jeseni i zime 2013. godine (jednadžba linearne regresije $(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM2,5} \pm b$).

$(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM2,5} \pm b$												
PAU	zima			ljeto			proljeće			jesen		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Flu	0,92	0,29	0,80	0,40	0,00	0,74	0,34	0,01	0,88	0,24	0,21	0,29
Pir	0,98	0,14	0,89	0,38	0,001	0,78	0,38	0,01	0,80	0,07	0,13	0,53
BaA	0,94	0,07	0,92	0,27	0,01	0,72	0,68	0,01	0,78	0,60	0,16	0,53
Kri	0,99	0,15	0,86	0,89	-0,005	0,78	0,69	-0,001	0,93	0,34	0,25	0,57
BeP	0,69	0,27	0,81	0,68	-0,004	0,69	0,60	0,02	0,89	0,34	0,33	0,56
BbF	0,99	0,06	0,80	0,53	0,01	0,78	0,85	0,05	0,94	0,44	0,57	0,59
BkF	0,77	0,11	0,84	0,51	0,01	0,80	0,94	0,00	0,90	0,12	0,20	0,47
BaP	0,30	0,91	0,81	0,68	-0,001	0,68	0,24	0,10	0,79	0,11	0,40	0,57
DahA	0,32	0,02	0,47	0,13	0,005	0,10	0,67	0,01	0,60	0,05	0,10	0,04
BghiP	0,25	2,26	0,61	0,40	0,09	0,58	0,25	0,13	0,82	0,21	0,62	0,47
IP	0,86	-0,12	0,88	0,77	-0,00	0,67	0,80	-0,03	0,91	0,08	0,35	0,38

$(PAU)_{PM2,5}$ – masena koncentracija PAU u $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica

$(PAU)_{PM1}$ – masena koncentracija PAU u PM_1 frakciji lebdećih čestica

Tablica 44. Vrijednosti koeficijenta a i b jednadžbe linearne regresije te koeficijent korelacije r za svaki pojedini PAU izmjeren tijekom proljeća, ljeta, jeseni i zime 2014. godine (jednadžba linearne regresije $(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM2,5} \pm b$).

$(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM2,5} \pm b$												
PAU	zima			ljeto			proljeće			jesen		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Flu	0,35	0,36	0,48	0,23	0,04	0,41	0,94	0,02	0,63	0,52	0,19	0,75
Pir	0,88	0,06	0,65	0,25	0,03	0,54	0,58	0,3	0,64	0,59	0,19	0,70
BaA	0,51	0,35	0,79	0,22	0,03	0,51	0,32	0,03	0,76	0,65	0,07	0,94
Kri	0,60	0,39	0,92	0,32	0,03	0,58	0,47	0,03	0,94	0,81	0,07	0,93
BeP	0,16	0,33	0,54	0,001	0,00	0,31	0,17	-0,01	0,42	/	/	/
BbF	0,52	1,00	0,71	0,54	0,04	0,73	0,51	0,05	0,92	0,70	0,32	0,93
BkF	0,64	0,39	0,74	0,32	0,02	0,73	0,41	0,02	0,93	0,55	0,21	0,87
BaP	0,88	0,03	0,88	0,44	0,02	0,80	0,51	0,02	0,91	0,59	0,33	0,90
DahA	0,12	0,27	0,17	0,05	0,004	0,19	0,34	0,02	0,44	0,42	0,08	0,35
BghiP	0,57	0,23	0,77	0,54	0,07	0,79	0,57	0,18	0,86	0,57	1,08	0,83
IP	0,69	0,53	0,88	0,88	0,002	0,68	0,60	0,02	0,82	0,60	0,28	0,89

$(PAU)_{PM2,5}$ – masena koncentracija PAU u $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica

$(PAU)_{PM1}$ – masena koncentracija PAU u PM_1 frakciji lebdećih čestica

Tablica 45. Vrijednosti koeficijenta a i b jednadžbe linearne regresije te koeficijent korelacije r za svaki pojedini PAU izmjeren tijekom proljeća, ljeta, jeseni i zime 2011. godine (jednadžba linearne regresije $(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM10} \pm b$).

$(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM10} \pm b$												
PAU	zima			ljeto			proljeće			jesen		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Flu	0,21	0,30	0,52	0,17	0,02	0,36	0,37	0,06	0,54	0,34	0,11	0,67
Pir	0,19	0,26	0,38	0,30	0,01	0,42	0,35	0,05	0,49	0,37	0,10	0,62
BaA	0,51	0,09	0,91	0,23	0,02	0,45	0,55	0,03	0,86	0,27	0,14	0,68
Kri	0,37	0,37	0,82	0,38	0,01	0,49	0,56	0,04	0,88	0,27	0,23	0,78
BbF	0,42	0,36	0,84	0,64	-0,003	0,79	0,55	0,07	0,88	0,37	0,26	0,63
BkF	0,42	0,22	0,80	0,31	0,02	0,56	0,65	0,02	0,95	0,25	0,17	0,67
BaP	0,40	0,39	0,84	0,19	0,03	0,38	0,19	0,15	0,27	0,29	0,22	0,79
DahA	0,17	0,04	0,52	0,10	0,005	0,31	0,54	0,01	0,72	0,17	0,02	0,68
BghiP	0,29	1,02	0,77	0,50	0,05	0,62	0,63	0,08	0,96	0,17	0,63	0,59
IP	0,33	0,57	0,75	0,36	0,03	0,63	0,59	0,05	0,91	0,23	0,29	0,75

$(PAU)_{PM1}$ – masena koncentracija PAU u PM_1 frakciji lebdećih čestica

$(PAU)_{PM10}$ – masena koncentracija PAU u PM_{10} frakciji lebdećih čestica

Tablica 46. Vrijednosti koeficijenta a i b jednadžbe linearne regresije te koeficijent korelacije r za svaki pojedini PAU izmjeren tijekom proljeća, ljeta, jeseni i zime 2013. godine (jednadžba linearne regresije $(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM10} \pm b$).

PAU	$(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM10} \pm b$											
	zima			ljeto			proljeće			jesen		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Flu	0,87	0,37	0,77	0,31	0,005	0,57	0,34	-0,005	0,68	0,04	0,35	0,13
Pir	0,90	0,25	0,73	0,32	0,004	0,55	0,30	0,001	0,68	0,07	0,25	0,20
BaA	0,73	0,10	0,91	0,21	0,009	0,76	0,81	0,008	0,74	0,14	0,24	0,53
Kri	0,77	0,17	0,87	0,67	0,007	0,76	0,65	-0,01	0,83	0,26	0,14	0,62
BeP	/	/	/	0,71	-0,005	0,69	/	/	/	0,09	0,48	0,25
BbF	0,89	0,53	0,68	0,44	0,02	0,67	0,63	0,05	0,93	0,28	0,45	0,62
BkF	0,69	0,28	0,67	0,48	0,01	0,81	0,80	0,02	0,81	0,05	0,25	0,29
BaP	0,32	0,30	0,91	0,67	-0,01	0,84	0,56	-0,01	0,96	0,17	0,44	0,43
DahA	0,07	0,09	0,21	0,43	0,001	0,56	0,19	0,03	0,23	0,01	0,09	0,05
BghiP	0,38	0,75	0,77	0,54	0,07	0,68	0,31	0,02	0,77	0,16	0,78	0,38
IP	0,58	0,52	0,81	0,86	-0,008	0,70	0,49	0,005	0,51	0,11	0,56	0,28

$(PAU)_{PM1}$ – masena koncentracija PAU u PM_1 frakciji lebdećih čestica

$(PAU)_{PM10}$ – masena koncentracija PAU u PM_{10} frakciji lebdećih čestica

Tablica 47. Vrijednosti koeficijenata a i b jednadžbe linearne regresije te koeficijent korelacije r za svaki pojedini PAU izmjeren tijekom proljeća, ljeta, jeseni i zime 2014. godine (jednadžba linearne regresije $(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM10} \pm b$).

$(PAU)_{PM1} = a*(PAU)_{PM10} \pm b$												
PAU	zima			ljeto			proljeće			jesen		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Flu	0,23	0,70	0,32	0,07	0,04	0,20	0,47	0,04	0,55	0,20	0,20	0,41
Pir	0,53	0,56	0,61	0,32	0,02	0,47	0,43	0,04	0,58	0,37	0,12	0,68
BaA	0,39	0,20	0,84	0,24	0,02	0,46	0,06	0,06	0,34	0,48	0,12	0,92
Kri	0,59	0,24	0,92	0,19	0,03	0,50	0,18	0,09	0,49	0,55	0,08	0,94
BeP	0,15	0,36	0,53	/	/	/	0,66	-0,02	0,39	0,0005	0,0002	0,38
BbF	0,57	0,06	0,77	0,17	0,08	0,37	0,30	0,12	0,60	0,53	0,60	0,90
BkF	0,58	0,42	0,63	0,30	0,02	0,69	0,44	0,03	0,77	0,45	0,26	0,87
BaP	0,62	0,48	0,88	0,27	0,03	0,68	0,32	0,06	0,67	0,55	0,31	0,93
DahA	0,04	0,31	0,07	0,01	0,005	0,04	0,16	0,02	0,42	0,08	0,13	0,22
BghiP	0,41	1,05	0,72	0,26	0,13	0,71	0,21	0,31	0,59	0,39	1,11	0,87
IP	0,61	0,59	0,64	0,50	0,03	0,77	0,36	0,08	0,68	0,31	0,65	0,57

$(PAU)_{PM1}$ – masena koncentracija PAU u PM_1 frakciji lebdećih čestica

$(PAU)_{PM10}$ – masena koncentracija PAU u PM_{10} frakciji lebdećih čestica

Tablica 48. Korelacijski koeficijenti (r) između pojedinih PAU-a u PM₁₀ frakciji lebdećih čestica mjerenih od 1. siječnja do 31. prosinca 2014. godine (statistički značajni korelacijski koeficijenti su podebljani, p<0,05).

Flu	Flu	Pir	BaA	Kri	BeP	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP
Pir	0,58										
BaA	0,77	0,67									
Kri	0,77	0,75	0,95								
BeP	0,66	0,39	0,82	0,76							
BbF	0,83	0,69	0,93	0,94	0,77						
BkF	0,66	0,79	0,84	0,90	0,67	0,89					
BaP	0,63	0,80	0,79	0,84	0,57	0,87	0,95				
DahA	0,36	0,62	0,46	0,52	0,22	0,52	0,60	0,68			
BghiP	0,61	0,76	0,78	0,85	0,62	0,86	0,96	0,96	0,60		
IP	0,62	0,76	0,76	0,82	0,60	0,86	0,94	0,95	0,60	0,95	
PM ₁₀	0,50	0,52	0,55	0,60	0,47	0,57	0,56	0,52	0,31	0,55	0,53

Tablica 49. Korelacijski koeficijenti (r) između pojedinih PAU-a u PM_{2,5} frakciji lebdećih čestica mjerenih od 1. siječnja do 31. prosinca 2014. godine (statisitički značajni korelacijski koeficijenti su podebljani, p<0,05).

Flu	Flu	Pir	BaA	Kri	BeP	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP
Pir	0,93										
BaA	0,58	0,73									
Kri	0,64	0,78	0,96								
BeP	0,64	0,71	0,73	0,80							
BbF	0,60	0,73	0,94	0,92	0,78						
BkF	0,64	0,73	0,77	0,79	0,81	0,81					
BaP	0,66	0,76	0,76	0,76	0,75	0,82	0,90				
DahA	0,52	0,55	0,40	0,43	0,48	0,44	0,76	0,69			
BghiP	0,71	0,79	0,72	0,76	0,79	0,80	0,90	0,96	0,71		
IP	0,61	0,70	0,73	0,73	0,78	0,78	0,96	0,91	0,76	0,89	
PM _{2,5}	0,61	0,68	0,73	0,77	0,68	0,79	0,72	0,68	0,50	0,70	0,73

Tablica 50. Korelacijski koeficijenti (r) između pojedinih PAU-a u PM_1 frakciji lebdećih čestica mjenjenih od 1. siječnja do 31. prosinca 2014. godine (statisitički značajni korelacijski koeficijenti su podebljani, $p < 0,05$).

Flu	Flu	Pir	BaA	Kri	BeP	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP
Pir	0,79										
BaA	0,80	0,82									
Kri	0,78	0,87	0,96								
BeP	0,64	0,67	0,72	0,76							
BbF	0,72	0,75	0,94	0,93	0,72						
BkF	0,70	0,74	0,91	0,92	0,79	0,96					
BaP	0,71	0,78	0,93	0,90	0,70	0,94	0,91				
DahA	0,54	0,54	0,63	0,65	0,63	0,70	0,71	0,62			
BghiP	0,71	0,76	0,92	0,88	0,64	0,92	0,88	0,97	0,59		
IP	0,71	0,76	0,92	0,92	0,76	0,97	0,96	0,95	0,69	0,92	
PM_1	0,59	0,69	0,70	0,73	0,57	0,70	0,68	0,66	0,51	0,64	0,70

5.5. Određivanje potencijalnih izvora onečišćenja PAU-ima: faktorska analiza i dijagnostički omjeri masenih koncentracija

5.5.1. Faktorska analiza masenih koncentracija PAU-a

Izmjerene dnevne vrijednosti masenih koncentracija PAU-a na svim mjernim mjestima obuhvaćenim ovim istraživanjem podvrgnute su faktorskoj analizi. Faktorska analiza je provedena u cilju pronalaženja virtualnih varijabli koje bi mogle opisati međusobnu ovisnost PAU-a. Masene koncentracije PAU-a koje su bile ispod granice detekcije pri obradi rezultata faktorskom analizom uzete su kao polovica vrijednosti granice detekcije. Faktorska analiza je provedena po godišnjim dobima za svaki PAU izmjeren u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 frakciji tijekom 2011., 2013. i 2014. godine na mjernom mjestu A, a rezultati su prikazani u tablicama 51 – 53.

U PM_1 frakciji lebdećih čestica tijekom 2011. godine izdvojena su dva faktora u proljeće, dok je tijekom ljeta, jeseni i zime izdvojen samo jedan faktor koji je obuhvatio sve PAU-e zajedno. Tijekom proljeća prvi faktor združuje sve PAU-e, osim Flu i Pir, stoga se može pretpostaviti da ti PAU-i dolaze iz istog izvora. S obzirom da su Flu i Pir PAU s četiri aromatska prstena, samim time podložni su reakcijama oksidacije i fotooksidacije te lakše prelaze u plinovito stanje. Također, tijekom proljeća Flu i Pir mogu potjecati i iz drugih izvora onečišćenja, kao što je spaljivanje trave pri obradi travnatih površina [85,119,141,142]. Ukupna varijanca za oba faktora izdvojena u proljeće iznosila je 90 %, dok je varijanca za jedan faktor tijekom ljeta iznosila 76 %, jeseni 90 % i zimi 83 %. U $PM_{2,5}$ i PM_{10} frakciji lebdećih čestica tijekom 2011. godine izdvojen je po jedan faktor u proljeće, ljeto i jesen (združeni su svi PAU-i zajedno), dok su po dva faktora izdvojena za zimsko razdoblje mjerenja. Ukupna varijanca za $PM_{2,5}$ frakciju lebdećih čestica iznosila je 83 % u proljeće, 84 % u ljeto i 92 % u jesen. Ukupna varijanca koja opisuje dva faktora izdvojena za zimu iznosila je 93 %. Varijanca za PM_{10} frakciju iznosila je tijekom proljeća 84 %, ljeta 82 %, i jeseni 90 %, a za oba faktora u zimi ukupna varijanca je iznosila 95 %. Prvi faktor opisuje sve PAU-e, osim Flu i Pir, dok drugi faktor obuhvaća Flu i Pir. Ovaj drugi faktor predstavlja sagorijevanje drva u kućnim ložištima prilikom grijanja stambenih jedinica [85,119].

Tablica 51. Faktorska analiza masenih koncentracija PAU-a izmjerenih tijekom 2011. godine u PM₁, PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica. Značajni faktori su podebljani (> 0,7).

	PM ₁					PM _{2,5}					PM ₁₀				
	proljeće		ljetno	jesen	zima	proljeće		ljetno	jesen	zima	proljeće		ljetno	jesen	zima
	<i>faktor</i>					<i>faktor</i>					<i>faktor</i>				
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>
Flu	0,38	0,87	-0,78	-0,94	-0,81	-0,82	-0,84	-0,95	0,32	0,93	-0,88	-0,89	-0,95	0,28	0,94
Pir	0,19	0,96	-0,77	-0,93	-0,77	-0,73	-0,77	-0,96	0,27	0,95	-0,83	-0,86	-0,92	0,30	0,94
BaA	0,87	0,39	-0,90	-0,96	-0,97	-0,97	-0,96	-0,97	0,85	0,47	-0,95	-0,95	-0,97	0,73	0,62
Kri	0,84	0,43	-0,93	-0,96	-0,96	-0,93	-0,93	-0,96	0,79	0,57	-0,92	-0,94	-0,96	0,83	0,52
BbF	0,92	0,35	-0,95	-0,98	-0,97	-0,96	-0,96	-0,98	0,90	0,39	-0,95	-0,91	-0,93	0,86	0,47
BkF	0,96	0,21	-0,96	-0,98	-0,94	-0,98	-0,98	-0,98	0,89	0,37	-0,96	-0,97	-0,99	0,84	0,51
BaP	0,95	0,23	-0,96	-0,97	-0,97	-0,98	-0,96	-0,98	0,93	0,32	-0,97	-0,95	-0,97	0,91	0,40
DahA	0,85	0,17	-0,57	-0,89	-0,78	-0,90	-0,84	-0,90	0,85	0,13	-0,88	-0,57	-0,90	0,91	0,11
BghiP	0,87	0,30	-0,89	-0,92	-0,96	-0,96	-0,94	-0,92	0,94	0,30	-0,93	-0,96	-0,98	0,95	0,29
IP	0,84	0,43	-0,93	-0,95	-0,97	-0,88	-0,96	-0,97	0,91	0,35	-0,88	-0,97	-0,95	0,91	0,40
% varijance	64,9	25,3	75,9	89,9	83,4	83,4	84,1	91,6	64,4	29,5	84,1	81,7	90,4	62,1	33,2

Tablica 52. Faktorska analiza masenih koncentracija PAU-a izmjerenih tijekom 2013. godine u PM₁, PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica. Značajni faktori su podebljani (> 0,7).

	PM ₁						PM _{2,5}						PM ₁₀											
	zima		proljeće		ljeta		jesen		zima		proljeće		ljeta		jesen		zima		proljeće		ljeta		jesen	
	<i>faktor</i>						<i>faktor</i>						<i>faktor</i>											
	1	1	1	2	1	2	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2				
Flu	-0,93	-0,90	0,84	0,36	0,83	0,06	-0,88	0,86	0,37	0,91	0,21	0,73	0,13	0,86	0,11	0,94	0,17	-0,90	0,95	0,13				
Pir	-0,94	-0,90	0,87	0,34	0,96	0,12	-0,88	0,87	0,38	0,90	0,23	0,90	0,04	0,86	0,32	0,94	0,17	-0,93	0,36	0,81				
BaA	-0,98	-0,90	0,34	0,92	0,92	0,34	-0,97	0,56	0,75	0,91	-0,06	0,94	0,21	0,97	0,12	0,98	0,13	-0,94	0,27	0,90				
Kri	-0,99	-0,96	0,89	0,40	0,93	0,33	-0,96	0,81	0,56	0,89	0,33	0,96	0,21	0,97	0,17	0,98	0,12	-0,93	0,76	0,60				
BeP	-0,87	-0,94	0,81	0,37	0,41	0,82	-0,93	0,54	0,72	0,79	0,31	0,21	0,97	-0,13	0,96	0,03	0,93	-0,89	0,24	0,91				
BbF	-0,90	-0,97	0,91	0,29	0,38	0,83	-0,95	0,37	0,91	0,90	0,27	0,15	0,98	0,92	0,27	0,89	-0,15	-0,93	0,46	0,85				
BkF	-0,97	-0,96	0,41	0,88	0,98	0,13	-0,94	0,37	0,91	0,93	-0,16	0,96	0,25	0,80	0,53	0,97	0,22	-0,97	0,65	0,66				
BaP	-0,94	-0,73	0,91	0,35	0,97	0,19	-0,93	0,89	0,32	0,83	0,30	0,91	0,27	0,96	0,04	0,93	0,32	-0,97	0,78	0,61				
DahA	-0,39	-0,86	0,77	0,33	0,38	-0,52	-0,89	0,30	0,90	0,05	0,89	0,39	0,22	0,60	0,72	0,70	0,60	-0,83	0,79	0,26				
BghiP	-0,89	-0,97	0,30	0,91	0,96	0,22	-0,93	0,92	0,36	0,89	-0,19	0,88	0,33	0,97	0,05	0,91	0,35	-0,95	0,81	0,53				
IP	-0,97	-0,96	0,93	0,27	0,98	0,06	-0,96	0,80	0,42	0,81	0,41	0,94	0,09	0,56	-0,02	0,91	0,33	-0,87	0,83	0,51				
% varijance	81,7	84,1	58,1	30,9	68,5	18,0	86,6	49,2	41,3	70,0	13,5	61,6	20,9	67,2	17,8	76,7	15,7	84,9	45,0	43,9				

Tablica 53. Faktorska analiza masenih koncentracija PAU-a izmjerenih tijekom 2014. godine u PM₁, PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica. Značajni faktori su podebljani (> 0,7).

	PM ₁							PM _{2,5}							PM ₁₀									
	proljeće		ljetno		jesen		zima	proljeće		ljetno			jesen		zima		proljeće		ljetno		jesen		zima	
	<i>faktor</i>							<i>faktor</i>							<i>faktor</i>									
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>		
Flu	0,19	0,92	0,48	0,09	-0,77	0,81	0,10	-0,04	0,93	0,87	0,18	0,11	-0,72	0,54	0,48	0,84	0,34	0,29	0,86	-0,78	0,06	0,82		
Pir	0,22	0,93	0,87	-0,09	-0,89	0,85	0,16	-0,003	0,95	0,90	0,23	0,23	-0,82	0,73	0,52	0,90	0,32	0,25	0,91	-0,92	0,79	0,16		
BaA	0,86	0,37	0,84	0,03	-0,96	0,80	0,53	0,88	-0,04	0,53	0,77	0,21	-0,97	0,93	0,15	0,14	0,88	0,71	0,38	0,98	0,38	0,87		
Kri	0,90	0,33	0,91	0,12	-0,90	0,78	0,57	0,89	-0,03	0,27	0,88	0,11	-0,94	0,95	0,20	0,33	0,91	0,64	0,65	-0,97	0,50	0,79		
BeP	0,64	-0,10	-0,14	0,77	-0,42	0,44	0,82	0,69	0,64	0,23	0,19	0,88	-0,88	0,65	0,34	0,95	0,19	0,35	0,76	-0,88	0,06	0,85		
BbF	0,87	0,45	0,89	-0,03	-0,98	0,60	0,76	0,96	0,03	0,64	0,60	0,27	-0,98	0,95	0,11	0,34	0,89	0,76	0,07	-0,98	0,37	0,90		
BkF	0,88	0,45	0,91	0,27	-0,96	0,50	0,81	0,91	0,02	0,31	0,87	0,18	-0,98	0,41	0,82	0,39	0,86	0,89	0,40	-0,99	0,82	0,44		
BaP	0,86	0,47	0,94	0,24	-0,96	0,71	0,59	0,71	0,41	0,65	0,58	0,25	-0,97	0,40	0,85	0,94	0,32	0,83	0,48	-0,98	0,91	0,32		
DahA	0,75	0,32	0,36	0,71	-0,43	-0,02	0,77	0,73	0,11	0,02	0,80	0,11	-0,58	-0,20	0,89	0,26	0,80	0,61	0,32	-0,60	0,83	-0,05		
BghiP	0,57	0,66	0,83	0,41	-0,96	0,75	0,50	0,74	0,54	0,82	0,20	0,40	-0,96	0,39	0,82	0,94	0,30	0,70	0,47	-0,98	0,86	0,33		
IP	0,85	0,46	0,62	0,01	0,96	0,60	0,76	0,72	0,46	0,26	0,16	0,90	-0,95	0,34	0,88	0,92	0,33	0,87	0,37	-0,96	0,86	0,29		
% varijance	53,7	30,2	57,0	13,0	73,8	44,4	39,3	53,6	26,3	33,1	33,1	18,5	79,8	41,3	39,2	49,8	39,3	44,2	32,4	84,3	43,8	37,2		

Tijekom 2013. godine u PM_1 frakciji lebdećih čestica izdvojen je jedan faktor za proljeće i zimu združivši sve PAU-e zajedno, jer vjerojatno potječu iz istog izvora onečišćenja, dok su za ljetno i jesensko razdoblje mjerenja izdvojena dva faktora. Ukupna varijanca iznosila je 87 % u jesen, u ljeto 89 %, u proljeće 84 % i 82 % zimi. U jesen je faktorska analiza izdvojila u drugi faktor BeP i BbF, a u prvi faktor sve ostale PAU-e. Očito je da BeP i BbF tijekom jeseni potječu iz drugog izvora onečišćenja vjerojatno iz ispušnih plinova automobila s obližnje prometnice i parkirališta [85,141]. Za vrijeme ljetnog razdoblja mjerenja u drugom faktoru izdvojeni su PAU-i koji nisu bili sadržani u prvom faktoru: BaA, BkF, BghiP. Ovi PAU-i vjerojatno potječu od ispušnih plinova dizelskih motornih vozila [17,100,141,143]. U 2013. godini za $PM_{2,5}$ frakciju lebdećih čestica izdvojena su dva faktora u proljeće, ljeto i jesen, dok je za zimu izdvojen jedan faktor gdje su združeni svi PAU-i. Ukupna varijanca za $PM_{2,5}$ čestice iznosila je 90 % za oba faktora izdvojena u proljeće, 84 % u ljeto i 83 % za jesen. Varijanca zimi iznosila je 87 %. Tijekom proljeća prvi faktor združuje Flu, Pir, Kri, BaP, BghiP i IP, dok drugi faktor povezuje BaA, BeP, BbF, BkF i DahA, za koje je poznato da potječu od ispušnih plinova dizelskih motora i motornih vozila [143]. Stoga se može zaključiti da drugi faktor očigledno opisuje izvore bliske ispušnim plinovima motornih vozila. Tijekom ljetnog razdoblja mjerenja prvi faktor združuje sve PAU-e osim DahA, koji je izdvojen u drugom faktoru, a on ujedno spada u PAU-e veće molekulske mase. Tijekom jeseni u drugom faktoru izdvojeni su BeP i BbF, dok je prvi faktor obuhvatio sve ostale PAU-e. Isto je dobiveno i u PM_1 frakciji lebdećih čestica tijekom jeseni. U PM_{10} frakciji lebdećih čestica tijekom 2013. godine također su izdvojena dva faktora u proljeće, zimu i jesen, dok je za ljeto izdvojen jedan faktor. Ukupna varijanca iznosila je 93 % za oba faktora izdvojena u proljeće, 85 % u zimu i 89 % u jesen. Varijanca za jedan faktor izdvojen za ljeto iznosila je 85 %. Tijekom proljeća i zime drugi faktor izdvaja BeP i DahA od ostalih PAU-a te se stoga može pretpostaviti da taj faktor opisuje ispušne plinove motornih vozila kao jedan od izvora onečišćenja PAU-ima. Prvi faktor tijekom jeseni izdvojio je Flu, Kri, BkF, BaP, DahA, BghiP i IP odnosno PAU-e karakteristične za ispušne plinove, dok su ostali PAU-i izdvojeni drugim faktorom. Prema tome, može se pretpostaviti da su tijekom jeseni prisutni mješoviti izvori onečišćenja, kao što su ispušni plinovi motornih vozila i izgaranje krutih goriva [85].

Za masene koncentracije PAU-a izmjerene tijekom 2014. godine u PM_1 frakciji lebdećih čestica izdvojeno je po dva faktora u proljeće, ljeto i zimu, dok je u jesen izdvojen jedan faktor koji združuje sve PAU-e zajedno. Ukupna varijanca koja opisuje dva faktora iznosila je 84 % u proljeće, 70 % u ljeto i 83 % u zimu, varijanca koja opisuje jedan pronađen faktor u jesen iznosila je 74 %. U proljeće prvi faktor združio je sve PAU-e osim Flu, Pir i

BghiP (ispušni plinovi automobila). Tijekom ljeta također su izdvojena dva faktora. Jedan faktor je izdvojio BeP i DahA od ostalih PAU-a, kao i u ranijim godinama. Tijekom zime prvi faktor združio je Flu, Pir, BaA, Kri, BbF, BkF BaP, BghiP i IP, a to su PAU-i koji najvjerojatnije dolaze iz mješovitog izvora onečišćenja (gorenje trave, drva te ispušnih plinova), a drugi faktor je izdvojio BeP, BbF, BkF i DahA, koji su karakteristični za ispušne plinove dizelskih motornih vozila [17,100,141,143]. Faktorska analiza pokazuje da su na lokaciji A prisutni mješoviti izvori [85], ali i da ispušni plinovi motornih vozila očito predstavljaju značajan izvor onečišćenja zraka PAU-ima. U $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica izdvojen je jedan faktor u jesen koji združuje sve PAU-e zajedno, dok su tijekom proljeća i zime izdvojena dva faktora. PAU-i manjih molekulskih masa (Flu, Pir i BeP) koji nastaju izgaranjem trave i drva te su više podložni reakcijama oksidacije i fotooksidacije [141], izdvojili su se u proljeće od ostalih PAU-a. U zimskom dijelu godine u prvom faktoru zastupljeni su PAU-i manjih molekulskih masa, dok su u drugom faktoru zastupljeni PAU-i većih molekulskih masa. Stoga se može pretpostaviti da prvi faktor predstavlja izgaranje drva ili nekih drugih krutih goriva tijekom zime, a drugi faktor predstavlja ispušne plinove motornih vozila [17,85,100,141]. Tijekom ljetnog razdoblja mjerenja izdvojena su tri faktora. Prvi faktor izdvaja Flu, Pir, BbF, BaP i BghiP odnosno PAU-e koji su vjerojatno produkti spaljivanja ili nepotpunoga izgaranja [136,141], drugi faktor izdvaja BaA, BbF, BkF i DahA, koji nastaju izgaranjem benzina i dizela [17,100,136], dok treći faktor izdvaja BeP i IP. Ukupna varijanca iznosila je 80 % u proljeće, i zimu, dok je ukupna varijanca u ljeto iznosila 85 %, a u jesen 80 %. U PM_{10} frakciji lebdećih čestica izdvojena su dva faktora u proljeće, ljeto i zimu, dok je jedan faktor izdvojen za jesen koji združuje sve PAU-e zajedno. U proljeće prvi faktor združuje Flu, Pir, BeP, BaP, BghiP i IP. Može se pretpostaviti da ti PAU-i dolaze od spaljivanja otpada, trave, drva ili sličnih stvari tijekom proljeća [141]. Drugi faktor obuhvaća BaA, Kri, BbF, BkF i DahA (PAU-e veće molekulske mase) te se može pretpostaviti da oni potječu iz ispušnih plinova motornih vozila [17,100]. Za vrijeme ljetnog razdoblja mjerenja izdvojena su dva faktora. Drugi faktor izdvaja Flu, Pir, Kri, BeP, taj faktor vjerojatno predstavlja izvor onečišćenja koji dolazi od emisije dizelskih motornih vozila koje stanovništvo rabi pri košnji trave tijekom ljeta [85], dok prvi faktor združuje sve ostale PAU-e. Za vrijeme zimskog razdoblja mjerenja također su izdvojena dva faktora. Drugi faktor izdvaja Flu, BaA, Kri, BeP i BbF koji dolaze iz istog izvora onečišćenja, dok drugi faktor obuhvaća PAU-e većih molekulskih masa koji potječu vjerojatno iz ispušnih plinova motornih vozila [17,100]. Ukupna varijanca iznosila je u jesen 84 %, u proljeće 89 %, u ljeto 76 % te u zimi 81 %.

Sumarno može se zaključiti da su glavni izvori onečišćenja zraka PAU-ima na mjernom mestu A ispušni plinovi motornih vozila (uključujući i vozila na dizel), izgaranje drva, trave i drugoga otpada tijekom proljeća i ljeta te izgaranje drva u kućnim ložištima tijekom zime.

Faktorskoj analizi podvrgnuti su i rezultati mjerenja dobiveni na drugim urbanim lokacijama u Zagrebu u 2014. godini. Mjerno mjesto B karakterizira gust promet i smješteno je u blizini velikog raskrižja gdje se stvaraju gužve tijekom jutarnjih i popodnevnih sati kad ljudi idu na posao i s posla. Mjerno mjesto C također karakterizira gust promet i gusta naseljenost, no bilo je smješteno u okruženju stambenih zgrada u zapadnom dijelu Novog Zagreba. Faktorskom analizom dnevnih koncentracija PAU-a za svako godišnje doba posebno izdvojeni su faktori prikazani u tablici 54.

Na mjernom mjestu B izdvojena su dva faktora u proljeće i ljeto, dok je za jesen i zimu izdvojen po jedan faktor koji združuje sve PAU-e zajedno. U proljeće prvi faktor izdvaja sve PAU-e osim Flu, Pir i DahA koji su izdvojeni drugim faktorom. Pretpostavka je da drugi faktor predstavlja PAU-e iz ispušnih plinova benzinskih i dizelskih motornih vozila [85]. Za vrijeme ljetnoga razdoblja mjerenja prvi faktor je izdvojio Flu, Pir, Kri, BeP, BbF, BkF, BaP, BghiP te IP. Ovaj faktor može predstavljati mješoviti izvor onečišćenja tijekom ljeta (automobili, kamioni, autobusi te izgaranje drva) [85]. Drugi faktor izdvaja BaA, BbF, BkF te DahA odnosno PAU-e veće molekulske mase te se može pretpostaviti da oni potječu iz ispušnih plinova benzinskih motornih vozila [17,100]. Ukupna varijanca koja opisuje oba faktora izdvojena u proljeće iznosila je 82 %, dok je u ljeto ona iznosila 73 %. Varijanca tijekom jeseni i zime bila je 87 %, odnosno 83 %.

Na mjernom mjestu C dobivena su dva faktora za ljetno razdoblje mjerenja, dok je za ostala godišnja doba dobiven po jedan faktor koji ujedinjuje sve PAU-e zajedno. Ukupna varijanca za jedini pronađen faktor tijekom proljeća iznosila je 79 %, jeseni 85 % i zime 77 %. Varijanca koja opisuje dva faktora izdvojena u ljeto iznosila je 83 %. U vrijeme ljeta drugi faktor izdvaja DahA, dok su svi ostali PAU-i izdvojeni u prvom faktoru. Ovaj faktor vjerojatno predstavlja izvor onečišćenja koji dolazi od emisija iz kamiona koji kao gorivo rabe dizel ili biodizel [119,144].

Na jednom urbano – industrijskom mjernom mjestu D faktorska analiza izdvojila je u 2014. godini tri faktora za ljetno razdoblje, dva faktora za zimsko razdoblje te po jedan faktor za proljeće i jesen. U ljetnom razdoblju prvi faktor izdvojio je BaA, Kri, BbF, BkF, BaP, BghiP i IP. Taj faktor povezan je s emisijom iz Rafinerije koja je vjerojatno dominantan izvor onečišćenja na tom području. Drugi faktor združuje Flu, Pir i BeP, koji nastaju izgaranjem

dizelskog goriva te mogu potjecati iz ispušnih plinova dizelskih vozila ili rada drugih motora koji koriste dizel kao gorivo [85,141]. Treći faktor izdvojio je samo DahA koji je PAU velike molekulske mase i karakterističan je za ispušne plinove benzinskih motornih vozila [143]. U vrijeme zimskog razdoblja mjerenja izdvojena su dva faktora. Prvi faktor združuje Flu, Pir, BaA, Kri, BbF, BaP, BghiP i IP te je vjerojatno povezan s radom Rafinerije i s izgaranjem ulja koja se koriste u industriji [140,141]. Drugi faktor izdvojio je BaA, Kri, BeP, BbF, BaP i DahA. To su PAU-i s četiri i više aromatskih prstenova koji su karakteristični za ispušne plinove dizelskih motornih vozila [119,141,143]. Ukupna varijanca koja opisuje tri faktora izdvojena u ljeto iznosila je 85 %, dok je varijanca za dva faktora tijekom zime iznosila 84 %. Varijanca za jedan faktor pronađen u proljeće bila je 79 %, a u jesen 85 %.

Tablica 54. Faktorska analiza masenih koncentracija PAU-a izmjerenih na različitim urbanim i urbano-industrijskim lokacijama u Hrvatskoj. Značajni faktori su podebljani (> 0,7).

	Mjerno mjesto B						Mjerno mjesto C				Mjerno mjesto D							
	proljeće		ljetno		jesen	zima	proljeće		ljetno		jesen	zima	proljeće		ljetno		jesen	zima
	<i>faktor</i>						<i>faktor</i>				<i>faktor</i>							
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>
Flu	0,48	0,69	0,82	0,11	-0,86	-0,84	-0,65	0,82	0,26	-0,94	-0,71	-0,86	0,37	0,87	0,09	-0,73	0,96	0,21
Pir	0,40	0,77	0,88	0,09	-0,91	-0,92	-0,76	0,85	0,17	-0,97	-0,79	-0,71	0,49	0,83	0,03	-0,93	0,93	0,24
BaA	0,91	0,15	0,38	0,66	-0,98	-0,89	-0,92	0,77	-0,38	-0,95	-0,95	-0,82	0,87	0,30	0,29	-0,95	0,59	0,75
Kri	0,93	0,21	0,65	0,28	-0,98	-0,97	-0,93	0,97	-0,07	-0,99	-0,98	-0,92	0,83	0,07	0,36	-0,95	0,74	0,60
BeP	0,68	0,46	0,87	0,09	-0,95	-0,91	-0,88	0,91	-0,04	-0,88	-0,82	-0,95	0,05	0,76	0,34	-0,93	-0,01	0,96
BbF	0,89	0,33	0,64	0,53	-0,99	-0,97	-0,96	0,89	-0,07	-0,98	-0,96	-0,96	0,67	0,02	0,46	-0,99	0,63	0,73
BkF	0,93	0,29	0,76	0,57	-0,98	-0,96	-0,96	0,96	0,03	-0,96	-0,94	-0,96	0,79	0,48	0,08	-0,97	0,39	0,44
BaP	0,95	0,23	0,80	0,49	-0,98	-0,97	-0,97	0,91	0,21	-0,98	-0,98	-0,97	0,92	0,32	0,05	-0,98	0,84	0,51
DahA	-0,04	0,72	-0,01	0,82	-0,56	-0,75	-0,86	0,07	0,93	-0,47	-0,60	-0,67	0,12	0,22	0,85	-0,72	0,35	0,57
BghiP	0,95	0,22	0,85	0,36	-0,99	-0,93	-0,95	0,95	0,12	-0,99	-0,93	-0,95	0,80	0,50	-0,04	-0,99	0,96	0,24
IP	0,89	0,16	0,80	0,39	-0,97	-0,87	-0,89	0,85	0,02	-0,94	-0,90	-0,94	0,90	0,34	-0,06	-0,94	0,91	0,37
% varijance	62,1	20,3	52,2	21,2	86,7	83,2	79,2	71,9	10,7	85,3	76,9	79,2	47,3	26,9	11,7	84,9	52,9	31,4

Faktorska analiza provedena je i na rezultatima mjerenja s ruralnih lokacija u svrhu pronalaženja potencijalnih izvora onečišćenja. U tablici 55 prikazani su rezultati faktorske analize za tri ruralna mjerna mjesta F, G i H.

Na mjernom mjestu F koje je bilo smješteno u planinskom mjestu s malom razvijenom drvnom industrijom u Gorskom kotaru izdvojen je jedan faktor za vrijeme zimskog razdoblja mjerenja za sve PAU-e zajedno, te dva faktora tijekom ljetnog razdoblja. Ukupna varijanca za dva faktora tijekom ljeta iznosila je 86 %, dok je za jedan faktor tijekom zime iznosila 94 %. Prvi faktor izdvojen u ljeto obuhvatio je PAU-e s većom molekulskom masom. Drugi faktor izdvojio je Flu i Pir, vjerojatno zbog toga što oni lakše isparavaju s čestica i prije prelaze u plinovito stanje te su osjetljiviji na meteorološke uvjete od ostalih PAU-a [120]. Ovi PAU-i također nastaju i pri izgaranju drva [85,119].

Na ruralnom mjernom mjestu smještenom na sjevernom dijelu Hrvatske (G) izdvojena su dva faktora za oba razdoblja mjerenja. U ljetnom razdoblju prvi faktor izdvojio je PAU-e većih molekulskih masa, dok je drugi faktor izdvojio Flu, Pir, BaA i Kri. Drugi faktor vjerojatno predstavlja emisiju dizelskih motornih vozila i strojeva koje stanovništvo rabi pri obradi polja tijekom ljeta [85]. U proljeće prvi faktor je izdvojio PAU-e većih molekulskih masa dok je drugi faktor izdvojio Flu i Pir, PAU-i s četiri aromatska prstena koji su osjetljiviji na meteorološke uvjete i podložniji su procesima oksidacije i fotooksidacije za vrijeme sunčanih dana [120], a mogu potjecati i od izgaranja drva [85,119,141,142]. Ukupna varijanca koja opisuje dva faktora iznosila je 81 % u ljeto i 95 % u proljeće.

Za ruralno mjesto H, gdje su se masene koncentracije PAU-a mjerile tijekom ljetnog i zimskog razdoblja mjerenja, izdvojena su po dva faktora u oba mjerna razdoblja. Tijekom ljetnoga razdoblja mjerenja prvi faktor obuhvaća Flu, Pir, BbF, BkF, BghiP i IP. Pretpostavlja se da ti PAU-i vjerojatno nastaju pri spaljivanju ili nepotpunom izgaranju [136,141]. Drugi faktor združuje BaA, Kri, BaP i DahA koji mogu nastati kao produkti izgaranja benzina i dizela [17,100,136]. Tijekom zimskoga razdoblja mjerenja također su izdvojena dva faktora. Prvi faktor združuje PAU-e s većom molekulskom masom, koji vjerojatno potječu od izgaranja ulja ili drugih goriva, ili eventualno mogu biti doneseni vjetrom iz Rafinerije koja se nalazi na oko 50 km zračne udaljenosti. Drugi faktor izdvaja Flu i Pir, a to su PAU-i manjih molekulskih masa s četiri aromatska prstena koji nastaju pri izgaranju drva [85,119,141,142]. Stanovništvo se na mjernom mjestu H tijekom zime grije na drva, što je jedan od glavnih izvora Flu i Pir u zimskom razdoblju. Ukupna varijanca koja opisuje dva faktora iznosila je 90 % za ljetno i 96 % za zimsko razdoblje.

Tablica 55. Faktorska analiza masenih koncentracija PAU-a mjerenih na različitim ruralnim lokacijama u Hrvatskoj. Značajni faktori su podebljani (> 0,7).

	Mjerno mjesto F			Mjerno mjesto G				Mjerno mjesto H			
	ljetno		zima	ljetno		proljeće		ljetno		zima	
	<i>faktor</i>			<i>faktor</i>				<i>faktor</i>			
	1	2	1	1	2	1	2	1	2	1	2
Flu	0,27	0,90	-0,93	0,30	0,87	0,45	0,86	0,77	0,54	0,23	0,97
Pir	0,21	0,91	-0,92	0,26	0,91	0,11	0,98	0,72	0,58	0,30	0,95
BaA	0,92	0,23	-0,99	0,37	0,60	0,87	0,43	0,16	0,89	0,88	0,39
Kri	0,80	0,41	-0,99	0,32	0,82	0,86	0,46	0,61	0,75	0,82	0,55
BbF	0,95	0,25	-0,97	0,86	0,33	0,94	0,23	0,98	0,12	0,95	0,24
BkF	0,95	0,26	-0,98	0,90	0,35	0,96	0,25	0,97	0,17	0,97	0,26
BaP	0,94	0,27	-0,99	0,84	0,42	0,90	0,34	0,08	0,89	0,96	0,23
DahA	0,38	0,48	-0,95	0,60	0,48	0,92	0,09	0,29	0,85	0,78	0,48
BghiP	0,86	0,41	-0,99	0,92	0,26	0,95	0,24	0,91	0,32	0,96	0,23
IP	0,88	0,38	-0,97	0,92	0,30	0,95	0,28	0,97	0,17	0,94	0,31
% varijance	59,6	26,2	94,2	47,2	34,1	69,8	24,7	52,6	36,8	68,0	28,4

5.5.2. Dijagnostički omjeri masenih koncentracija pojedinih PAU-a

Dijagnostički omjeri masenih koncentracija upotrebljavaju se za kvalitativnu identifikaciju izvora onečišćenja. Ovu metodu određivanja izvora onečišćenja prvi put su primijenili Daisey i suradnici [145], a poslije su je koristili mnogi drugi autori. U ovome istraživanju omjeri masenih koncentracija pojedinih PAU-a izračunati su za svako mjerno mjesto po sezonama, kako bi se bolje dobio uvid u potencijalne izvore onečišćenja. Da bi se izbjegao utjecaj pojedinih faktora, npr. različite hlapljivosti, različite topivosti u vodi i adsorpcije određivani su omjeri između PAU-a sličnih molekularnih masa [146].

Omjeri $IP/(IP+BghiP)$, $BaA/(BaA+Kri)$ i $IP/BghiP$ ukazuju na izvor onečišćenja koji dolazi od ispušnih plinova dizelskih motornih vozila. Prema literaturi omjer masenih koncentracija $IP/(IP+BghiP)$ manji od 0,5 karakterističan je za izgaranje nafte, ukoliko je taj omjer veći od 0,7 radi se o gorenju drva [17,106,147]. Omjer $BaA/(BaA+Kri)$ između 0,38 – 0,65 karakterističan je za dizel, dok omjer između 0,33 – 0,38 ukazuje na benzin. Izgaranje ugljena ili koksa karakterizira vrijednost omjera $BaA/(BaA+Kri)$ 0,48, dok je vrijednost 0,46 karakteristična za izgaranje drva [41,119,147,148]. Ako se omjer masenih koncentracija

IP/BghiP kreće oko 1, on je specifičan za dizelska motorna vozila. Vrijednost ovoga omjera oko 0,4 ukazuje na ispušne plinove benzinskih motornih vozila [17,61,143]. Vrijednost omjera BaP/BghiP između 0,3 i 0,4 karakteristična je za ispušne plinove automobila, no ako je taj omjer između 0,46 – 0,81 tada se radi o izgaranju dizela, a kod omjera 0,9 – 6,6 o gorenju ugljena [17,119,149,150]. Omjer BaP/(BaP+Kri) < 0,5 karakterističan je za dizel, dok omjer > 0,5 ukazuje na benzin [17,85,119]. Omjer Flu/(Flu+Pir) između 0,2 i 0,5 karakterizira ispušne plinove motornih vozila, a ako se on kreće od 0,4 do 0,5 karakterističan je za sagorijevanje tekućih fosilnih goriva. Omjer Flu/(Flu+Pir) veći od 0,5 ukazuje na sagorijevanje drva, ugljena i trave kao mogućih izvora onečišćenja [147,151]. Nedavna istraživanja pokazala su da omjer Flu/(Flu+Pir) ima ograničenu primjenu, jer su to PAU-i manjih molekularskih masa koji su podložniji atmosferskim reakcijama te na njih veliki utjecaj imaju i meteorološki uvjeti [120,146,152]. Zbog toga se za određivanja izvora onečišćenja upotrebljuju i druge metode, kao što je ranije spomenuta faktorska analiza [120].

Rezultati masenih omjera pojedinih PAU-a izračunati za 2011., 2013. i 2014. godinu za mjerno mjesto A prikazani su u tablicama 56 – 58. Na slikama od 23 do 26 prikazane su dnevne vrijednosti omjera masenih koncentracija pojedinih PAU-a za sva mjerna mjesta obuhvaćena ovim istraživanjem.

Tablica 56. Srednje godišnje vrijednosti omjera masenih koncentracija pojedinih PAU-a izmjerenih tijekom 2011. godine u PM₁, PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica na mjernom mjestu A.

	IP/(IP+BghiP)	BaP/BghiP	Flu/(Flu+Pir)	BaA/(BaA+Kri)	IP/BghiP	BaP/(BaP+Kri)
PM₁						
Proljeće	0,38	0,38	0,59	0,40	0,63	0,53
Ljeto	0,39	0,46	0,57	0,41	0,66	0,56
Jesen	0,38	0,56	0,55	0,35	0,61	0,57
Zima	0,37	0,59	0,59	0,39	0,60	0,50
PM_{2,5}						
Proljeće	0,39	0,35	0,62	0,44	0,64	0,56
Ljeto	0,36	0,50	0,62	0,40	0,59	0,57
Jesen	0,39	0,62	0,56	0,37	0,64	0,55
Zima	0,38	0,64	0,57	0,37	0,63	0,50
PM₁₀						
Proljeće	0,40	0,36	0,58	0,39	0,67	0,51
Ljeto	0,42	0,61	0,54	0,42	0,77	0,52
Jesen	0,38	0,53	0,58	0,39	0,61	0,61
Zima	0,36	0,55	0,57	0,36	0,56	0,49

Tablica 57. Srednje godišnje vrijednosti omjera masenih koncentracija pojedinih PAU-a izmjerenih tijekom 2013. godine u PM₁, PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica na mjernom mjestu A.

	IP/(IP+BghiP)	BaP/BghiP	Flu/(Flu+Pir)	BaA/(BaA+Kri)	IP/BghiP	BaP/(BaP+Kri)
PM₁						
Proljeće	0,29	1,00	0,25	0,36	0,49	0,54
Ljeto	0,28	0,48	0,26	0,36	0,66	0,47
Jesen	0,37	0,56	0,29	0,42	0,59	0,57
Zima	0,36	0,58	0,32	0,37	0,61	0,49
PM_{2,5}						
Proljeće	0,37	0,58	0,52	0,32	0,60	0,47
Ljeto	0,46	0,62	0,53	0,22	0,83	0,50
Jesen	0,24	0,41	0,63	0,34	0,33	0,59
Zima	0,32	0,53	0,54	0,32	0,61	0,52
PM₁₀						
Proljeće	0,28	0,48	0,56	0,28	0,41	0,61
Ljeto	0,40	0,53	0,52	0,46	0,56	0,60
Jesen	0,31	0,51	0,39	0,36	0,46	0,51
Zima	0,31	0,54	0,50	0,31	0,59	0,57

Tablica 58. Srednje godišnje vrijednosti omjera masenih koncentracija pojedinih PAU-a izmjerenih tijekom 2014. godine u PM₁, PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica na mjernom mjestu A.

	IP/(IP+BghiP)	BaP/BghiP	Flu/(Flu+Pir)	BaA/(BaA+Kri)	IP/BghiP	BaP/(BaP+Kri)
PM₁						
Proljeće	0,25	0,25	0,74	0,36	0,34	0,40
Ljeto	0,24	0,31	0,61	0,41	0,48	0,54
Jesen	0,27	0,45	0,52	0,39	0,44	0,61
Zima	0,25	0,42	0,69	0,34	0,40	0,81
PM_{2,5}						
Proljeće	0,29	0,42	0,90	0,34	0,58	0,55
Ljeto	0,49	0,44	0,83	0,41	0,61	0,40
Jesen	0,26	0,41	0,51	0,40	0,41	0,62
Zima	0,27	0,40	0,72	0,33	0,82	0,55
PM₁₀						
Proljeće	0,37	0,29	0,60	0,32	0,40	0,71
Ljeto	0,39	0,47	0,34	0,33	0,59	0,62
Jesen	0,36	0,35	0,69	0,33	0,35	0,67
Zima	0,35	0,38	0,56	0,39	0,36	0,59

Prosječni omjer Flu/(Flu+Pir) tijekom 2011. godine bio je veći od 0,5 za sve tri frakcije lebdećih čestica tijekom svih godišnjih doba, što upućuje na izgaranje drva kao izvor PAU-a [147,151]. Isto je pronađeno i za PM₁ frakciju lebdećih čestica tijekom 2014., PM_{2,5} frakciju lebdećih čestica tijekom 2013.g. i 2014. godine te za PM₁₀ frakciju u 2013. i 2014. godini tijekom proljeća, ljeta i zime. Prosječni omjer Flu/(Flu+Pir) za PM₁ frakciju lebdećih čestica u 2013. bio je između 0,36 i 0,42, što je karakteristično za ispušne plinove automobila.

Omjeri koji ukazuju na zastupljenost dizelskih motornih vozila kao izvora onečišćenja zraka su: IP/(IP+BghiP), BaA/(BaA+Kri) i IP/BghiP. Omjer IP/(IP+BghiP) bio je u prosjeku najveći u PM₁ i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica u ljeto 2011. godine (0,39 u PM₁, a 0,42 u PM₁₀), dok je u PM_{2,5} frakciji tijekom iste te godine najveći bio u proljeće i jesen (0,39). Dijagnostički omjer IP/(IP+BghiP) tijekom 2013. i 2014. godine u sve tri frakcije lebdećih čestica bio je manji od 0,5, što prema literaturi ukazuje da je izvor onečišćenja izgaranje nafte [17,106,147].

Srednja vrijednost omjera BaA/(BaA+Kri) u PM₁ frakciji lebdećih čestica tijekom 2011. godine iznosila je 0,35 za jesen, 0,39 za zimu, 0,40 za proljeće i 0,41 za ljeto. U PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica taj omjer je bio sličnih vrijednosti kao i u PM₁ frakciji.

Vrijednost omjera BaA/(BaA+Kri) između 0,38 – 0,65 pokazuje dizel kao dominantan izvor onečišćenja zraka s PAU-ima u PM₁ frakciji lebdećih čestica tijekom proljeća, ljeta i zime [41,119,147,148]. U jesen je isti omjer bio 0,35, što upućuje na benzin kao dominantni izvor onečišćenja [41,119,147,148]. Dizel je također dominantan izvor onečišćenja zraka tijekom proljeća i ljeta za PAU-e vezane na PM_{2,5} frakciju, dok je u jesen i zimu prisutan benzin kao izvor onečišćenja. Isto je dobiveno i za PAU-e vezane na PM₁₀ frakciju lebdećih čestica.

Omjer IP/BghiP tijekom 2011. godine kretao se od 0,60 zimi do 0,66 ljeti u PM₁ frakciji, dok je u PM_{2,5} frakciji taj omjer je bio od 0,59 ljeti do 0,64 u proljeće. U PM₁₀ frakciji isti omjer imao je vrijednost od 0,56 zimi do 0,77 ljeti. Omjeri IP/BghiP dobiveni ovim istraživanjem upućuju da su oboje, i benzin i dizel, zastupljeni kao izvori onečišćenja na mjernom mjestu A. Prema literaturi omjer IP/BghiP za ispušne plinove benzinskih motornih vozila kreće oko 0,4, a za dizelska motorna vozila taj je omjer približno 1 [17,61,143]. Omjer IP/BghiP u 2013. godini kretao se od 0,49 u proljeće do 0,66 u ljeto u PM₁ frakciji, za PM_{2,5} frakciju taj omjer bio je 0,33 u jesen te 0,61 u zimu. U PM₁₀ frakciji isti omjer imao je vrijednost od 0,41 u proljeće do 0,59 u zimu. Tijekom 2014. godine taj omjer se kretao između 0,3 – 0,6 u sve tri frakcije mjerenja, osim za zimu u PM_{2,5} frakciji kada je iznosio 0,82. Ukoliko se omjer masenih koncentracija IP/BghiP kreće oko 1 radi se o ispušnim plinovima dizelskih motornih vozila, dok vrijednost ovoga omjera oko 0,4 ukazuje na ispušne plinove benzinskih motornih vozila [17,61,143]. Omjeri IP/BghiP dobiveni u ovom istraživanju ukazuju na zastupljenost oba izvora onečišćenja (benzina i dizela) na mjernom mjestu A tijekom 2013. godine te na veću zastupljenost ispušnih plinova benzinskih motornih vozila kao izvora PAU-a tijekom 2014. godine.

Omjer BaP/BghiP u ovom istraživanju u proljeće 2011. godine za sve tri frakcije lebdećih čestica bio je manji od 0,4, što sugerira da su kao izvor onečišćenja prisutni ispušni plinovi automobila. Za ostala godišnja doba vrijednost istog omjera bila je veća od 0,46, što je karakteristično za izgaranje dizela [17,119,149,150]. Omjer BaP/BghiP tijekom 2013. godine bio je veći od 0,46 u PM₁ i PM₁₀ frakciji lebdećih čestica za sva godišnja doba, dok je u proljeće u PM₁ frakciji taj omjer iznosio 1. Isti omjer u PM_{2,5} frakciji je bio ispod 0,46 tijekom jeseni. Što se tiče 2014. godine za sve tri frakcije taj omjer je bio manji od 0,46. Prema literaturi vrijednosti omjera BaP/BghiP između 0,3 i 0,4 karakteristične su za onečišćenje uslijed ispušnih plinova automobila, između 0,46 – 0,81 za izgaranja dizela, a ako je omjer veći od 0,9 za gorenje ugljena [17,119,149,150].

Omjer BaP/(BaP+Kri) bio je veći od 0,5 za sva godišnja doba u sve tri frakcije mjerene tijekom 2011. godine, što je karakteristično za izgaranje benzina [17,85,119], a slično je bio i

u 2013. i 2014. godini (osim za PM_1 i $PM_{2,5}$ u proljeće i ljeto, kada je uočljiv i utjecaj dizela) [1785,119].

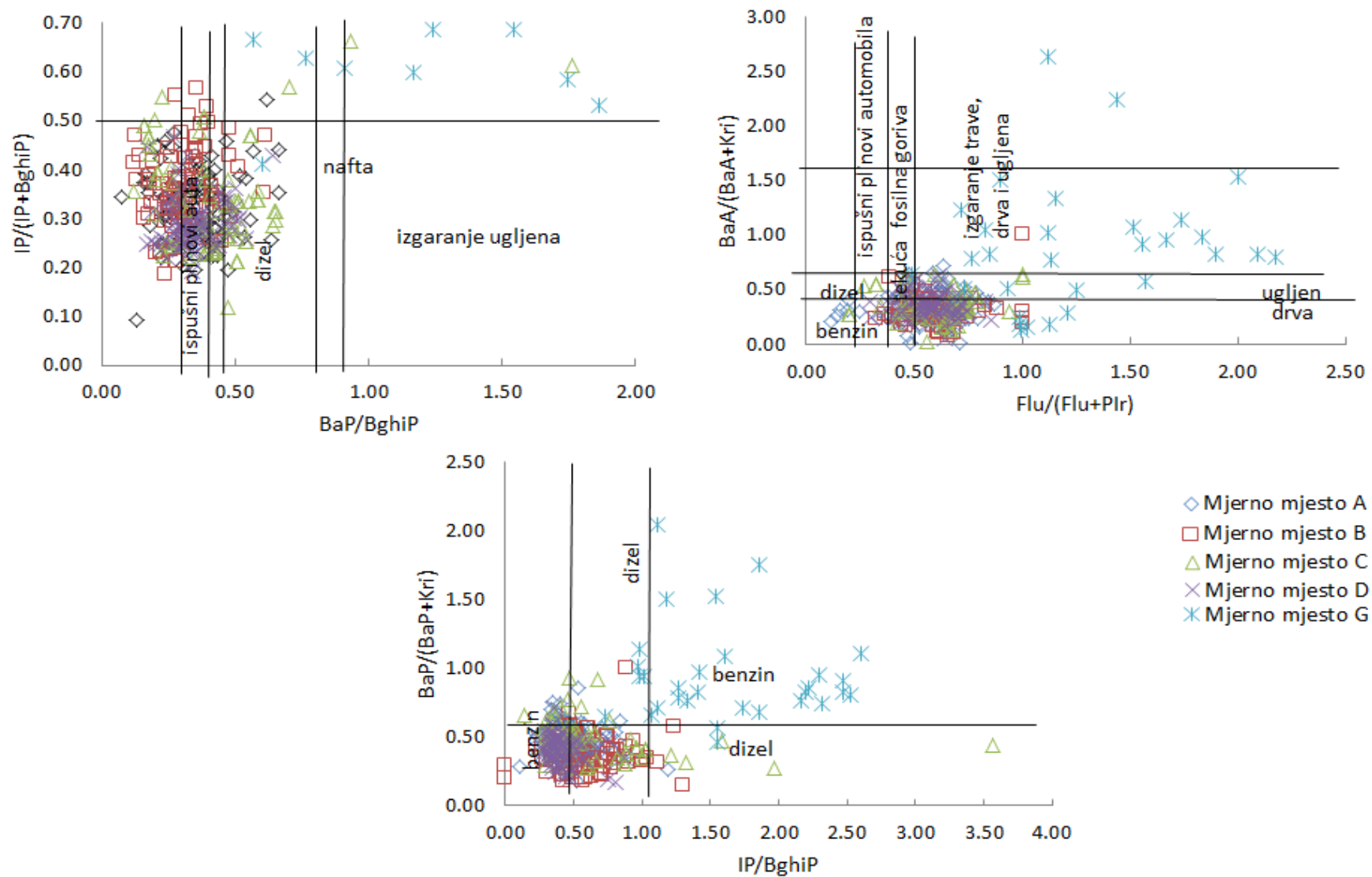
Prosječni omjer $BaA/(BaA+Kri)$ u PM_1 frakciji kretao se između 0,35 i 0,42 za sve tri godine. Slične su vrijednosti dobivene u 2011. i 2014. za $PM_{2,5}$ frakciju (0,33-0,44) i PM_{10} frakciju (0,32-0,42). Prema literaturi vrijednost omjera $BaA/(BaA+Kri)$ između 0,38 – 0,65 karakteristična je za izgaranje dizela, dok omjer između 0,33 – 0,38 ukazuje na izgaranje benzina. Ovakve granične prosječne vrijednosti kao i slike 23-26 potvrđuju zastupljenost oba izvora (benzina i dizela). Utjecaj izgaranja benzina kao izvora prevladao je jedino u 2013. godini za $PM_{2,5}$ frakciju te za PM_{10} frakciju u proljeće i zimu.

Sumarno, na temelju dijagnostičkih omjera određenih na mjernom mjestu A (tablice 56-58 i slike 23-26) može se zaključiti da su izgaranje benzina i dizela iz motornih vozila bili značajan izvor PAU-a kroz sve tri promatrane godine i za sve frakcije. Utjecaj izgaranja dizela kao izvora bio je jače izražen u 2013. i 2014. godini (osim u proljeće i ljeto za $PM_{2,5}$ i PM_{10} frakciju), dok je kod PM_1 naglašeno izgaranje benzina. Izgaranje krutih goriva (drvo) također je bilo značajan izvor onečišćenja zraka PAU-ima kroz cijelo razdoblje, osim u 2013. godini za PM_1 frakciju i ljeto 2014. za PM_{10} frakciju.

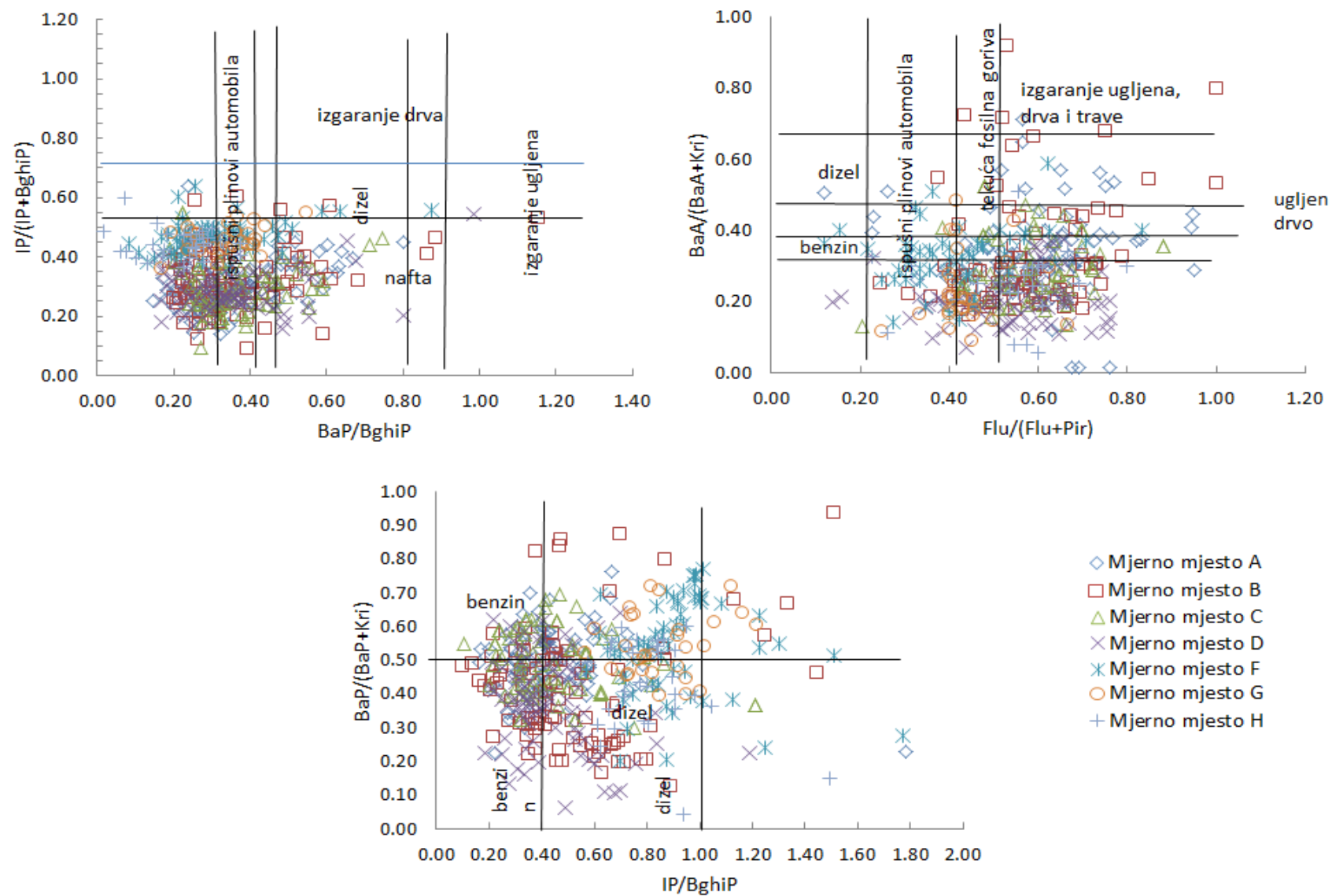
Dijagnostički omjeri PAU-a također su određivani i na ostala tri urbana te tri ruralna i mjesta u Hrvatskoj. Omjeri pojedinih PAU-a u PM_{10} frakciji izračunati za ruralna i urbana mjerna mjesta obuhvaćena ovim istraživanjem prikazani su u tablici 59, a na slikama 23 - 26 prikazane su dnevne vrijednosti dijagnostičkih omjera.

Tablica 59. Srednje vrijednosti omjera masenih koncentracija pojedinih PAU-a izmjerenih na različitim ruralnim i urbanim lokacijama u Hrvatskoj.

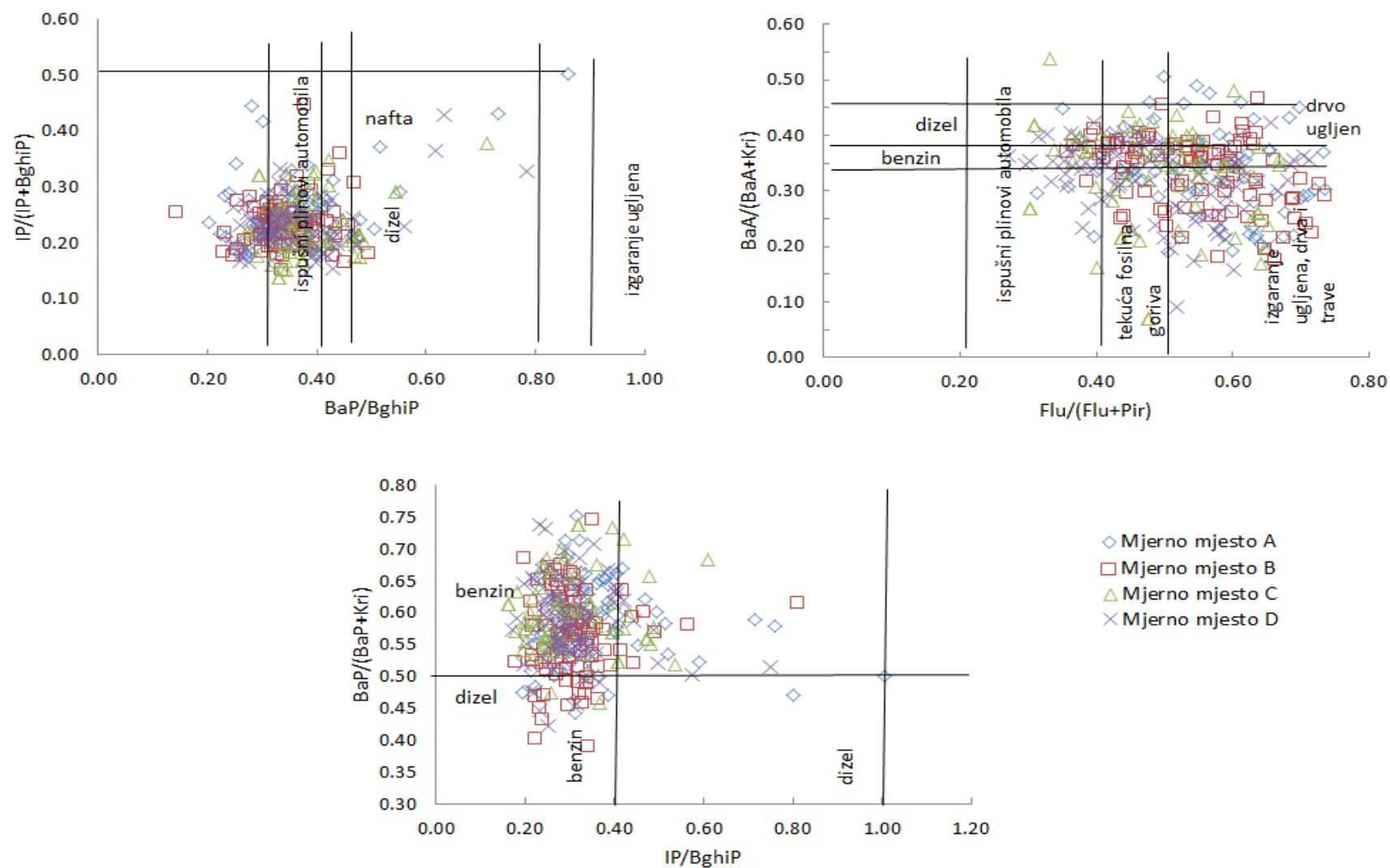
	IP/(IP+BghiP)	BaP/BghiP	Flu/(Flu+Pir)	BaA/(BaA+Kri)	IP/BghiP	BaP/(BaP+Kri)
Mjerno mjesto B						
Proljeće	0,35	0,31	0,46	0,30	0,57	0,37
Ljeto	0,32	0,37	0,49	0,33	0,52	0,41
Jesen	0,24	0,34	0,55	0,33	0,31	0,56
Zima	0,30	0,48	0,56	0,37	0,45	0,40
Mjerno mjesto C						
Proljeće	0,34	0,48	0,51	0,37	0,59	0,48
Ljeto	0,29	0,35	0,53	0,29	0,43	0,49
Jesen	0,23	0,38	0,49	0,33	0,30	0,60
Zima	0,30	0,56	0,57	0,41	0,45	0,45
Mjerno mjesto D						
Proljeće	0,29	0,34	0,50	0,35	0,42	0,40
Ljeto	0,29	0,34	0,50	0,21	0,44	0,36
Jesen	0,23	0,36	0,49	0,32	0,31	0,58
Zima	0,30	0,50	0,56	0,38	0,44	0,40
Mjerno mjesto F						
Ljeto	0,47	0,31	0,37	0,33	0,91	0,54
Zima	0,61	1,62	0,49	0,46	1,61	0,48
Mjerno mjesto G						
Ljeto	0,46	0,33	0,40	0,23	0,86	0,54
Proljeće	0,57	0,77	0,61	0,35	1,35	0,50
Mjerno mjesto H						
Ljeto	0,44	0,22	0,42	0,24	0,81	0,42
Zima	0,40	0,57	0,57	0,38	0,66	0,43



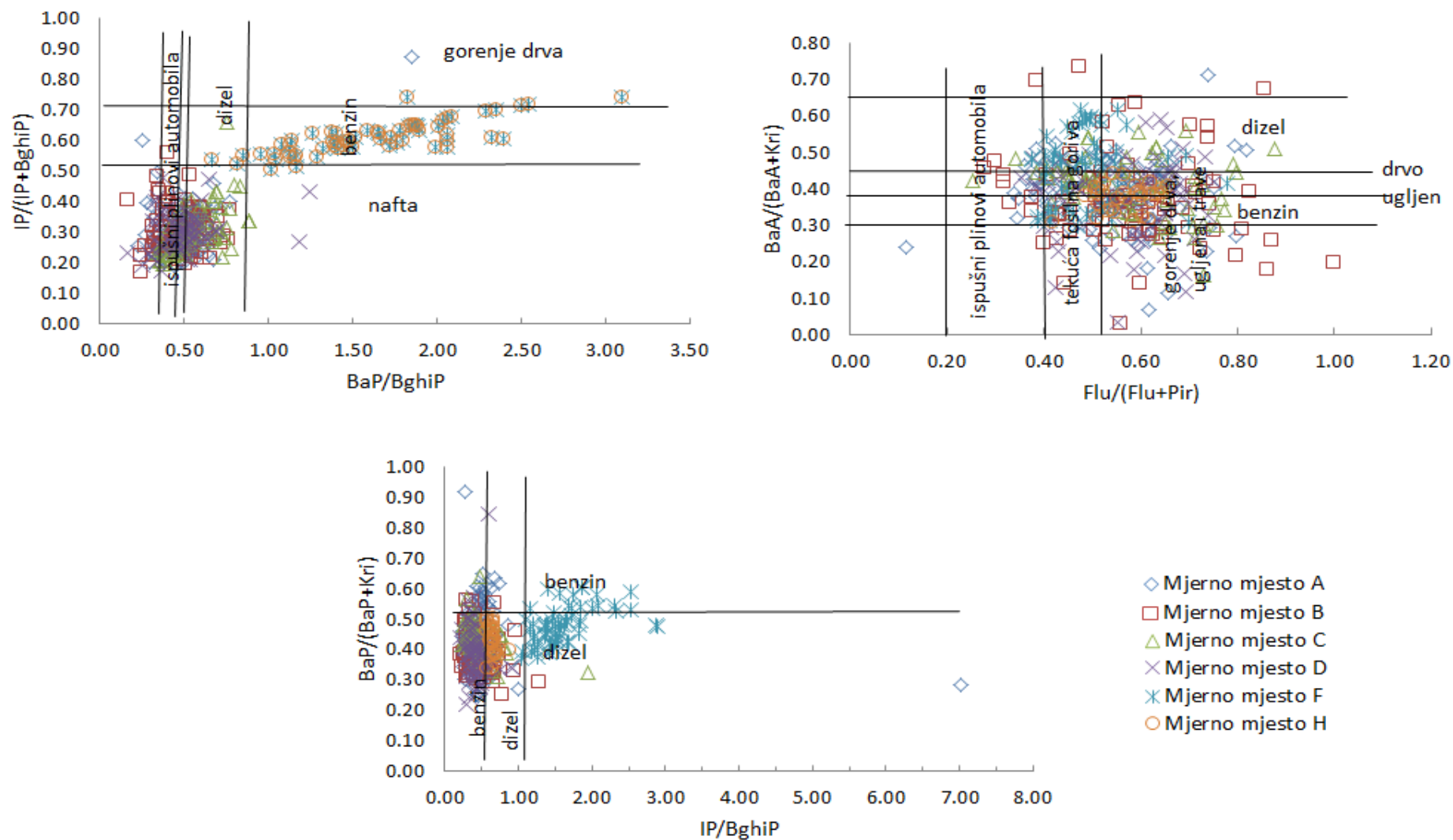
Slika 23. Dijagnostički omjeri PAU-a u proljeće za sva mjerna mjesta u Hrvatskoj.



Slika 24. Dijagnostički omjeri PAU-a ljeti za sva mjerna mjesta u Hrvatskoj.



Slika 25. Dijagnostički omjeri PAU-a u jesen za sva mjerna mjesta u Hrvatskoj.



Slika 26. Dijagnostički omjeri PAU-a zimi za sva mjerna mjesta u Hrvatskoj.

Na urbanom mjernom mjestu B koje je bilo smješteno u blizini većeg raskršća u Zagrebu omjer IP/(IP+BghiP) iznosio je 0,35 u proljeće, 0,32 u ljeto, 0,24 u jesen i 0,30 zimi. Dobivene vrijednosti omjera IP/(IP+BghiP) karakteristične su za izgaranje nafte [17,106,147]. Omjer BaA/(BaA+Kri) bio je 0,30 u proljeće i 0,37 zimi, što ukazuje na izgaranje benzina kao izvora onečišćenja zraka [41,119,147,148]. Omjer IP/BghiP iznosio je 0,57 u proljeće, 0,52 u ljeto, 0,31 u jesen i 0,45 u zimu. Takve vrijednosti omjera IP/BghiP karakteristične su za ispušne plinove benzinskih motornih vozila [17,61,143]. Omjer BaP/BghiP tijekom proljeća, ljeta i jeseni bio je između 0,3 – 0,4, što također upućuje na ispušne plinove automobila kao izvora PAU-a. Zimi taj omjer iznosio je 0,48, što je karakteristično za izgaranje dizela [17,119,149,150]. Omjer Flu/(Flu+Pir) imao je najnižu vrijednost tijekom proljeća (0,46) te najvišu tijekom zime (0,56). S obzirom da je vrijednost istog omjera bliska vrijednost od 0,5 može se reći da je prisutan mješoviti izvor onečišćenja odnosno kombinacija ispušnih plinova automobila i izgaranja tekućih fosilnih goriva [147,151]. Omjer BaP/(BaP+Kri) bio je manji od 0,5 za sva godišnja doba, osim za jesen, kad je iznosio 0,56. Omjer BaP/(BaP+Kri) manji od 0,5 karakterističan je za izgaranje dizela, dok omjer veći od 0,5 ukazuje na izgaranje benzina [17,85,119]. Iz dobivenih dijagnostičkih omjera proizlazi da su na mjernom mjestu B kroz sva četiri godišnja doba dominantni izvori onečišćenja zraka s PAU-ima ispušni plinovi motornih vozila na benzin ili dizel. Ovi izvori onečišćenja ne iznenađuju s obzirom da je mjerno mjesto B bilo smješteno u blizini prometnice te u neposrednoj blizini stambenih objekata koji se griju na toplanu ili plin.

Na mjernom mjestu C, smještenom u Novom Zagrebu, u dijelu grada s intenzivnim prometom i velikom naseljenosti, dobiven je prosječni omjer IP/(IP+BghiP) manji od 0,5 tijekom svih godišnjih doba, što je karakteristično za izgaranje nafte [17,106,147]. Prosječni omjer BaP/BghiP bio je 0,35 u ljeto i 0,38 u jesen, što upućuje na ispušne plinove motornih vozila kao izvora PAU-a. U proljeće je taj omjer iznosio 0,48, a zimi 0,56, što ukazuje na izgaranje dizela kao mogućeg izvora onečišćenja [17,119,149,150]. Dijagnostički omjer Flu/(Flu+Pir) kretao se oko 0,5 za sva godišnja doba, osim za zimu kad je bio nešto viši te je iznosio 0,57. Prema literaturi vrijednost omjera Flu/(Flu+Pir) između 0,4 - 0,5 karakterističan je za sagorijevanje tekućih fosilnih goriva, dok omjer veći od 0,5 ukazuje na sagorijevanje drva, ugljena i trave kao mogućih izvora onečišćenja [147,151]. Omjer BaA/(BaA+Kri) u proljeće je bio 0,37, u ljeto 0,29, u jesen 0,33 te u zimu 0,41. Vrijednosti tih omjera karakteristični su za izgaranje dizela i benzina [41,119,147,148]. Omjer masenih koncentracija IP/BghiP iznosio je oko 0,4 tijekom svih godišnjih doba, što ukazuje na ispušne plinove benzinskih motornih vozila kao izvor onečišćenja zraka PAU-ima [17,61,143].

Prosječni omjer BaP/(BaP+Kri) bio je manji od 0,5 za sva godišnja doba, osim za jesen, kad je taj omjer iznosio 0,60. Prema literaturnim podacima omjer BaP/(BaP+Kri) < 0,5 karakterističan je za izgaranje dizela, a omjer > 0,5 ukazuje na izgaranje benzina [17,85,119]. Stoga se može zaključiti da na mjernom mjestu C postoji mješoviti izvor onečišćenja koji uključuje sagorijevanje tekućih fosilnih goriva te sagorijevanje drva. Doprinos prometa motornih vozila (na benzin i dizel) bio je prisutan tijekom cijele godine, dok je doprinos ostalih navedenih izvora bio više izražen tijekom hladnijeg dijela godine.

Prosječni omjer IP/(IP+BghiP) na urbano-industrijskom mjernom mjestu D kretao se od 0,23 u jesen do 0,30 zimi. Omjeri manji od 0,5 karakteristični su za izgaranje nafte [17,106,147]. Omjer BaP/BghiP tijekom proljeća, ljeta i jeseni bio je od 0,34 – 0,36, dok je tijekom zime taj omjer iznosio 0,50. Vrijednost omjera BaP/BghiP između 0,3 i 0,4 karakteristične su za ispušne plinove automobila, a između 0,46 – 0,81 za izgaranje dizela [17,119,149,150]. Prosječni omjer Flu/(Flu+Pir) na mjernom mjestu C bio je oko 0,5 u proljeće, ljeto i jesen, što ukazuje na sagorijevanje tekućih fosilnih goriva kao izvor PAU-a osim zimi, kada je omjer bio veći od 0,5, što ukazuje na sagorijevanje drva i ugljena kao mogućih izvora onečišćenja [147,151]. Omjer BaA/(BaA+Kri) bio je 0,35 u proljeće, 0,21 u ljeto, 0,32 u jesen i 0,38 u zimu. Dobivene vrijednosti omjera BaA/(BaA+Kri) karakteristične su za izgaranje benzina [41,119,147,148]. Omjer IP/BghiP kretao se oko 0,4 za sva godišnja doba, što ukazuje da su izvor onečišćenja bili ispušni plinovi benzinskih motornih vozila [17,61,143]. Omjer BaP/(BaP+Kri) bio je manji od 0,5 u proljeće, ljeto i zimu, dok je tijekom jeseni iznosio 0,58. Omjer < 0,5 karakterističan je za izgaranje dizela, a omjer > 0,5 ukazuje na izgaranje benzina [17,85,119]. Zaključno, dijagnostički omjeri na mjernom mjestu D upućuju na ispušne plinove automobila i izgaranje nafte kao kontinuirani izvor PAU-a tijekom cijele godine, a zimi postoji i doprinos onečišćenju zraka od izgaranja krutih goriva (drvo ili ugljen) i tekućih fosilnih goriva (loživo ulje).

Dijagnostički omjeri na mjernom mjestu F (planinska – urbana lokacija s malom razvijenom drvnom industrijom), izračunati su za svaku sezonu (ljeto, zima) posebno. Omjer IP/(IP+BghiP) tijekom ljeta bio je 0,47, dok je tijekom zime iznosio 0,61. Dobivena vrijednost omjera u ljetnom razdoblju karakteristična je za izgaranje nafte, dok vrijednost dobivena tijekom zime upućuje na mješoviti izvor onečišćenja odnosno uz izgaranje nafte prisutno je i izgaranje drva. Ovakav mješoviti izvor onečišćenja je očekivan, jer stanovništvo na mjernom mjestu F tijekom zime grije svoja kućanstva na drva, a ujedno je prisutna i drvna industrija. Do izgaranje tekućih fosilnih goriva dolazi u kotlovnica koje za grijanje koriste loživo ulje, ali i prilikom rada radnih strojeva u industriji [17,85,147]. Omjer BaP/BghiP

tijekom ljeta iznosio je 0,31, a zimi 1,62. Vrijednost omjera u ljetnom razdoblju karakteristična je za ispušne plinove automobila, dok visoka vrijednost tijekom zime upućuje na izgaranje ugljena [17,119,149,150]. Omjer Flu/(Flu+Pir) bio je 0,37 tijekom ljeta i 0,49 tijekom zime. Vrijednost omjera tijekom ljeta bila je karakteristična za ispušne plinove motornih vozila, dok vrijednost omjera dobivena tijekom zime (oko 0,5) ukazuje na postojanje mješovitog izvora onečišćenja (sagorijevanje tekućih fosilnih goriva i sagorijevanje drva, ugljena i trave) [147,151]. Omjer BaA/(BaA+Kri) u ljeto je iznosio 0,33, što je također karakteristično za izgaranje benzina kao izvora onečišćenja, dok je zimi omjer iznosio 0,46. Slično gore spomenutim omjerima prosječni omjer BaA/(BaA+Kri) dobiven za zimu ukazuje da je onečišćenje nastalo zbog izgaranja drva [41,119,147,148]. Omjer IP/BghiP tijekom ljeta iznosio je 0,91, a tijekom zime 1,61 što ukazuje da su ispušni plinovi dizelskih motornih vozila bili značajan izvor onečišćenja tijekom oba razdoblja [17,61,143]. Omjer BaP/(BaP+Kri) bio je 0,48 tijekom zime i 0,54 tijekom ljeta, što je karakteristično za mješovite izvore onečišćenja (dizel i benzin) [17,85,119].

Na ruralnom mjernom mjestu G mjerenje je provedeno tijekom ljeta i ranog proljeća. Omjer IP/(IP+BghiP) tijekom ljeta bio je 0,46, dok je tijekom proljeća iznosio 0,57. Dobivene vrijednosti omjera u ljetnom i proljetnom razdoblju karakteristične su za izgaranje nafte [17,106,147]. Omjer tijekom ljeta iznosio je 0,33, a u proljeće 0,77. Vrijednost omjera BaP/BghiP dobivena tijekom ljeta karakteristična za ispušne plinove automobila, a tijekom proljeća za izgaranje dizela [17,119,149,150]. Omjer Flu/(Flu+Pir) imao je vrijednost 0,40 u ljeto i 0,61 u proljeće. Vrijednost omjera Flu/(Flu+Pir) tijekom ljeta upućuje na izgaranje tekućih fosilnih goriva, dok je vrijednost dobivena u proljeće karakteristična za sagorijevanje drva, ugljena i trave kao dominantnog izvora onečišćenja [147,151]. Omjer BaA/(BaA+Kri) u ljeto iznosio je 0,23, a u proljeće 0,35, što je karakteristično za izgaranje benzina kao izvor onečišćenja zraka PAU-ima [41,119,147,148]. Omjer IP/BghiP bio je približno 1 tijekom ljeta te veći od 1 tijekom proljeća (1,35), što ukazuje da su ispušni plinovi dizelskih motornih vozila dominantan izvor onečišćenja [17,61,143]. Omjer BaP/(BaP+Kri) bio je $> 0,5$ tijekom ljeta i proljeća, što je karakteristično za izgaranje benzina [17,85,119]. Prema dijagnostičkim omjerima može se reći da su na mjernom mjestu G prisutni mješoviti izvori onečišćenja, s većom zastupljenošću krutih goriva i dizela.

Na ruralnom mjernom mjestu H smještenom u istočnom dijelu Hrvatske dijagnostički omjeri izračunati su za ljetno i zimsko razdoblje mjerenja. Omjer IP/(IP+BghiP) tijekom ljeta (0,44) i zime (0,40) imao je sličnu vrijednost. Ta vrijednost karakteristična je za izgaranje nafte i benzina [17,106,147]. Omjer BaP/BghiP tijekom ljeta iznosio je 0,22, a zimi 0,57.

Vrijednost omjera BaP/BghiP dobivena tijekom ljeta karakteristična je za ispušne plinove automobila, dok vrijednost tijekom zime ukazuje da je izvor onečišćenja izgaranje dizela [17,119,149,150]. Omjer Flu/(Flu+Pir) imao je vrijednost 0,42 tijekom ljeta i 0,57 u zimu. Prema literaturi izvor onečišćenja tijekom ljeta bili su ispušni plinovi motornih vozila, a zimi je prisutan mješoviti izvor onečišćenja odnosno sagorijevanje tekućih fosilnih goriva i sagorijevanje drva, ugljena i trave [147,151]. Mješoviti izvori onečišćenja prisutni u zimskom razdoblju očekivani su s obzirom da stanovništvo na mjernom mjestu H, svoja kućanstva grije uglavnom na kruta goriva. Omjer BaA/(BaA+Kri) u ljeto iznosio je 0,24, a zimi 0,38. Iz dobivenog omjera BaA/(BaA+Kri) vidljivo je da je izvor onečišćenja ljeti i zimi bilo izgaranje benzina i dizela [41,119,147,148]. Omjer IP/BghiP iznosio je tijekom ljeta 0,81 i zime 0,66. Dobivene vrijednosti također ukazuju na prisutnost mješovitih izvora onečišćenja (dizela i benzina) [17,61,143]. Omjer BaP/(BaP+Kri) bio je sličan u oba razdoblja mjerenja te je iznosio 0,43 tijekom zime i 0,42 tijekom ljeta. Prema literaturi vrijednost omjera BaP/(BaP+Kri) < 0,5 karakterističan je za izgaranje dizela [17,85,119].

5.6. Karcinogena aktivnost PAU-a i utjecaj koncentracije PAU-a u zraku na zdravlje ljudi

Benzo[a]piren vezan na čestice upotrebljava se kao pokazatelj štetnih učinaka PAU-a iz zraka na zdravlje ljudi. Mnoga dosadašnja istraživanja pokazala su da BaP sudjeluje s više od 50 % u ukupnom karcinogenom potencijalu [17,138,153]. Karcinogenost PAU-a najbolje se opisuje toksičnim ekvivalentnim faktorom, TEF [71-75].

Toksični ekvivalentni faktor 1 predstavlja najveću toksičnost neke supstance. Dosadašnja istraživanja pokazala su da benzo[a]piren i dibenzo[ah]antracen imaju najveći toksični faktor od svih PAU-a, slijede ih indeno[1,2,3-cd]piren i benzo[b]fluoranten [71-75].

Kako bi se procjenio utjecaj PAU-a na zdravlje ljudi u ovome istraživanju izračunati su ekvivalenti BaP, BaP_{eq} na način da je izmjerena koncentracija pojedinačnog PAU-a pomnožena s pripadajućim TEF-om. Zbrajanjem svih vrijednosti BaP_{eq} dobiva se toksična ekvivalentna koncentracija, TEQ (vidi formule (1) i (2) u poglavlju 3.4). Također je izračunat i relativni karcinogeni potencijal, RPF, kako bi se što bolje procijenio utjecaj PAU-a na zdravlje ljudi. RPF je omjer između ukupne toksične ekvivalentne koncentracije i izmjerene vrijednosti BaP-a u zraku. Toksična ekvivalentna koncentracija i relativni karcinogeni potencijal izračunati su odvojeno po godišnjim dobima za svako mjerno mjesto obuhvaćeno ovim istraživanjem. U tablicama 60 - 62 prikazane su vrijednosti BaP_{eq} za svaki pojedinačni

PAU mjereno u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 frakcijama te ukupna karcinogena aktivnost i relativni karcinogeni potencijal za 2011., 2013. i 2014. godinu.

Tablica 60. Ekvivalenti BaP (BaP_{eq} ng m^{-3}) za svaki pojedinačni PAU na mjernom mjestu A u PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ i PM_1 frakcijama lebdećih čestica tijekom 2011. godine.

		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP	TEQ	RPF	% BaP
TEF		0,001	0,001	0,1	0,01	0,1	0,1	1	1	0,01	0,1			
PM₁														
BaP_{eq}	proljeće	0,0001	0,0001	0,011	0,002	0,021	0,013	0,200	0,033	0,006	0,032	0,319	1,59	62,7
	ljetno	0,00003	0,00003	0,003	0,0004	0,005	0,004	0,056	0,007	0,001	0,008	0,084	1,50	70,0
	jesen	0,0003	0,0003	0,031	0,006	0,062	0,032	0,674	0,039	0,011	0,069	0,924	1,37	72,9
	zima	0,001	0,001	0,106	0,016	0,151	0,081	1,571	0,079	0,026	0,149	2,182	1,39	71,9
PM_{2,5}														
BaP_{eq}	proljeće	0,0001	0,0001	0,015	0,002	0,027	0,016	0,255	0,038	0,008	0,043	0,404	1,58	63,1
	ljetno	0,00004	0,00003	0,003	0,0004	0,006	0,004	0,067	0,008	0,001	0,008	0,098	1,46	68,4
	jesen	0,0005	0,0004	0,057	0,010	0,084	0,052	1,078	0,067	0,016	0,107	1,472	1,37	73,2
	zima	0,001	0,001	0,147	0,024	0,212	0,117	2,323	0,111	0,036	0,216	3,186	1,37	72,9
PM₁₀														
BaP_{eq}	proljeće	0,0001	0,0001	0,015	0,002	0,028	0,017	0,275	0,042	0,008	0,047	0,434	1,58	63,4
	ljetno	0,0001	0,00005	0,005	0,001	0,008	0,006	0,089	0,015	0,001	0,011	0,136	1,52	65,4
	jesen	0,001	0,0005	0,068	0,012	0,102	0,064	1,613	0,126	0,031	0,180	2,199	1,36	73,3
	zima	0,002	0,001	0,214	0,040	0,307	0,188	3,747	0,251	0,069	0,359	5,178	1,38	72,5

TEF – toksični ekvivalentni faktori prema Nisbet i LaGoy; TEQ - ukupna toksična ekvivalentna koncentracija; RPF - relativni karcinogeni potencijal; % BaP – udio BaP u ukupnoj toksičnoj ekvivalentnoj koncentraciji

Tablica 61. Ekvivalenti BaP (BaP_{eq} ng m^{-3}) za svaki pojedinačni PAU na mjernom mjestu A u PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ i PM_{10} frakcijama lebdećih čestica tijekom 2013. godine.

		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP	TEQ	RPF	% BaP
TEF		0,001	0,001	0,1	0,01	0,1	0,1	1	1	0,01	0,1			
PM₁₀														
BaP_{eq}	proljeće	0,0001	0,0001	0,012	0,002	0,033	0,013	0,236	0,046	0,003	0,017	0,362	1,53	65,2
	ljetno	0,00002	0,00002	0,002	0,001	0,008	0,003	0,054	0,007	0,002	0,006	0,082	1,51	65,8
	jesen	0,0004	0,0008	0,055	0,007	0,136	0,047	0,833	0,106	0,015	0,078	1,278	1,53	65,2
	zima	0,001	0,001	0,085	0,016	0,181	0,064	1,242	0,108	0,025	0,133	1,857	1,50	66,9
PM_{2,5}														
BaP_{eq}	proljeće	0,0002	0,0002	0,013	0,003	0,033	0,014	0,351	0,054	0,006	0,028	0,503	1,43	69,8
	ljetno	0,00005	0,00004	0,003	0,001	0,012	0,004	0,075	0,014	0,002	0,009	0,118	1,58	63,5
	jesen	0,001	0,0008	0,069	0,015	0,137	0,093	1,751	0,108	0,041	0,129	2,346	1,34	74,6
	zima	0,001	0,001	0,121	0,023	0,229	0,117	3,058	0,275	0,064	0,235	4,124	1,35	74,1
PM₁₀														
BaP_{eq}	proljeće	0,0003	0,0002	0,014	0,003	0,045	0,015	0,448	0,072	0,009	0,032	0,638	1,42	70,2
	ljetno	0,00005	0,00004	0,005	0,001	0,012	0,005	0,086	0,014	0,002	0,009	0,133	1,55	64,7
	jesen	0,001	0,001	0,142	0,024	0,281	0,116	2,336	0,353	0,043	0,190	3,486	1,49	67,0
	zima	0,001	0,001	0,138	0,028	0,249	0,121	3,980	0,631	0,069	0,268	5,487	1,38	72,5

TEF – toksični ekvivalentni faktori prema Nisbet i LaGoy; TEQ - ukupna toksična ekvivalentna koncentracija; RPF - relativni karcinogeni potencijal; % BaP – udio BaP u ukupnoj toksičnoj ekvivalentnoj koncentraciji

Tablica 62. Ekvivalenti BaP (BaP_{eq} ng m^{-3}) za svaki pojedinačni PAU na mjernom mjestu A u PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ i PM_1 frakcijama lebdećih čestica tijekom 2014. godine.

		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP	TEQ	RPF	% BaP
TEF		0,001	0,001	0,1	0,01	0,1	0,1	1	1	0,01	0,1			
PM_1														
BaP_{eq}	proljeće	0,0002	0,0001	0,007	0,001	0,023	0,009	0,142	0,030	0,005	0,018	0,237	1,67	59,9
	ljetno	0,00003	0,00004	0,003	0,0005	0,010	0,004	0,058	0,005	0,0023	0,009	0,093	1,60	62,3
	jesen	0,0004	0,0004	0,045	0,007	0,155	0,060	1,211	0,150	0,028	0,109	1,766	1,46	68,6
	zima	0,001	0,001	0,082	0,015	0,205	0,090	1,756	0,219	0,041	0,144	2,554	1,45	68,8
$\text{PM}_{2,5}$														
BaP_{eq}	proljeće	0,0002	0,0002	0,009	0,002	0,033	0,014	0,205	0,037	0,006	0,027	0,333	1,62	61,6
	ljetno	0,00007	0,00005	0,005	0,0006	0,012	0,006	0,077	0,020	0,003	0,009	0,132	1,71	58,3
	jesen	0,0005	0,0005	0,058	0,008	0,175	0,070	1,482	0,167	0,036	0,137	2,134	1,44	69,4
	zima	0,001	0,001	0,116	0,021	0,238	0,100	1,840	0,312	0,048	0,159	2,835	1,54	64,9
PM_{10}														
BaP_{eq}	proljeće	0,0002	0,0002	0,015	0,002	0,040	0,014	0,251	0,059	0,009	0,029	0,420	1,67	59,8
	ljetno	0,00007	0,00005	0,004	0,001	0,013	0,007	0,109	0,021	0,003	0,013	0,171	1,57	63,7
	jesen	0,001	0,001	0,069	0,012	0,180	0,075	1,643	0,269	0,046	0,144	2,439	1,48	67,4
	zima	0,001	0,001	0,139	0,022	0,245	0,108	2,218	0,437	0,057	0,183	3,411	1,54	65,0

TEF – toksični ekvivalentni faktori prema Nisbet i LaGoy; TEQ - ukupna toksična ekvivalentna koncentracija; RPF - relativni karcinogeni potencijal; % BaP – udio BaP u ukupnoj toksičnoj ekvivalentnoj koncentraciji

Rezultati ovoga istraživanja pokazuju da su toksične ekvivalentne koncentracije bile najviše tijekom zimskog razdoblja te jeseni, dok su najniže bile tijekom ljeta i proljeća za sve frakcije i za sve godine. S obzirom da toksična ekvivalentna koncentracija ovisi o koncentraciji PAU-a izmjerenoj u zraku, za očekivati je da bude veća zimi kada su i koncentracije samih PAU-a povišene. Ekvivalentne koncentracije BaP-a bile su različite za svaku frakciju mjerenja, ali je relativni karcinogeni potencijal bio približno isti u svakom godišnjem dobu za sve tri frakcije mjerenja. U 2011. godini RPF kretao se od 1,37 zimi do 1,59 ljeti, a udio BaP-a u ukupnoj toksičnoj ekvivalentnoj koncentraciji tijekom proljeća i ljeta bio je veći od 60 %, dok je tijekom jeseni i zime prelazio 70 %. U 2013. godini relativni karcinogeni potencijal za PM₁ frakciju bio je između 1,50 (zima) i 1,53 (proljeće). Relativni karcinogeni potencijal u PM_{2,5} frakciji bio je ~1,35 za jesen i zimu, dok je tijekom ljeta i proljeća bio nešto veći te je iznosio 1,43 za proljeće i 1,58 za ljeto. U PM₁₀ frakciji najniža vrijednost relativnog karcinogenog potencijala zabilježena je za zimu (1,38), dok je najviša vrijednost bila u ljeto (1,55). Udio BaP-a u ukupnoj karcinogenosti za sva godišnja doba bio je veći od 63 %, a u jesen u PM_{2,5} frakciji i veći od 74 %. Tijekom 2014. godine relativni karcinogeni potencijal bio je najviši tijekom ljeta u PM_{2,5} frakciji, dok je u PM₁ i PM₁₀ frakciji RPF bio najveći tijekom proljeća i u jesen. Najniža vrijednost RPF-a zabilježena je tijekom jeseni u PM_{2,5} i PM₁₀, a zimi u PM₁ frakciji.

U tablici 63 prikazani su rezultati BaP_{eq} za pojedinačni PAU te ukupna karcinogena aktivnost i relativni karcinogeni potencijal za ostala urbana i ruralna mjerna mjesta obuhvaćena ovim istraživanjem.

Na svim mjernim mjestima (ruralnim i urbanim) toksična ekvivalentna koncentracija (TEQ) bila je najviša tijekom hladnijeg razdoblja mjerenja kao posljedica visokih koncentracija PAU-a izmjerenih u zraku u tim razdobljima. Na mjernoj mjestu B TEQ je bio najviši tijekom zime, te zatim u jesen i proljeće, dok je u ljeto imao najnižu vrijednost. Za razliku od TEQ relativni karcinogeni potencijal iznosio je ~1,5 tijekom zime, jeseni i ljeta, dok je tijekom proljeća iznosio 1,76. Udio BaP-a u ukupnoj toksičnoj ekvivalentnoj koncentraciji tijekom jeseni bio je najveći i iznosio je 65,6 % dok je najniži bio tijekom proljeća i iznosio je 56,8 %.

Tablica 63. Ekvivalenti BaP (BaP_{eq} ng m^{-1}) za svaki pojedinačni PAU izmjeren na različitim ruralnim i urbanim mjestima u Hrvatskoj.

		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP	TEQ	RPF	% BaP
TEF		0,001	0,001	0,1	0,01	0,1	0,1	1	1	0,01	0,1			
Mjerno mjesto B														
BaP_{eq}	proljeće	0,0001	0,0001	0,016	0,003	0,041	0,016	0,216	0,046	0,006	0,035	0,380	1,76	56,8
	ljeto	0,00007	0,00006	0,006	0,001	0,013	0,006	0,096	0,014	0,003	0,012	0,151	1,57	63,6
	jesen	0,001	0,001	0,129	0,022	0,270	0,114	2,652	0,563	0,073	0,213	4,039	1,52	65,6
	zima	0,002	0,002	0,378	0,045	0,490	0,176	3,060	0,349	0,061	0,229	4,794	1,57	63,8
Mjerno mjesto C														
BaP_{eq}	proljeće	0,0003	0,0002	0,039	0,006	0,081	0,032	0,558	0,177	0,012	0,054	0,960	1,72	58,1
	ljeto	0,0001	0,0001	0,005	0,001	0,014	0,008	0,133	0,026	0,004	0,015	0,206	1,55	64,5
	jesen	0,002	0,002	0,183	0,033	0,386	0,175	4,172	0,724	0,104	0,306	6,087	1,46	68,5
	zima	0,002	0,002	0,395	0,051	0,573	0,229	4,156	0,601	0,072	0,290	6,372	1,53	65,2
Mjerno mjesto D														
BaP_{eq}	proljeće	0,0002	0,0002	0,041	0,006	0,099	0,032	0,416	0,086	0,012	0,047	0,740	1,78	56,2
	ljeto	0,0001	0,0001	0,007	0,004	0,024	0,011	0,175	0,040	0,005	0,021	0,287	1,64	60,9
	jesen	0,001	0,001	0,118	0,022	0,297	0,131	2,808	0,799	0,076	0,213	4,465	1,59	62,9
	zima	0,002	0,002	0,379	0,056	0,503	0,225	3,450	0,454	0,071	0,277	5,420	1,57	63,6
Mjerno mjesto F														
BaP_{eq}	ljeto	0,00001	0,00002	0,002	0,0004	0,013	0,007	0,063	0,003	0,002	0,020	0,111	1,76	56,7
	zima	0,008	0,009	0,572	0,057	0,363	0,319	5,466	0,123	0,029	0,478	7,425	1,36	73,6
Mjerno mjesto G														
BaP_{eq}	proljeće	0,0003	0,0002	0,024	0,004	0,084	0,053	0,446	0,026	0,006	0,078	0,722	1,62	61,8
	ljeto	0,00001	0,00001	0,001	0,0003	0,007	0,003	0,034	0,002	0,001	0,009	0,056	1,68	60,7
Mjerno mjesto H														
BaP_{eq}	ljeto	0,00003	0,00003	0,002	0,001	0,008	0,005	0,041	0,004	0,002	0,016	0,079	1,96	51,9
	zima	0,002	0,001	0,207	0,033	0,264	0,173	2,621	0,157	0,045	0,295	3,798	1,45	69,0

TEF – toksični ekvivalentni faktori prema Nisbet i LaGoy; TEQ - ukupna toksična ekvivalentna koncentracija; RPF - relativni karcinogeni potencijal; % BaP – udio BaP u ukupnoj toksičnoj ekvivalentnoj koncentraciji

Na mjernom mjestu C TEQ je bio dvostruko viši od onog na mjernom mjestu B te je također imao najnižu vrijednost tijekom ljetnog razdoblja i najveću u zimi. Međutim relativni karcinogeni potencijal za sva godišnja doba bio je vrlo sličan kao i na mjernom mjestu B. Udio BaP-a u ukupnoj toksičnoj ekvivalentnoj koncentraciji iznosio je 58,1 % za proljeće, 64,5 % u ljeto, 68,5 % u jesen te 65,2 % zimi.

Na urbano – industrijskom mjernom mjestu D toksična ekvivalentna koncentracija tijekom zimskog razdoblja iznosila je $5,420 \text{ ng m}^{-3}$, dok je tijekom ljetnog razdoblja bila najniža i iznosila je $0,287 \text{ ng m}^{-3}$. Međutim, bez obzira na visoke ekvivalente BaP-a na mjestu D u odnosu na ostale urbane lokacije, relativni karcinogeni potencijal bio je sličan tijekom svakog mjernog razdoblja. Relativni karcinogeni potencijali bili su slični, jer BaP na svim lokacijama doprinosi ukupnoj karcinogenosti više od 60 %, dok svi ostali PAU-i zajedno pridonose manje od 40 %. Slične rezultate dobili su i Hanedar i suradnici [17]. Fang i suradnici [154] u čijem istraživanju je BaP imao glavnu ulogu u karcinogenosti PAU-a s doprinosom višim od 50 %. Petry i suradnici [153] proučavali su relativni karcinogeni potencijal u urbanoj sredini te su dobili da on iznosi 1,66 u ožujku i 1,90 u srpnju. Karcinogeni potencijal koji su dobili Petry i suradnici [153] malo je viši od relativnog potencijala dobivenog na mjernom mjestu A te približno sličan potencijalu koji je izračunat za mjerna mjesta F i H u toplijem dijelu godine. Također, isti autori dobili su da je udio BaP-a u ukupnoj toksičnoj ekvivalentnoj koncentraciji bio približno ili viši od 50 %.

Na ruralnim mjernim mjestima toksična ekvivalentna koncentracija također je bila viša u hladnijem razdoblju mjerenja, dok je relativni karcinogeni potencijal bio viši u toplijem dijelu godine i iznosio je 1,76 za mjerno mjesto F te 1,96 za mjerno mjesto H. Na mjernom mjestu G relativni karcinogeni potencijal tijekom proljeća i ljeta bio je sličan bez obzira što je toksična ekvivalentna koncentracija bila znatno veća u proljeće ($0,722 \text{ ng m}^{-3}$) za razliku od ljeta ($0,056 \text{ ng m}^{-3}$). Na ruralnim mjernim mjestima udio BaP-a u ukupnoj toksičnoj ekvivalentnoj koncentraciji bio je iznad 50 % ljeti te iznad 60 % zimi, što pokazuje da u ruralnim sredinama veći doprinos PAU-ima daju ostali PAU-i.

5.7. Odnosi koncentracija PAU-a s drugim plinovitim onečišćenjima u zraku te s meteorološkim parametrima

Proučavani su odnosi PAU-a s plinovitim onečišćenjima (SO_2 , CO, NO_2 i O_3), frakcijom lebdećih čestica PM_{10} te meteorološkim parametrima (temperaturom, vlagom, tlakom zraka te količinom oborina). Linearna regresijska analiza provedena je za koncentracije PAU-a izmjerene tijekom 2014. godine za svako godišnje doba zasebno. U tablicama 64 - 67 prikazani su korelacijski koeficijenti između PAU-a i ostalih mjerenih parametara.

Rezultati su pokazali da je većina PAU-a međusobno značajno korelirala tijekom sva četiri godišnja doba ($p < 0,05$). Koeficijent korelacije r tijekom proljeća kretao se od 0,36 do 0,97, tijekom ljeta od 0,28 do 0,97, za vrijeme jeseni od 0,34 do 0,99, te tijekom zime od 0,36 do 0,96. Koncentracije svih PAU-a izmjerenih tijekom proljeća negativno koreliraju s temperaturom (r između -0,37 i -0,66).

Plinovite onečišćujuće tvari NO_2 , O_3 , SO_2 i CO korelirale su značajno samo s određenim PAU-ima. Tijekom jeseni značajna pozitivna korelacija pronađena je između NO_2 i IP, a tijekom zime između NO_2 i BaA. Pozitivna korelacija između NO_2 i nekih PAU-a upućuje na promet kao mogući izvor [119].

Statistički značajna pozitivna korelacija pronađena je između SO_2 te Pir, BeP, DahA, BghiP u vrijeme ljeta, dok je tijekom jeseni SO_2 pozitivno korelirao s Flu, BaA, Kri, BeP i BkF, a tijekom zime s Pir, BaA, Kri, BeP, BkF i BghiP. Korelacija između PAU-a i SO_2 u proljeće nije pronađena. U ovome istraživanju također je pronađena statistički značajna pozitivna korelacija između svih PAU-a i CO, osim za BaA u proljeće, BbF u ljeto, DahA u jesen i Flu, Pir i DahA zimi. Postojanje pozitivne korelacije između gotovo svih PAU-a i CO vjerojatno se može objasniti istim izvorom onečišćenja. Pozitivnu korelaciju između CO, NO_2 i nekih PAU-a našli su i Masiol i suradnici [16].

Statistički značajna negativna korelacija pronađena je između O_3 i nekih PAU-a (Flu, BeP, DahA, BghiP, IP) tijekom proljeća, a tijekom ljeta između O_3 i svih PAU-a (osim BbF). Također, svi PAU-i osim DahA negativno su korelirali s O_3 tijekom jeseni, dok tijekom zimskoga razdoblja mjerenja nije pronađena korelacija između PAU-a i O_3 . Naši rezultati pokazuju da su korelacije između PAU-a i O_3 bile više izražene tijekom godišnjih razdoblja u kojima su temperature zraka više i intenzitet sunčevog zračenja jači. Ozon u prizemnom sloju atmosfere nastaje djelovanjem sunčevog zračenja na dušikov dioksid, naročito u prisutnosti spojeva poput hlapljivih ugljikovodika i CO. Stoga su koncentracije ozona najčešće povišene ljeti te koreliraju s temperaturom.

Tablica 64. Linearni korelacijski koeficijenti između PAU-a, plinovitih onečišćenja i meteoroloških parametara tijekom proljeća 2014. godine na mjernom mjestu A, statistički značajne korelacije su podebljane ($p < 0,05$).

	Flu	Pir	BaA	Kri	BeP	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP	NO ₂	O ₃	SO ₂	CO	Temp	Tlak	Vlaga	PM
Pir	0,91																		
BaA	0,39	0,46																	
Kri	0,72	0,77	0,84																
BeP	0,84	0,88	0,54	0,82															
BbF	0,69	0,71	0,74	0,91	0,84														
BkF	0,72	0,73	0,70	0,89	0,87	0,96													
BaP	0,88	0,85	0,46	0,79	0,93	0,80	0,83												
DahA	0,59	0,54	0,36	0,59	0,64	0,65	0,70	0,70											
BghiP	0,87	0,86	0,48	0,80	0,97	0,82	0,86	0,98	0,69										
IP	0,81	0,82	0,51	0,78	0,97	0,81	0,85	0,94	0,63	0,97									
NO ₂	0,26	0,22	-0,01	0,15	0,19	0,26	0,24	0,23	0,21	0,24	0,23								
O ₃	-0,32	-0,29	-0,08	-0,17	-0,31	-0,21	-0,29	-0,35	-0,32	-0,35	-0,37	-0,42							
SO ₂	0,13	0,21	-0,17	0,02	0,18	-0,03	-0,02	0,10	-0,06	0,13	0,12	0,15	-0,45						
CO	0,51	0,52	0,20	0,40	0,58	0,48	0,52	0,54	0,41	0,58	0,63	0,66	-0,71	0,33					
Temp	-0,64	-0,66	-0,37	-0,55	-0,57	-0,50	-0,53	-0,60	-0,46	-0,59	-0,52	0,11	0,34	-0,04	-0,25				
Tlak	-0,15	-0,12	-0,12	-0,21	-0,35	-0,29	-0,24	-0,33	-0,16	-0,35	-0,39	0,22	0,08	-0,31	-0,06	0,11			
Vlaga	0,41	0,37	0,17	0,25	0,39	0,23	0,30	0,43	0,36	0,43	0,48	0,15	-0,66	0,17	0,53	-0,41	-0,27		
Oborine	-0,19	-0,15	-0,09	-0,13	-0,14	-0,16	-0,20	-0,15	-0,17	-0,14	-0,16	-0,18	0,37	-0,26	-0,23	0,07	0,07	-0,15	
PM ₁₀	0,08	0,06	-0,06	-0,04	0,19	-0,03	0,03	0,12	-0,07	0,14	0,18	0,02	-0,02	0,14	0,20	0,131	-0,02	0,06	-0,13

Tablica 65. Linearni korelacijski koeficijenti između PAU-a, plinovitih onečišćenja i meteoroloških parametara tijekom ljeta 2014. godine na mjernom mjestu A, statistički značajne korelacije su podebljane ($p < 0,05$).

	Flu	Pir	BaA	Kri	BeP	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP	NO ₂	O ₃	SO ₂	CO	Temp	Tlak	Vlaga	PM	
Pir	0,81																			
BaA	0,55	0,61																		
Kri	0,77	0,77	0,86																	
BeP	0,61	0,80	0,60	0,72																
BbF	0,35	0,30	0,28	0,38	0,30															
BkF	0,68	0,74	0,69	0,84	0,67	0,41														
BaP	0,70	0,75	0,76	0,90	0,72	0,42	0,95													
DahA	0,64	0,63	0,52	0,63	0,41	0,21	0,69	0,65												
BghiP	0,72	0,81	0,63	0,79	0,82	0,36	0,91	0,91	0,66											
IP	0,68	0,74	0,74	0,87	0,68	0,42	0,97	0,93	0,72	0,88										
NO ₂	0,18	0,17	0,05	0,24	0,24	0,17	0,13	0,10	0,11	0,14	0,16									
O ₃	-0,48	-0,62	-0,42	-0,56	-0,57	-0,04	-0,55	-0,49	-0,50	-0,58	-0,60	-0,44								
SO ₂	0,19	0,33	0,23	0,22	0,45	-0,11	0,19	0,19	0,29	0,36	0,22	0,26	-0,48							
CO	0,58	0,65	0,31	0,55	0,54	0,20	0,51	0,48	0,60	0,55	0,56	0,58	-0,71	0,35						
Temp	-0,34	-0,50	-0,56	-0,60	-0,51	-0,06	-0,52	-0,54	-0,33	-0,57	-0,56	-0,13	0,70	-0,40	-0,31					
Tlak	0,23	0,34	0,10	0,13	0,19	-0,02	0,28	0,25	0,36	0,33	0,27	-0,05	-0,15	0,18	0,34	-0,06				
Vlaga	0,36	0,43	0,36	0,47	0,36	0,05	0,45	0,42	0,33	0,44	0,50	0,22	-0,63	0,25	0,49	-0,76	-0,05			
Oborine	0,02	-0,06	-0,05	0,00	-0,01	-0,12	-0,10	-0,07	-0,03	-0,03	-0,06	0,14	0,06	0,15	0,04	-0,13	-0,23	0,21		
PM ₁₀	0,17	0,21	0,03	0,13	0,005	0,10	0,06	0,09	0,16	-0,07	0,11	0,05	0,11	0,0004	0,26	0,29	0,13	-0,02	0,04	

Tablica 66. Linearni korelacijski koeficijenti između PAU-a, plinovitih onečišćenja i meteoroloških parametara tijekom jeseni 2014. godine na mjernom mjestu A, statistički značajne korelacije su podebljane ($p < 0,05$).

	Flu	Pir	BaA	Kri	BeP	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP	NO ₂	O ₃	SO ₂	CO	Temp	Tlak	Vlaga	PM
Pir	0,84																		
BaA	0,77	0,88																	
Kri	0,75	0,84	0,99																
BeP	0,71	0,79	0,84	0,85															
BbF	0,73	0,86	0,98	0,98	0,82														
BkF	0,81	0,89	0,98	0,99	0,85	0,97													
BaP	0,74	0,88	0,98	0,98	0,83	0,97	0,98												
DahA	0,53	0,61	0,34	0,31	0,46	0,30	0,38	0,35											
BghiP	0,74	0,85	0,99	0,99	0,81	0,99	0,98	0,99	0,29										
IP	0,71	0,87	0,98	0,97	0,83	0,98	0,97	0,97	0,30	0,98									
NO ₂	0,17	0,22	0,27	0,24	0,19	0,22	0,23	0,29	0,03	0,24	0,34								
O ₃	-0,40	-0,38	-0,45	-0,49	-0,51	-0,49	-0,47	-0,43	-0,10	-0,46	-0,45	0,14							
SO ₂	0,50	0,28	0,37	0,34	0,38	0,31	0,32	0,27	0,31	0,32	0,26	0,02	-0,15						
CO	0,65	0,71	0,80	0,81	0,80	0,81	0,78	0,76	0,23	0,79	0,79	0,09	-0,75	0,40					
Temp	-0,45	-0,35	-0,56	-0,59	-0,56	-0,58	-0,57	-0,50	-0,12	-0,57	-0,49	0,29	0,51	-0,47	-0,64				
Tlak	0,05	0,04	0,15	0,19	0,34	0,12	0,13	0,11	0,04	0,13	0,11	-0,11	-0,08	0,51	0,28	-0,33			
Vlaga	0,29	0,27	0,42	0,46	0,42	0,47	0,42	0,42	-0,05	0,45	0,42	-0,18	-0,60	0,19	0,58	-0,56	0,27		
Oborine	-0,18	-0,22	-0,18	-0,18	-0,28	-0,18	-0,19	-0,16	-0,13	-0,17	-0,16	0,27	0,11	-0,21	-0,26	0,25	-0,44	-0,21	
PM ₁₀	0,68	0,69	0,64	0,61	0,73	0,56	0,61	0,57	0,61	0,57	0,588	0,16	-0,25	0,65	0,60	-0,34	0,40	0,18	-0,25

Tablica 67. Linearni korelacijski koeficijenti između PAU-a, plinovitih onečišćenja i meteoroloških parametara tijekom zime 2014. godine na mjernom mjestu A, statistički značajne korelacije su podebljane ($p < 0,05$).

	Flu	Pir	BaA	Kri	BeP	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP	NO ₂	O ₃	SO ₂	CO	Temp	Tlak	Vlaga	PM
Pir	0,37																		
BaA	0,59	0,41																	
Kri	0,70	0,51	0,88																
BeP	0,27	0,22	0,74	0,63															
BbF	0,79	0,43	0,83	0,86	0,68														
BkF	0,45	0,62	0,70	0,76	0,56	0,76													
BaP	0,36	0,37	0,59	0,57	0,55	0,74	0,89												
DahA	0,16	0,11	0,17	0,17	0,24	0,37	0,37	0,43											
BghiP	0,31	0,56	0,64	0,68	0,62	0,70	0,96	0,88	0,42										
IP	0,26	0,38	0,44	0,47	0,47	0,61	0,78	0,85	0,40	0,80									
NO ₂	0,07	0,21	0,34	0,15	0,20	0,18	0,14	0,12	0,09	0,17	0,13								
O ₃	0,07	0,15	-0,12	0,07	-0,17	-0,18	-0,07	-0,31	-0,10	-0,12	-0,29	-0,07							
SO ₂	0,15	0,33	0,37	0,53	0,37	0,27	0,43	0,20	0,06	0,45	0,21	-0,03	0,26						
CO	0,21	0,31	0,39	0,34	0,33	0,44	0,47	0,45	0,27	0,49	0,62	0,35	-0,54	0,25					
Temp	-0,54	-0,39	-0,48	-0,60	-0,15	-0,41	-0,34	-0,13	-0,15	-0,23	-0,10	0,02	-0,30	-0,51	0,01				
Tlak	-0,30	-0,02	-0,11	-0,12	-0,16	-0,27	0,07	0,02	-0,11	0,03	0,10	-0,24	0,30	0,16	-0,14	-0,06			
Vlaga	0,24	0,17	0,45	0,39	0,43	0,40	0,31	0,28	0,08	0,31	0,33	0,23	-0,37	0,12	0,34	-0,42	-0,26		
Oborine	0,00	-0,14	-0,03	-0,06	-0,12	-0,08	-0,08	-0,09	-0,07	-0,10	-0,12	-0,05	0,03	-0,18	-0,20	-0,15	-0,06	0,26	
PM ₁₀	0,49	0,65	0,62	0,76	0,44	0,69	0,78	0,60	0,28	0,77	0,55	0,13	0,05	0,56	0,52	-0,37	0,07	0,11	-0,27

Tablica 68. Linearni korelacijski koeficijenti između PAU-a, plinovitih onečišćenja i meteoroloških parametara za 2014. godine na mjernom mjestu A, statistički značajne korelacije su podebljane ($p < 0,05$).

	Flu	Pir	BaA	Kri	BeP	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP	NO ₂	O ₃	SO ₂	CO	Temp	Tlak	Vlaga	Oborine
Pir	0,76																		
BaA	0,77	0,73																	
Kri	0,83	0,80	0,95																
BeP	0,60	0,57	0,86	0,80															
BbF	0,85	0,82	0,91	0,95	0,77														
BkF	0,77	0,86	0,88	0,93	0,77	0,94													
BaP	0,73	0,82	0,82	0,86	0,71	0,93	0,96												
DahA	0,50	0,57	0,43	0,45	0,42	0,52	0,55	0,56											
BghiP	0,72	0,86	0,84	0,89	0,72	0,93	0,97	0,97	0,53										
IP	0,70	0,83	0,78	0,84	0,68	0,91	0,93	0,96	0,53	0,95									
NO ₂	0,37	0,40	0,53	0,46	0,51	0,45	0,45	0,42	0,24	0,43	0,43								
O ₃	-0,49	-0,53	-0,42	-0,44	-0,39	-0,52	-0,51	-0,55	-0,37	-0,55	-0,57	-0,29							
SO ₂	0,36	0,37	0,43	0,48	0,40	0,38	0,43	0,34	0,29	0,42	0,34	0,18	-0,12						
CO	0,68	0,76	0,73	0,75	0,65	0,80	0,81	0,79	0,49	0,82	0,84	0,50	-0,72	0,38					
Temp	-0,71	-0,69	-0,69	-0,74	-0,61	-0,73	-0,73	-0,67	-0,42	-0,72	-0,67	-0,35	0,60	-0,43	-0,69				
Tlak	-0,09	0,03	-0,06	-0,03	-0,12	-0,06	0,03	0,03	-0,0004	0,04	0,05	-0,15	-0,06	0,23	0,05	-0,07			
Vlaga	0,36	0,37	0,35	0,36	0,30	0,38	0,36	0,38	0,21	0,40	0,40	0,13	-0,66	0,13	0,47	-0,46	-0,02		
Oborine	-0,10	-0,16	-0,10	-0,12	-0,11	-0,14	-0,13	-0,13	-0,11	-0,13	-0,14	-0,03	0,14	-0,15	-0,17	0,11	-0,17	0,07	
PM ₁₀	0,46	0,52	0,45	0,50	0,37	0,48	0,51	0,47	0,38	0,51	0,48	0,21	-0,24	0,41	0,48	-0,32	0,12	0,17	-0,17

U ovom istraživanju pronađena je statistički značajna visoka korelacija između ozona i temperature ljeti ($r=0,70$), dok zimi ona nije bila značajna. Tijekom sunčanih dana u godini zbog viših temperatura i viših koncentracija O_3 u zraku PAU-i su podložniji reakcijama oksidacije i fotooksidacije. Međutim, dobiveni korelacijski koeficijenti upućuju na zaključak da su samo neki PAU-i podložni ovim reakcijama.

Negativna korelacija između PAU-a i temperature povezana je s raspodjelom nekih PAU-a između čestične i plinovite faze. To se najviše odnosi na PAU-e s manjom molekulskom masom koji su hlapljiviji pri višim temperaturama [81,120,146,155].

Različiti PAU-i i vlaga međusobno pozitivno koreliraju ovisno o godišnjim dobima. Tijekom proljeća pozitivno koreliraju Flu, Pir, BeP, BaP, DahA, BghiP, IP i vlaga, a tijekom ljeta korelacija s vlagom pronađena je za sve PAU-e osim za BbF. Za vrijeme jesenskoga razdoblja mjerenja pozitivna korelacija pronađena je između BaA, Kri, BbF, BkF, BaP i BghiP i vlage, dok su tijekom zime s vlagom korelirali BaA, Kri, BeP, BbF i IP. Pozitivnu korelaciju između koncentracija PAU-a i vlage našli su i Agudelo-Castañeda i suradnici [119] što su objasnili utjecajem vlage na raspodjelu PAU-a između plinovite/čestične faze [93,119,156].

Statistički značajna negativna korelacija također je pronađena između BeP, BaP, BghiP i IP i tlaka zraka tijekom proljeća, dok je pozitivna korelacija pronađena između tlaka zraka i Pir, BkF, DahA, BghiP ljeti te tlaka zraka i BeP u jesen. Za vrijeme zimskog razdoblja mjerenja nije pronađena korelacija između PAU-a i tlaka zraka.

Značajna korelacija između PAU-a i oborina nije pronađena niti za jedno godišnje doba.

Korelacijski koeficijenti izračunati za cijelu 2014. godinu prikazani su u tablici 68, gdje se također vidi dobra međusobna korelacija između PAU-a, pozitivna korelacija sa NO_2 , SO_2 , CO, vlagom i PM česticama te negativna korelacija između temperature i O_3 .

U okviru ovoga istraživanja provedena je i višestruka linearna regresijska analiza kako bi se vidjelo koja varijabla ima najveći utjecaj na koncentraciju PAU-a u zraku te da se pokuša procijeniti utjecaj ozona i meteoroloških parametara na razgradnju PAU-a. Koncentracija individualnih PAU-a uzeta je kao zavisna varijabla, dok su koncentracije NO_2 , O_3 , SO_2 , CO, temperatura, tlak, vlaga i oborine uzete kao nezavisne varijable. Koncentracija PAU-a u zraku opisana je sljedećom jednadžbom:

$$PAU = B \pm b_{NO_2} \times NO_2 + b_{O_3} \times O_3 + b_{SO_2} \times SO_2 + b_{CO} \times CO + b_{TEMP} \times TEMP + b_{TLAK} \times TLAK + b_{VLAGA} \times VLAGA + b_{OBORINE} \times OBORINE + b_{PM_{10}} \times PM_{10} \quad (8)$$

gdje su:

PAU – masena koncentracija pojedinačnog PAU-a (ng m^{-3}),

b_{NO_2} , b_{O_3} , b_{SO_2} , b_{CO} , $b_{\text{PM}_{10}}$, b_{TEMP} , b_{TLAK} , b_{VLAGA} , b_{OBORINE} – standardni regresijski koeficijenti,

B – odsječak na osi y,

NO_2 – koncentracija dušikovog (II) oksida u zraku (μgm^{-3}),

O_3 – koncentracija ozona u zraku (μgm^{-3}),

SO_2 – koncentracija sumporovog (II) oksida u zraku ($\mu\text{g m}^{-3}$),

CO –koncentracija ugljikovog monoksida u zraku ($\mu\text{g m}^{-3}$),

TEMP – temperatura zraka ($^{\circ}\text{C}$),

TLAK – tlak zraka (hPa),

VLAGA – relativna vlažnost zraka (%),

OBORINE – količina oborina tijekom dana (L m^{-2}).

Za izračunavanje regresijski koeficijentata (b), standardnih regresijskih koeficijenati (β) sa standardnom pogreškom, stupnjem značajnosti i koeficijentom determinacije korišten je program Statistika 12. Vrijednosti korelacijskih koeficijenata b izračunatih za svako godišnje doba prikazani su u tablicama 69- 72. U tablici 73 prikazane su vrijednosti korelacijskih koeficijenata b izražene za cijelu godinu. Statistički značajni koeficijenti ($p < 0,05$) su podebljani.

Iz koeficijenta determinacije u tablicama 69-72 može se vidjeti da navedene nezavisne varijable objašnjavaju varijabilnost PAU-a tijekom proljeća između 52 % i 71 % (osim BaA i DahA). Tijekom ljeta ove varijable objašnjavaju varijabilnost PAU-a između 21 % i 63 % , tijekom jeseni od 60 % do 82 % (osim DahA) te tijekom zime od 50 % do 76 % (osim DahA).

Tablica 69. Regresijski koeficijenti b i koeficijenti determinacije (R^2) dobiveni metodom višestruke linearne regresije za koncentracije PAU-a u PM_{10} frakciji lebdećih čestica na mjernom mjestu A u proljeće 2014. godine. Statistički značajni koeficijenti su podebljani ($p < 0.05$).

PAU	b_{NO_2}	b_{O_3}	b_{SO_2}	b_{CO}	b_{TEMP}	b_{TLAK}	b_{VLAGA}	$b_{OBORINE}$	$b_{PM_{10}}$	odsječak	R^2
Flu	0,005	0,004	0,02	0,95	-0,03	-0,003	0,002	-0,002	0,0004	10,24	0,62
Pir	0,002	0,005	0,08	1,07	-0,02	0,001	0,002	-0,001	0,00004	4,18	0,68
BaA	-0,003	0,002	-0,16	1,31	-0,02	-0,01	-0,001	-0,003	-0,0005	11,49	0,26
Kri	0,002	0,007	-0,04	2,15	-0,03	-0,01	-0,001	-0,004	-0,001	19,99	0,52
BeP	0,0003	0,002	-0,003	0,83	-0,01	-0,006	-0,0002	-0,0004	0,0003	8,50	0,69
BbF	0,008	0,006	-0,26	3,35	-0,04	-0,03	-0,008	-0,005	-0,001	47,05	0,61
BkF	0,0008	0,001	-0,08	1,09	-0,01	-0,01	-0,002	-0,002	-0,00003	11,65	0,60
BaP	0,006	0,003	-0,08	1,39	-0,03	-0,02	0,001	-0,001	0,001	28,78	0,65
DahA	0,001	0,0001	-0,03	0,22	-0,004	-0,002	0,0002	-0,001	-0,0001	3,65	0,39
BghiP	0,01	0,01	-0,21	6,06	-0,10	-0,06	0,0001	-0,004	0,003	90,72	0,69
IP	0,001	0,004	-0,09	2,55	-0,02	-0,02	0,001	-0,002	0,001	27,13	0,71

Tablica 70. Regresijski koeficijenti b i koeficijenti determinacije (R^2) dobiveni metodom višestruke linearne regresije za koncentracije PAU-a u PM_{10} frakciji lebdećih čestica na mjernom mjestu A u ljeto 2014. godine. Statistički značajni koeficijenti su podebljani ($p < 0.05$).

PAU	b_{NO_2}	b_{O_3}	b_{SO_2}	b_{CO}	b_{TEMP}	b_{TLAK}	b_{VLAGA}	$b_{OBORINE}$	$b_{PM_{10}}$	odsječak	R^2
Flu	-0,004	-0,00005	-0,02	1,41	-0,01	-0,02	-0,03	0,0002	0,002	6,43	0,43
Pir	-0,002	-0,0002	-0,002	0,55	-0,01	0,0001	-0,002	-0,0002	0,002	2,77	0,63
BaA	-0,001	0,0005	-0,001	0,26	-0,01	-0,002	-0,001	0,0003	0,001	5,03	0,46
Kri	-0,001	0,001	-0,02	0,86	-0,03	-0,004	-0,003	-0,001	0,003	11,84	0,63
BeP	-0,001	0,0004	0,02	0,70	-0,01	-0,003	-0,002	-0,0003	0,0003	6,53	0,51
BbF	0,003	0,005	-0,05	1,85	-0,04	-0,01	-0,005	0,003	0,002	23,06	0,21
BkF	-0,001	-0,0001	-0,01	0,51	-0,01	0,001	-0,001	-0,0004	0,001	2,65	0,48
BaP	-0,003	0,001	-0,02	1,23	-0,03	-0,001	-0,003	-0,001	0,003	11,76	0,52
DahA	-0,002	-0,0002	0,003	0,50	-0,003	0,001	-0,001	0,00003	0,0003	0,04	0,48
BghiP	-0,01	0,003	0,04	4,78	-0,08	0,005	-0,01	-0,002	-0,005	19,09	0,55
IP	-0,003	-0,001	-0,03	0,95	-0,02	0,001	-0,002	-0,001	0,003	6,25	0,55

Tablica 71. Regresijski koeficijenti b i koeficijenti determinacije (R^2) dobiveni metodom višestruke linearne regresije za koncentracije PAU-a u PM_{10} frakciji lebdećih čestica na mjernom mjestu A u jesen 2014. godine. Statistički značajni koeficijenti su podebljani ($p < 0.05$).

PAU	b_{NO_2}	b_{O_3}	b_{SO_2}	b_{CO}	b_{TEMP}	b_{TLAK}	b_{VLAGA}	$b_{OBORINE}$	$b_{PM_{10}}$	odsječak	R^2
Flu	0,01	-0,002	0,03	0,71	-0,02	-0,04	0,003	-0,006	0,01	44,01	0,66
Pir	0,005	0,01	-0,03	2,06	-0,01	-0,03	0,002	-0,01	0,02	35,43	0,74
BaA	0,02	0,02	-0,02	2,19	-0,04	-0,02	0,01	-0,003	0,01	31,65	0,78
Kri	0,03	0,02	-0,05	3,79	-0,08	-0,02	0,02	-0,002	0,02	38,84	0,78
BeP	0,01	-0,002	-0,02	0,37	-0,02	0,004	0,0001	-0,002	0,01	1,41	0,82
BbF	0,04	0,05	-0,06	7,02	-0,10	-0,06	0,04	-0,01	0,02	81,54	0,77
BkF	0,02	0,01	-0,03	1,99	-0,05	-0,02	0,01	-0,003	0,01	33,15	0,76
BaP	0,05	0,04	-0,08	5,20	-0,09	-0,05	0,04	-0,01	0,03	65,27	0,73
DahA	-0,002	-0,01	-0,01	-0,71	-0,01	-0,01	-0,01	-0,002	0,02	16,33	0,49
BghiP	0,10	0,12	-0,15	15,45	-0,28	-0,13	0,09	-0,01	0,07	189,72	0,74
IP	0,05	0,03	-0,07	4,84	-0,07	-0,04	0,03	-0,005	0,02	52,02	0,78

Tablica 72. Regresijski koeficijenti b i koeficijenti determinacije (R^2) dobiveni metodom višestruke linearne regresije za koncentracije PAU-a u PM_{10} frakciji lebdećih čestica na mjernom mjestu A u zimu 2014. godine. Statistički značajni koeficijenti su podebljani ($p < 0.05$).

PAU	b_{NO_2}	b_{O_3}	b_{SO_2}	b_{CO}	b_{TEMP}	b_{TLAK}	b_{VLAGA}	$b_{OBORINE}$	$b_{PM_{10}}$	odsječak	R^2
Flu	-0,01	0,01	-0,12	0,94	-0,14	-0,06	-0,01	-0,002	0,02	95,54	0,63
Pir	0,004	0,01	-0,03	0,24	-0,02	-0,005	0,005	-0,003	0,02	11,53	0,50
BaA	0,03	-0,02	0,01	-1,28	-0,07	-0,002	0,02	0,003	0,04	19,99	0,62
Kri	0,003	0,0002	0,02	-0,90	-0,08	-0,04	0,03	0,003	0,06	57,93	0,76
BeP	0,01	-0,01	0,13	-2,03	0,12	-0,02	0,08	-0,01	0,03	-20,23	0,47
BbF	-0,0002	-0,01	-0,09	-0,49	-0,08	-0,06	0,03	-0,003	0,06	80,01	0,68
BkF	0,001	-0,003	-0,0001	-0,09	0,01	0,01	0,02	0,005	0,03	-14,74	0,67
BaP	0,004	-0,03	-0,03	-1,06	0,03	0,03	0,03	0,006	0,05	-34,48	0,52
DahA	-0,0004	-0,0001	-0,02	0,32	-0,02	-0,004	-0,004	-0,0003	0,003	9,06	0,15
BghiP	0,01	-0,02	0,12	-1,80	0,20	0,03	0,11	0,03	0,15	-96,44	0,69
IP	-0,008	0,002	-0,05	2,09	0,03	0,04	0,04	-0,001	0,03	-48,26	0,54

Tablica 73. Regresijski koeficijenti b i koeficijenti determinacije (R^2) dobiveni metodom višestruke linearne regresije za koncentracije PAU-a u PM_{10} frakciji lebdećih čestica na mjernom mjestu A izmjerenih 2014. godine. Statistički značajni koeficijenti su podebljani ($p < 0.05$).

PAU	b_{NO_2}	b_{O_3}	b_{SO_2}	b_{CO}	b_{TEMP}	b_{TLAK}	b_{VLAGA}	$\beta_{OBORINE}$	$b_{PM_{10}}$	odsječak	R^2
Flu	-0,0003	0,002	-0,001	1,05	-0,05	-0,02	-0,0006	0,0002	0,007	38,37	0,63
Pir	0,001	0,002	-0,01	1,31	-0,03	-0,002	-0,0003	-0,001	0,006	10,70	0,66
BaA	0,02	0,01	0,02	2,07	-0,06	-0,02	0,01	-0,0005	0,005	31,41	0,69
Kri	0,01	0,02	0,03	3,07	-0,09	-0,02	0,01	-0,0006	0,01	46,75	0,74
BeP	0,02	0,01	0,04	2,01	-0,05	-0,03	0,005	-0,003	0,002	44,57	0,57
BbF	0,004	0,01	-0,02	4,73	-0,09	-0,04	0,002	-0,003	0,01	63,68	0,75
BkF	0,003	0,006	0,002	2,06	-0,04	-0,003	0,0004	0,001	0,005	13,00	0,75
BaP	0,003	0,006	-0,03	4,02	-0,05	-0,003	0,0001	0,001	0,009	17,18	0,67
DahA	-0,0004	-0,001	0,006	0,23	-0,005	-0,003	-0,002	-0,00001	0,002	4,89	0,29
BghiP	0,005	0,02	0,02	11,08	-0,17	-0,01	0,006	0,003	0,02	57,12	0,74
IP	0,001	0,01	-0,03	4,35	-0,04	0,005	0,003	0,001	0,006	4,69	0,75

U proljeće je temperatura imala značajni utjecaj na sve PAU-e osim BaA, a tlak na PAU-e veće molekulske mase (osim DahA). Značajna pozitivna linearna regresija pronađena je samo između ozona i Pir te CO i određenih PAU-a (Pir, Kri, BeP, BbF, BkF, BghiP, IP), što se može objasniti s nepotpunim izgaranjem. Varijable NO₂, SO₂, vlaga, oborine i PM₁₀ nisu se pokazale značajne niti za jedan PAU. Ljeti je pronađena značajna negativna korelacija između svih PAU-a (osim DahA i Flu) i temperature te pozitivna između CO i PAU-a (osim BaA, BkF i IP). Vlaga i masena koncentracija PM₁₀ bile su značajne varijable jedino kod krizena, a NO₂ kod DahA. Suprotno rezultatima iz tablice 65, gdje je ozon statistički značajno kolerirao sa svim PAU-ima, kod višestruke linearne korelacije on nije bio značajna varijabla niti za jedan PAU. U jesen NO₂ se pokazao statistički značajan kod BaA, BeP i IP, a SO₂ kod BeP-a. Temperatura je imala značajan utjecaj jedino kod BaA, Kri, BeP i BkF, a tlak kod PAU-a manjih molekulskih masa Flu i Pir. Koncentracija CO pokazala se značajnom varijablom za većinu PAU-a u ovom godišnjem dobu (osim za Flu, BeP i DahA), a također i masa lebdećih čestica PM₁₀ (osim za Kri, BbF, BaP i BghiP). U zimskom razdoblju SO₂, temperatura i tlak bile su značajne varijable jedino kod Flu. Za razliku od ostalih godišnjih doba masena koncentracija čestica PM₁₀ zimi kolelira sa svim PAU-ima (osim DahA). Ukoliko se višestrukoj linearnoj regresiji podvrgnu podatci za cijelu godinu zajedno (tablica 73), dobiva se da varijable SO₂, vlaga i oborine nisu bile značajne niti za jedan PAU. NO₂ je bio značajna varijabla samo kod BaA i BeP, a ozon kod BaA, Kri, BeP, BbF, BkF i IP. CO, temperatura i masa lebdećih čestica PM₁₀ bile su značajne varijable za sve PAU-e.

5.7.1. Primjena modela višestruke linearne regresijske analize za predviđanje koncentracije PAU-a u zraku

Jednadžbe višestruke linearne regresije mogu se primijeniti za predviđanje koncentracija onečišćujućih tvari u zraku. Lengyel i suradnici [157] u svom radu upotrebljavali su metodu višestruke linearne regresije da bi predvidjeli razine ozona preko koncentracija NO₂ i meteoroloških parametara. Uzimali su koncentracije NO₂ i meteorološke parametre kao ulazne varijable. Nema puno radova koji predviđaju koncentraciju PAU-a primjenom metode višestruke linearne regresije. Jedan od njih je Callen i suradnici [93]. On je u svom radu predvidio koncentraciju BaP-a uzimajući koncentraciju čestica PM₁₀ i određene meteorološke parametre kao prediktore. Akyüz and Çabuk [158] su u svom istraživanju predviđali koncentraciju ukupnih PAU-a vezanih na čestice PM_{2,5} and PM₁₀ uzimajući kao ulazne varijable koncentraciju čestica PM₁₀ i meteorološke parametre.

Međutim, pri izradi ovakvih modela nastoji se koristiti što manji broj ulaznih varijabli. U višestrukoj regresijskoj analizi to se radi na način da se u model prvo uključe sve dostupne varijable, a zatim se jedna po jedna iz modela uklanjaju varijable koje se nisu pokazale značajne takozvanim povratnim (engl. *backward*) postupkom. Drugi je način da se prvo uvrsti varijabla koja se pokazala najznačajnijom te se varijable dodavaju redom, dok se ne ustanovi da više nema značajnog utjecaja na varijabilnost (engl. *forward* postupak).

Podaci analizirani u prethodnom poglavlju podvrgnuti su višestrukoj linearnoj analizi - povratnim postupkom (engl. *backward stepwise*). U tablici 74 prikazani su koeficijenti (b) koji su se pokazali statistički značajni.

Koeficijeti iz tablice 74 dobiveni na temelju mjerenja u 2014. godini korišteni su da bi se vidjelo može li se ovaj model višestruke linearne regresije koristiti za predviđanje koncentracija PAU-a. U jednadžbu su uvrštene izmjerene vrijednosti NO₂, O₃, CO, PM₁₀, temperature i tlaka iz 2013. godine te su zatim tako izračunate vrijednosti PAU-a uspoređene s izmjerenim vrijednostima.

Tablica 74. Regresijski koeficijenti dobiveni višestrukom linearnom regresijskom analizom – povratnim postupkom (engl. *backward stepwise*) za koncentracije PAU-a u PM₁₀ frakciji lebdećih čestica izmjerenih 2014. godine.

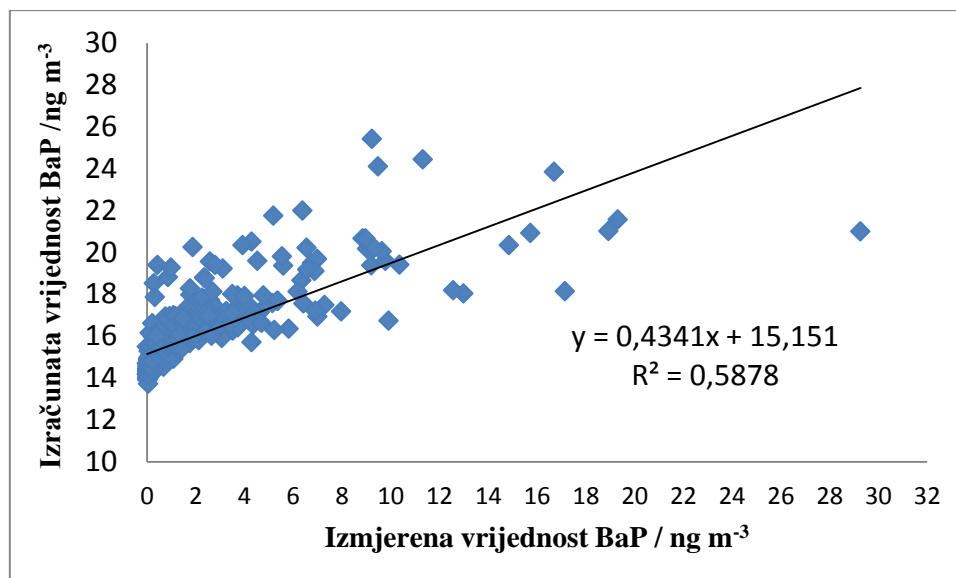
PAU	b _{NO2}	b _{O3}	b _{CO}	b _{TEMP}	b _{TLAK}	b _{PM10}	odsječak	R ²
Flu			0,92	-0,05	-0,024	0,007	38,23	0,63
Pir			1,21	-0,03		0,005	7,55	0,66
BaA	0,02	0,01	2,13	-0,06		0,006	30,22	0,69
Kri		0,02	3,07	-0,09	-0,02	0,009	46,60	0,74
BeP	0,02	0,008	2,15	-0,05	-0,03		44,48	0,56
BbF		0,013	4,79	-0,09	-0,04	0,009	66,06	0,75
BkF		0,006	2,06	-0,04		0,004	10,15	0,75
BaP			4,12	-0,05		0,008	14,27	0,67
DahA			0,30			0,002	1,52	0,28
BghiP		0,02	11,31	-0,18		0,02	47,16	0,74
IP		0,007	4,35	-0,04		0,006	10,19	0,74

U tablici 75 prikazana je usporedba izmjerenih i izračunatih srednjih vrijednosti za PAU-e. Odnos izmjerenih i izračunatih vrijednosti za BaP u 2013. godini prikazan je na slici 27. Slaganje izmjerenih vrijednosti i izračunatih vrijednosti može se opisati jednadžbom

pravca $y = 0,43 \cdot x + 15,15$; uz koeficijent korelacije $r = 0,77$. Premda je dobiven zadovoljavajući koelacijski koeficijent, iz nagiba pravca može se vidjeti da su izračunate vrijednosti gotovo dvostruko više od izmjerenih, a velik odsječak pokazuje da ovaj model nije moguće primijeniti na modeliranje niskih koncentracija. Stoga se ovakav model nije pokazao zadovoljavajuć u ovom radu.

Tablica 75. Prosječne izmjerene i izračunate vrijednosti masenih koncentracija PAU-a u PM_{10} frakciji za 2013. godinu (izračunate vrijednosti dobivene su primjenom modela višestruke linearne regresije).

PAU	Izmjerena vrijednost / $ng\ m^{-3}$	Izračunata vrijednost / $ng\ m^{-3}$
Flu	0,705	14,28
Pir	0,629	7,94
BaA	0,810	31,81
Kri	1,477	28,11
BeP	0,607	15,98
BbF	1,465	28,21
BkF	0,591	11,07
BaP	1,968	16,0
DahA	0,224	1,73
BghiP	3,426	52,14
IP	1,353	12,39



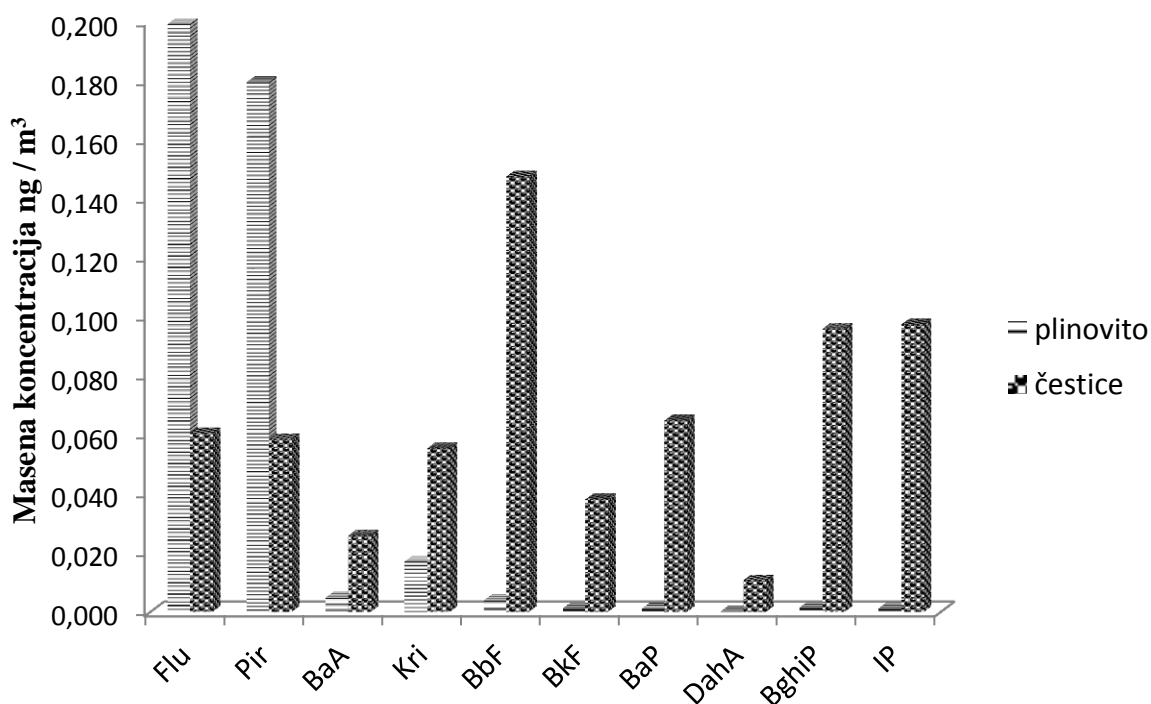
Slika 27. Ovisnost izmjerenih i izračunatih vrijednosti koncentracije BaP-a u PM₁₀ za 2013. godinu (izračunate vrijednosti dobivene su primjenom modela višestruke linearne regresije)

5.8. Raspodjela PAU-a između čestične i plinovite faze

Ispitivanja raspodjele PAU-a između čestične i plinovite faze provedena su tijekom ljetnog razdoblja, jer u to doba sunčeva svjetlost i temperatura imaju najveći utjecaj na lako hlapljive PAU-e te se mogu očekivati najviše koncentracije u plinovitoj fazi. Istraživanje provedeno na lokaciji A pokazalo je da se oko 23 % Flu i Pir nalazilo vezano na čestice, dok se ostatak nalazio u plinovitoj fazi. PAU-i većih molekulskih masa bili su uglavnom vezani na lebdeće čestice (preko 95 %). Rezultati dobiveni mjerenjem PAU-a u čestičnoj i plinovitoj fazi u razdoblju od 15.07. – 21. 09. 2015. godine prikazani su u tablici 76 te na slici 28.

Tablica 76. Srednja masena koncentracija PAU-a u plinovitoj i čestičnoj fazi te udio PAU-a u čestičnoj fazi u odnosu na ukupnu koncentraciju PAU-a.

	PAU / ng m ⁻³			
	Čestična faza	Plinovita faza	Ukupno	Udio / %
Flu	0,061	0,199	0,260	23,3
Pir	0,059	0,180	0,238	24,6
BaA	0,026	0,005	0,031	84,3
Kri	0,056	0,017	0,073	76,4
BbF	0,148	0,004	0,152	97,4
BkF	0,038	0,001	0,039	96,9
BaP	0,065	0,001	0,066	98,3
DahA	0,011	0,000	0,011	98,1
BghiP	0,096	0,002	0,098	98,4
IP	0,098	0,001	0,099	98,7



Slika 28. PAU-i u krutoj čestičnoj i plinovitoj fazi (srednja vrijednost za razdoblje od 15. 07.-21. 09. 2017. godine).

Ovaj rad predstavlja prvo sustavno istraživanje razina PAU-a u zraku u urbanim i ruralnim područjima Hrvatske. Mjerenja PAU-a u PM₁ frakciji lebdećih čestica također su i prva takva mjerenja provedena u regiji. Rezultati ovog rada pridonijet će boljem razumijevanju izvora

onečišćenja zraka i njihovog transporta te će također dati doprinos istraživanju utjecaja lebdećih čestica na zdravlje ljudi. Za određivanje trenda masenih koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika u sitnijim lebdećim česticama potrebno je istraživanja započeta u ovom radu nastaviti provoditi u kontinuitetu tijekom najmanje pet godina.

6. ZAKLJUČCI

Koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika određivane su u tri frakcije lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10, 2,5 i 1 μm (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ i PM_1). Lebdeće čestice sakupljane su na više mjernih mjesta u različito onečišćenim urbanim i ruralnim područjima. Istraživanje je provedeno u svrhu utvrđivanja prostorne (horizontalne) raspodjele, vremenskih (sezonskih) promjena, odnosa PAU-a između izučavanih frakcija, utvrđivanja potencijalnih izvora onečišćenja na mjernim mjestima, procjene utjecaja PAU-a na zdravlje ljudi te ispitivanja odnosa PAU-a s drugim onečišćenjima i meteorološkim parametrima.

Masene koncentracije PAU-a u PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ i PM_1 frakcijama lebdećih čestica

- Masene koncentracije PAU-a u PM_{10} frakciji lebdećih čestica na svim lokacijama pokazale su sezonske promjene s najnižim vrijednostima tijekom ljeta, a najvišim tijekom zimskog razdoblja godine. Iste sezonske promjene pokazale su i koncentracije PAU-a u $\text{PM}_{2,5}$ i PM_1 frakcijama lebdećih čestica.
- Na tri urbane lokacije u Zagrebu koncentracije PAU-a nisu se značajno razlikovale tijekom proljeća i ljeta te tijekom jeseni i zime, što je bilo najviše izraženo na mjernom mjestu C s najvećom gustoćom naseljenosti i intenzivnim prometom.
- Na svim urbanim lokacijama (A, B, C) te na urbano-industrijskoj lokaciji (D) najvišu vrijednost tijekom svih godišnjih doba imao je BghiP, a najnižu DahA.
- Najviše vrijednosti masenih koncentracija PAU-a zimi izmjerene su na mjernom mjestu F (planinsko područje s drvnom industrijom)
- Rezultati rojne analize pokazali su da se koncentracije PAU-a tijekom ljeta manje razlikuju na navedenim lokacijama te da mjerna mjesta H i A tijekom zimskog razdoblja mjerenja te mjerna mjesta G i B tijekom ljetnog razdoblja mjerenja imaju slične značajke, što se može objasniti sličnim izvorima onečišćenja zraka.
- Odnosi pojedinih PAU-a između PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ te PM_1 i $\text{PM}_{2,5}$ frakcija lebdećih čestica ispitani su regresijskom analizom te je ustanovljeno da su PAU-i sadržani uglavnom u česticama manjega aerodinamičkoga promjera $\text{PM}_{2,5}$ i PM_1 . Više od 80 % PAU-a mjerenih tijekom zime 2013. bilo je sadržano u $\text{PM}_{2,5}$ frakciji u odnosu na PM_{10} (osim Kri, IP i DahA), dok je u ljetnom razdoblju iste godine taj udio bio 60 %. Uspoređujući PAU-e u PM_1 i $\text{PM}_{2,5}$ frakciji pronađeno je da je većina PAU-a vezana na PM_1 u odnosu na $\text{PM}_{2,5}$ frakciju. Ta vrijednost bila je najviša tijekom zimskog razdoblja (više od 90 %).

Potencijalni izvori onečišćenja zraka PAU-ima

Potencijalni izvori onečišćenja zraka PAU-ima utvrđeni su izračunavanjem dijagnostičkih omjera PAU-a te primjenom faktorske analize.

- Na urbanom mjernom mjestu A (s malom gustoćom naseljenosti i umjerenim prometom) glavni izvori onečišćenja zraka PAU-ima bili su ispušni plinovi motornih vozila (benzin i dizel) tijekom cijele godine, izgaranje drva, trave i biomase tijekom proljeća i ljeta te izgaranje drva u ložištima tijekom zime.
- Na mjernom mjestu B i C (intenzivan promet, gusta naseljenost) glavni izvori onečišćenja zraka bili su ispušni plinovi benzinskih i dizelskih motornih vozila (automobili, kamioni, autobusi) tijekom cijele godine.
- Na mjernom mjestu D (urbano-industrijsko područje) glavni izvori onečišćenja zraka bile su emisije iz industrije (izgaranje dizela i nafte, prerada nafte, ispušni plinovi dizelskih motora) i ispušni plinovi motornih vozila (dizelskih i benzinskih).
- Na planinskom mjernom mjestu F glavni izvor onečišćenja zraka bilo je izgaranje drva u kućnim ložištima i industriji tijekom zimskog razdoblja, dok su tijekom ljetnog razdoblja bili zastupljeni ispušni plinovi motornih vozila.
- Na ruralnom mjernom mjestu G glavni izvor onečišćenja zraka bile su emisije iz dizelskih motora (vozila i strojevi koje stanovništvo rabi pri obradi polja) tijekom ljetnih mjeseci i u proljeće.
- Na ruralnom mjernom mjestu H glavni izvor onečišćenja zraka tijekom ljeta bilo je spaljivanje ili nepotpuno izgaranje biomase (grana i raslinja), a tijekom zimskoga razdoblja faktorska analiza pokazala je da PAU-i s većom molekulskom masom potječu od izgaranja ulja i goriva ili eventualno mogu biti doneseni vjetrom iz Rafinerije koja se nalazi na udaljenosti od oko 50 km.
- Ove dominantne izvore potvrđuju i karakteristične sezonske promjene PAU-a. Više koncentracije
- zimi vjerojatno su posljedica ljudskih aktivnosti (sezona grijanja), dok su ljeti PAU-i podložni procesima oksidacije i fotooksidacije te dolazi do prijelaza iz čestice (krute faze) u plinovitu fazu.
- Rezultati dijagnostičkih omjera za određivanje potencijalnih izvora onečišćenja zraka PAU-ima pokazali su dobro slaganje s rezultatima dobivenim faktorskom analizom.

Utjecaj koncentracije PAU-a u zraku na zdravlje ljudi

Utjecaj PAU-a na zdravlje ljudi procijenjen je izračunavanjem toksične ekvivalentne koncentracije te relativnog karcinogenog potencijala.

- Na urbanim mjernim mjestima (A, B, C, D) relativni karcinogeni potencijal na svim mjernim mjestima bio je sličan za sva godišnja doba.
- Na ruralnim mjernim mjestima relativni karcinogeni potencijal bio je viši u toplijem dijelu godine.
- Na urbanim lokacijama udio BaP-a u ukupnoj karcinogenosti bio je veći od 60 %, dok su svi ostali PAU-i zajedno pridonosili s manje od 40 %. Na ruralnim mjernim mjestima udio BaP-a u ukupnoj toksičnoj ekvivalentnoj koncentraciji bio je iznad 50 % ljeti te iznad 60 % zimi, što pokazuje da u ruralnim sredinama veći doprinos kancerogenosti daju ostali PAU-i.

Odnos masene koncentracije PAU-a s drugim plinovitim onečišćenjima u zraku te s meteorološkim parametrima

- Policiklički aromatski ugljikovodici i ozon snažnije su međusobno negativno korelirali tijekom toplijeg dijela godine.
- PAU-i u zraku su statistički značajno pozitivno korelirali s SO₂ i CO.
- Temperatura zraka negativno je korelirala s koncentracijom PAU-a u zraku. Utjecaj temperature bio je očitiji kod PAU-a s manjom molekulskom masom koji su podložniji isparavanju pri višim temperaturama.
- Tlak zraka negativno je korelirao s koncentracijom nekih PAU-a tijekom proljeća, a pozitivno tijekom ljeta i jeseni.
- Korelacijska analiza pokazala je da koncentracije nekih PAU-a ovise o relativnoj vlažnosti zraka, vjerojatno zbog utjecaja vlage na raspodjelu PAU-a između plinovite i čestične faze.
- Nije pronađena statistički značajna koelacija između PAU i količine oborine.
- Primjena višestruke linearne regresije na rezultate cijele godine pokazala je da varijable kao što su SO₂, vlaga i oborine nisu bile značajne niti za jedan PAU. NO₂ je bio značajna varijabla samo za BaA i BeP, a ozon za BaA, Kri, BeP, BbF, BkF i IP. CO, temperatura i masa lebdećih čestica PM₁₀ bile su značajne varijable za sve PAU-e. Sezonska analiza pokazala je drugačije rezultate značajnosti pojedinih varijabli za neke PAU-e.

- Rezultati višestruke linearne regresije povratnim postupkom pokazali su da samo neke varijable značajno doprinose varijabilnosti PAU-a (NO_2 , O_3 , CO , PM_{10} , temperatura i tlak)
- PAU-i manjih molekulskih masa (Flu i Pir) su s više od 75 % zastupljeni u plinovitoj fazi tijekom ljetnog razdoblja mjerenja, dok su PAU-i većih molekulskih masa bili vezani na lebdeće čestice (više od 95 %).

7. LITERATURA

1. L. M. Lee, V. M. Novotny, D. K. Bartle, Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds, Academic press, New York, 1981.
2. I. Jakovljević, A. Šišović, G. Pehnc, V. Vađić, Masene koncentracije PAU u PM₁₀, PM_{2.5} i PM₁ frakcijama lebdećih čestica u zraku, urednik: K. Šega, Zbornik radova Sedmi hrvatski znanstveno-stručni skup „Zaštita zraka '11“, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, Zagreb, 2011, str. 114.
3. World Health Organization (WHO) Regional Office for Europe, Air quality guidelines, Second edition, Copenhagen, 2000.
4. IARC (International Agency for Research on Cancer) Environmental Carcinogens: Selected Methods of Analysis, Vol. 3, Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples, Lyon, 1979.
5. S.O. Beak, M.E. Goldstone, P.W.W. Kirk, I.N. Lester, R. Perry, Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom, Sci. Total Environ. 111 (1992) 169-199.
6. M. Dimashki, S. Harrad, R.M. Harrison, Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities, Atmos. Environ. 34 (2000) 2459-2469.
7. A.P. Wickramasinghe, D.G.G.P. Karunaratne, R. Sivakanesan, PM₁₀ - bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Concentrations, source characterization and estimating their risk in urban, suburban and rural areas in Kandy, Sri Lanka, Atmos. Environ. 45 (2011) 2642-2650.
8. J.M. Delgado – Saborit, C. Stark, R.M. Harrison, Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards, Environ. International 37 (2011) 383-392.
9. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA. <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>> 1995, (preuzeto: 23. 04. 2017.).

10. K. Ravindra, R. Sokhi, R. Van Grieken, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 2895-2921.
11. M. Herlekar, A.E. Joseph, R. Kumar, I. Gupta, Chemical speciation and source assignment of particulate (PM10) phase molecular markers in Mumbai. *Aerosol and Air Quality Research* 12 (2012) 1247-1260.
12. S. Gan, E.V. Lau, H.K. Ng, Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *J. Hazard Mater.* 172 (2009) 532-549.
13. IPCS, Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, Environmental Health Criteria 202, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization. Geneva, WHO, 1998.
14. M. Possanzini, V. Di Palo, P. Gigliucci, M.C. Tomasi Scianò, A. Cecinato, Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder / GC-MS method, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 1727-1734.
15. M.S. Callén, M.T. de la Cruz, J.M. López, R. Murillo, M.V. Navarro, A.M. Mastral, Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain), *Chemosphere* 73 (2008) 1357-1365.
16. M. Masiol, A. Hofer, S. Squizzato, R. Piazza, G. Rampazzo, B. Pavoni, Carcinogenic and mutagenic risk associated to airborne particle – phase polycyclic aromatic hydrocarbons: A source apportionment, *Atmos. Environ.* 60 (2012) 375-382.
17. A. Hanedar, K. Alp, B. Kaynak, E. Avşar, Toxicity evaluation and source apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at three stations in Istanbul, Turkey, *Sci Total Environ.* 488-489 (2014) 437-446.
18. D. Wenger, A.C. Gerecke, N.V. Heeb, C. Hueglin, C. Seiler, R. Haag, H. Naegeli, R. Zenobi, Aryl hydrocarbon receptor – mediated activity of atmospheric particulate matter from an urban and a rural in Switzerland, *Atmos. Environ.* 34 (2009) 3556-3562.
19. Z. Li, E.N. Porter, A. Sjodin, L.L. Needham, S. Lee, A.G. Russell, J.A. Mulholland, Characterization of PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta - Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 4187-4193.

20. Z. Božičević, T. Cvitaš, V. Grković, L. Klasinc, I. Novak, A. Sabljčić, Policiklički aromatski ugljikovodici i olovo u zraku grada Zagreba, *Kem. Ind.* 30 (1981) 15-19.
21. Z. Božičević, T. Cvitaš, M. Čurić, L. Klasinc, P. Pećina, Airborne polycyclic aromatic hydrocarbons in the city of Zagreb, Yugoslavia, *Sci. Total Environ.* 66 (1987) 127-136.
22. IARC (International Agency for Research on Cancer) Polynuclear aromatic compounds. Part 1. Chemical, environmental and experimental data, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 32, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1983.
23. A.L. Juhasz, R. Naidu, Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene, *Int. Biodeter. Biodegr.* 45 (2000) 57-88.
24. A.K. Haritash, C.P. Kaushik, Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 1–15.
25. F.J. Rivas, Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments, *J. Hazard Mater. B* 138 (2006) 234-251.
26. Lee Byeong-Kyu Sources, distribution and toxicity of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter, *Air pollution*, (2010) Vanda Villanyi (Ed.) ISBN:978-953-307-143-5, in Tech, URL: <http://www.intechopen.com/books/air-pollution/sources-distribution-and-toxicity-of-polyaromatic-hydrocarbons-pahs-in-particulate-matter> (preuzeto 18. 03. 2017.).
27. A. Alebić-Juretić, T. Cvitaš, L. Klasinc, Kinetics of heterogeneous ozone reactions, *Chemosphere* 41 (2000) 667-670.
28. M. Piñeiro-Iglesias, G. Grueiro-Noche, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, Assessment of methodologies for airborne BaP analysis, *Sci. Total Environ.* 334–335 (2004) 377–384.
29. National Research Council, Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants. Particulate Polycyclic Organic Matter, Washington, D.C., National Academy of Sciences, 1972.

30. M. Shiraiwa, R.M. Garland, U. Pöschl, Kinetic double – layer model of aerosol surface chemistry and gas – particle interactions (K2 – SURF): Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons exposed to O₃, NO₂, H₂O, OH and NO₃, *Atmos. Chem. Phys.* 9 (2009) 9571-9586.
31. U. Pöschl, T. Letzel, C. Schauer, R. Niessner, Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 4029-4041.
32. M. Ammann, U. Pöschl, Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas – particle interaction – Part 2: Exemplary practical applications and numerical simulations, *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007) 6025-6045.
33. U. Pöschl, Y. Rudich, M. Ammann, Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interaction - Part 1: General equations, parameters, and terminology, *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007) 5989-6023.
34. K.T. Whitby, On the multimodal nature of atmospheric aerosol size distributions, Particle Technology Lab. Publication No. 218, University of Minesota, Minneapolis, 1973.
35. A. Fernandez, J.O.L. Wendt, N. Wolski, K.R.G. Hein, S. Wang, M.L. Witten, Inhalation health effects of fine particles from the co-combustion of coal and refuse derived fuel, *Chemosphere* 51 (2003) 1129-1137.
36. M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environ. Pollut.* 151 (2008) 362-367.
37. IARC (International Agency for Research on Cancer) Some non – heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk Hum. 92, Lyon, 2010.
38. A. Bjørseth, T. Ramdahl, Source and Emission of PAH, Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Marcel Dekker, New York, 1985.
39. H.H. Yang, L.T. Hsieh, H.C. Liu, M. HH, Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from motorcycles, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 17-25.

40. H.H. Yang, R.C. Jung, Y.F. Wang, L.T. Hsieh, Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from joss paper furnaces, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 3305–3312.
41. M. Akyüz, H. Çabuk, Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey, *Sci. Total Environ.* 405 (2008) 62-70.
42. M.P.K. Choi, Y.H. Kang, X.L. Peng, K.W. Ng, M.H. Wong, Stockholm Convention organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Hong Kong air. *Chemosphere* 77 (2009) 714-719.
43. L. Zhu, H. Lu, S. Chen, T. Amagai, Pollution level, phase distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air in Hongzhou, China, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1165-1170.
44. Y. Chen, X. Bi, B. Mai, G. Sheng, J. Fu, Emission characterization of particulate/gaseous phases and size association for polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion, *Fuel* 83 (2004) 781-790.
45. M.D. Guillen, P. Sopelana, M.A. Partearroyo, Food as a source of polycyclic aromatic carcinogens, *Rev. Environ. Health* 12 (1997) 133-146.
46. D.H. Phillips, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Diet, *Mutat. Res.* 443 (1999) 139-147.
47. European commission: Scientific Committee on Food. Polycyclic aromatic hydrocarbons – Occurrence in food, dietary exposure and health effects, URL: http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out154_en.pdf (preuzeto 14. 05. 2017.).
48. H.H. Yang, W.J. Lee, S.J. Chen, S.O. Lai, PAH emission from various industrial stacks, *J. Hazard. Mater.* 60 (1998) 159-174.
49. S.J. Chen, H.B. Su, J.E. Chang, W.J. Lee, K.L. Huang, L.T. Hsieh, Y.C. Huang, W.Y. Lin, C.C. Lin, Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the pyrolysis of scrap tires, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 1209-1220.
50. D. Fabbri, I. Vassura, Evaluating emission levels of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic materials by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75 (2006) 150-158.

51. W.J. Lee, M.C. Liow, P.J. Tsai, L.T. Hsieh, Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from medical waste incinerators, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 781-790.
52. S. Baek, M. Goldstone, P. Kirk, J. Lester, R. Perry, Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere, *Chemosphere* 22 (1991) 503-520.
53. K. Ravindra, E. Wauters, S.K. Taygi, S. Mor, R. Van Grieken, Assessment of air quality after the implementation of CNG as fuel in public transport in Delhi, India, *Environ. Mon. Assessment* 115 (2006) 405-417.
54. R. Abrantes, J.V. Assunção, C.R. Pesquero, R.E. Bruns, R.B. Nóbrega, Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 648-654.
55. C. He, Y. Ge, Y. Tan, K. You, X. Han, J. Wang, Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons emission of diesel engine fueled with biodiesel and diesel, *Fuel* 89 (2010) 2040-2046.
56. J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, Measurement of emissions from air pollution sources, 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood, *Environ. Sci. and Techn.* 35 (2001) 1716-1728.
57. H. Lu, L. Zhu, N. Zhu, Polycyclic aromatic hydrocarbons emission from straw burning and the influence of combustion parameters, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 978-983.
58. P.W. Abrahams, Soils: their implications to human health, *Sci. Total Environ.* 291 (2002) 1-32.
59. A.J. Sweetman, R.E. Alcock, J. Wittsiepe, K.C. Jones, Human exposure to PCDD/Fs in the UK: the development of a modelling approach to give historical and future perspectives, *Environ. Int.* 26 (2000) 37-47.
60. M. Cordioli, S. Vincenzi, G.A. De Leo, Effects of heat recovery for district heating on waste incineration health impact: A simulation study in Northern Italy, *Sci. Total Environ.* 444 (2013) 369-380.

61. A.M. Caricchia, S. Chiavarini, M. Pezza, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy), *Atmos. Environ.* 33 (1999) 3731-3738.
62. L. Morawska, M. Moore, Z. Ristovski, Health impact of ultrafine particles, Desktop literature review and analysis, Department of the Environmental Heritage, Australian Government, Canberra, Australia, 2004.
63. D. DeMarini, L. Brooks, S. Warren, T. Kobayashi, T. Gilmour, P. Singh, Bioassay-directed fractionation and salmonella mutagenicity of automobile and forklift diesel exhaust particles. *Environ. Health Perspect.* 112 (2004) 814–819.
64. A.C. Amarillo, I.T. Busso, H. Carreras, Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in urban environments: Health risk assessment by age groups, *Environ. Pollution* 195 (2014) 157-162.
65. T. Partanen, P. Boffetta, Cancer risk in asphalt workers and roofers: review and meta analysis of epidemiologic studies, *Am J. Ind. Med.* 26 (1994) 721-740.
66. J. P. Costantino, C.K. Redmond, A. Bearden, Occupationally related cancer risk among coke oven workers: 30 years of follow – up, *J. Occup. Environ. Med.* 37 (1995) 597-604.
67. D.L. Poster, M.M. Schantz, L.C. Sander, S.A. Wise, Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 859-881.
68. M. Chu, C. Chen, Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons. Paper present at the Symposium on polycyclic aromatic hydrocarbons in the workplace. Pacific Rim Risk Conference. Honolulu, HI, 1984.
69. Clement, Comparative potency approach for estimating the cancer risk associated with exposure to mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (Interim Final Report). Prepared for EPA under Contract 68-02-4403; ICF-Clement Associates: Fairfax, VA, USA, Travanj 1988.
70. T. Thorslund, D. Farrer, Development of relative potency estimates for PAHs and hydrocarbon combustion product fractions compared to benzo(a)pyrene and their use in carcinogenic risk assessments. United States Environmental Protection Agency 1991.

71. C. Nisbet, P. LaGoy, Toxic equivalency factors (TEF) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 16 (1992) 290-300.
72. US EPA Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons, Office of Health and Environmental Assessment (EPA/600/R- 93/089), 1993.
73. H.M. Malcolm and S. Dubson, The calculation of an environmental assessment level (EAL) for atmospheric PAHs using relative potencies, London, Department of the Environment 34pp (1994) (Report No. DoE/HMIP/RR/94/041)
74. F. Kalberlah, N. Frijus-Plessen, M. Hassauer, Toxicological criteria for the risk assessment of polyaromatic hydrocarbons (PAH) in existing chemicals. Part 1: The use of equivalency factors, *Altlasten-Spektrum.* 5 (1995) 231-237. (in German)
75. P. McClure and R. Schoeny, Evaluation of a component based relative potency approach to cancer risk assessment for exposure to PAH. Fifteenth international symposium on polycyclic aromatic compounds: Chemistry, biology and environmental impact. Ispra, Joint Research Centre European Commission Belgrate, Italy, (1995) str. 161.
76. M.A. Bari, G. Baumbach, B. Kuch, G. Scheffknecht, Particle-phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of rural residential areas in southern Germany. *Air Qual. Atmos. Health* 3 (2010) 103–116.
77. Y. Jia, D. Stone, W. Wang, J. Schrlau, S. Tao, S. L. Massey Simonich, Estimated reduction in cancer risk due to PAH exposures if source control measures during the 2008 Beijing Olympics were sustained. *Environ. Health Perspect.* 119 (2011) 815–820.
78. J. Durant, W. Busby, A. Lafleur, B. Penman, C. Crespi, Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat. Res. Genet. Tox.* 371 (1996) 123–157.
79. G. Andreou, S. Rapsomanikis, Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in the urban atmosphere of Athens, *J. Hazard Mater.* 172 (2009) 363-73.
80. A. Šišović, I. Bešlić, K. Šega, V. Vadić, PAH mass concentrations measured in PM10 particle fraction, *Environ. Int.* 34 (2008) 580-584.

81. G. Lammel, J. Klanova, P. Ilić, J. Kohoutek, B. Gasić, I. Kovacić, N. Lakić, R. Radić, Polycyclic aromatic hydrocarbons in air on small spatial and temporal scales. I. levels and variabilities, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 5015–5021.
82. R.M. Qadir, G. Abbaszade, J. Schnelle-Kreis, J.C. Chow, R. Zimmermann, Concentrations and source contributions of particulate organic matter before and after implementation of a low emission zone in Munich, Germany, *Environ. Pollution*. 175 (2013) 158-167.
83. K. Slezakova, J. C. M. Pires, D. Castro, M. C. M. Alvim-Ferraz, C. Delerue-Matos, S. Morais, M. C. Pereira, PAH air pollution at a Portuguese urban area: carcinogenic risks and sources identification, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20(3) (2013) 932–3945.
84. J. Caslavsky, P. Kotlarikova, K. Benesova, Sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons with semi permeable membrane devices, *Environ. Chemical Letture* 2 (2004) 89-92.
85. E.C. Teixeira, D.M. Agudelo-Castañeda, J.M.G. Fachel, K.A. Leal, K.O. Garcia, F. Wiegand Source identification and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with atmospheric fine and coarse particles in the Metropolitan Area of Porto Alegre, RS, Brazil, *Atmos. Res.* 118 (2012) 390-403.
86. R. Mohanraj, S. Dhanakumar, G. Solaraj, Polycyclic aromatic hydrocarbons bound to PM_{2.5} in urban Coimbatore, India with emphasis on source apportionment, *Sci. World J.* (2012) 980843.
87. D. Castro, K. Slezakova, M.T. Oliva-Teles, C. Delerue-Matos, M.C. Alvim-Ferraz, S. Morais, M. Carmo Pereira, Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate samples by microwave-assisted extraction and liquid chromatography, *J. Sep. Sci.* 32 (2009) 501-510.
88. M. Eriksson, J. Fäldt, G. Dalhammar, A.K. Borg-Karlson, Determination of hydrocarbons in old creosote contaminated soil using headspace solid phase micro extraction and GC-MS, *Chemosphere* 44 (2001) 1641-1648.

89. J. L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination, *Anal. Chim. Acta* 605 (2007) 102-109.
90. J.J. Langenfeld, S.B. Hawthorne, D.J. Miller, J. Pawliszyn, Effects of temperature and pressure on supercritical fluid extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls, *Anal. Chem.* 65 (1993) 338–344.
91. S. Hall, R. Tang, J. Baeyens, R. Dewil, Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water by adsorption on silica gel. *Polycyclic Aromatic Compounds* 29 (2009) 160-183.
92. J.S. Park, T.L. Wade, S. Sweet, Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 3241-3249.
93. M.S. Callén, J.M. López, A.M. Mastral, Seasonal variation of benzo(a)pyrene in the Spanish airborne PM₁₀. Multivariate linear regression model applied to estimate BaP concentrations, *J. Hazard Mater.* 180 (2010) 648-655.
94. C. Bourotte, M.C. Forti, S. Taniquichi, M.C. Bicego, P.A. Lotufo, A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in San Paulo city, Brazil, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 3799-3811.
95. A. Šišović, Z. Vadić, K. Šega, I. Bešlić, V. Vadić, Comparison between PAH mass concentrations measured in PM₁₀ and PM_{2,5} particle fractions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 75 (2005) 121-126.
96. E. Brits, G. Schoeters, L. Verschaeve, Genotoxicity of PM₁₀ and extracted organics collected in an industrial, urban and rural area in Flanders, Belgium, *Environ. Research* 96 (2004) 109-118.
97. H.W. Mielke, G. Wang, C.R. Gonzales, B. Le, V.N. Quach, P.W. Mielke, PAH and metal mixtures in New Orleans soils and sediments, *Sci. Total. Environ.* 281 (2001) 217-227.
98. M. Masiol, G. Formenton, A. Pasqualetto, B. Pavoni, Seasonal trends and spatial variations of PM₁₀-bounded polycyclic aromatic hydrocarbons in Veneto Region, Northeast Italy, *Atmos. Environ.* 79 (2013) 811-821.

99. B. Kozielska, W. Rogula-Kozłowska, K. Klejnowski, Seasonal variations in health hazards from polycyclic aromatic hydrocarbons bound to submicrometer particles at three characteristic sites in the heavily polluted polish region, *Atmosphere* 6 (2015) 1-20.
100. A.H. El-Mubarak, A.I. Rushdi, K.F. Al-Mutlaq, A.Y. Bazeyad, S.L.M. Simonich, B.R.T. Simoneit, Identification and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particulate matter of Riyadh, Saudi Arabia, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 558-567.
101. P. Pribylova, R. Kares, J. Boruvkova, P. Cupr, R. Prokes, J. Kohoutek, I. Holoubek, J. Klanova, Levels of persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of Central and Eastern Europe, *Atmos. Pollut. Res.* 3 (2012) 494-505.
102. B.S. Crimmins, J.E. Baker, Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particle matter, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 6764-6779.
103. G.L. Ströher, N.R. Poppi, J.L. Raposo Jr., Gomes de Souza, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography – ion trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande, Brazil. *Microchemical Journal* 86 (2007) 112-118.
104. S. Gao, Y. Zhang, Y. Li, J. Meng, H. He, J. Shu, A comparison between the vacuum ultraviolet photoionization time-of-flight mass spectra and the GC/MS total ion chromatograms of polycyclic aromatic hydrocarbons contained in coal soot and multi – component PAH particles, *Int. J. Mass Spectrom.* 274 (2008) 64-69.
105. S.S. Cai, J.A. Syage, K.A. Hanold, M.P. Balogh, Ultra performance liquid chromatography–atmospheric pressure photoionization-tandem mass spectrometry for high-sensitivity and high-throughput analysis of U.S. Environmental Protection Agency 16 priority pollutants polynuclear aromatic hydrocarbons, *Anal. Chem.* 81 (2009) 2123–2128.
106. A. Šišović, G. Pehnc, I. Jakovljević, M. Šilović Hujčić, V. Vadjčić, I. Bešlić, Polycyclic aromatic hydrocarbons at different crossroads in Zagreb, Croatia, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 88 (2012) 438-442.

-
107. HRN ISO 12884:2008, Vanjski zrak – određivanje ukupnih (plinovitih i vezanih na čestice) policikličkih aromatskih ugljikovodika – Sakupljanje na filter iza kojeg se nalazi sorbent (adsorpcijsko sredstvo) te analizom s plinskom kromatografijom / masenom spektrometrijom.
108. HRN EN 15549:2008, Standardna metoda za mjerenje koncentracije benzo(a)pirena u vanjskom zraku.
109. CEN/TS 16645:2014, Ambient air - Method for the measurement of benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(j)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, dibenz(a,h)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene and benzo(ghi)perylene
110. W. Jennings, E. Mittlefehldt, P. Stremple, Analytical gas chromatography, 2nd edn. Academic Press, San Diego, 1997.
111. US Environmental Protection Agency Method 610-polynuclear aromatic hydrocarbons, PART 136 guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants; appendix A: methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater, 40CFR136.1, US Environmental Protection Agency, Washington D.C., 2005, URL: <http://www.epa.gov/waterscience/methods/guide/610.pdf> Cited 7-28-0006 (preuzeto 22.05.2017).
112. K. A. Anderson, M. J. Szelewski, G. Wilson, B. D. Quimby, P. D. Hoffman, Modified ion source triple quadrupole mass spectrometer gas chromatograph for polycyclic aromatic hydrocarbon analyses, *J. Chromatogr A.* 1419 (2015) 89–98.
113. S.A. Wise, L.R. Hilpert, G.D. Byrd, W.E. May, Comparison of Liquid Chromatography with Fluorescence Detection and Gas Chromatography/Mass Spectrometry for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples, *Polycycl. Aromat. Compd.* 1 (1990) 81–98.
114. L.D. Gratz, S.T. Bagley, D.G. Leddy, J.H. Johnson, C. Chiu, P. Stommel, Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust, *J. Hazard Mater.* 74 (2000) 37-46.

115. A. Christensen, C. Östman, R. Westerholm, Ultrasound-assisted extraction and on-line LC-GC-MS for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in urban dust and diesel particulate matter, *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 1206–1216.
116. M. Bente, M. Sklorz, T. Streibel, R. Zimmermann, Thermal desorption–multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometry of individual aerosol particles: A simplified approach for online single-particle analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives, *Anal. Chem.* 81 (2009) 2525–2536.
117. T.W. Adam, R. Chirico, M. Clairotte, M. Elsasser, U. Manfredi, G. Martini, M. Sklorz, T. Streibel, M.F. Heringa, P.F. DeCarlo, U. Baltensperger, G. De Santi, A. Krasenbrink, R. Zimmermann, A.S.H. Prevot, C. Astorga, Application of modern online instrumentation for chemical analysis of gas and particulate phases of exhaust at the european commission heavy-duty vehicle emission laboratory, *Anal. Chem.* 83 (2011) 67–76.
118. E. Manoli, D. Voutsas, C. Samara, Chemical characterization and source identification / apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 949-961.
119. D.M. Agudelo-Castañeda, E.C. Teixeira, Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM_{1.0}, *Atmos. Environ.* 96 (2014) 186-200.
120. E. Galarneau, Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 8139-8149.
121. E. Menichini, F. Monfredini, F. Merli, The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. *Atmos. Environ.* 33 (1999) 3739-3750.
122. G. Muránszky, M. Óvári, I. Virág, P. Csiba, R. Dobai, G. Zárny, Chemical characterization of PM₁₀ fractions of urban aerosol, *Microchem. J.* 98 (2011) 1-10.
123. A. Šišović, A. Škrbec, V. Vadić, N. Kalinić, J. Hršak, PAH levels and profiles in the suspended particulate matter in Zagreb through four seasons, *Environ. Mon. Assessment* 74(3) (2002) 217-224.

124. A. Šišović, Kratki pregled mjerenja koncentracija PAU u zraku Zagreba, *Gospodarstvo i okoliš* 12(66) (2004) 45-52.
125. A. Alebić-Juretić, Policiklički aromatski ugljikovodici i metali u ukupnim lebdećim česticama sakupljenim u Rijeci, 1982-2004, urednici: K. Šega, Zbornik radova Četvrti hrvatski znanstveno-stručni skup „Zaštita zraka '05“, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, Zagreb, 2005, str. 184-189.
126. R. Godec, A. Šišović, I. Bešlić, V. Vađić, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the air near gas field Molve, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* 59 (2008) 191-196.
127. A. Šišović, V. Vađić, A. Škrbec, Usporedba masenih koncentracija PAU mjerenih istovremeno u gradskom i seoskom području, urednici: F. Valić, K. Šega, Zbornik radova „Zaštita zraka '01“, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, Zagreb, 2001, str. 233-239.
128. A. Šišović, V. Vađić, R. Godec, M. Šilović Hujčić, I. Jakovljević, G. Pehneć, Mjerenje razina PAU u Zagrebu, urednik: K. Šega, Zbornik radova Zaštita zraka '11, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, Zagreb, 2011, str. 116-117.
129. A. Šišović, Ž. Vađić, K. Šega, I. Bešlić, V. Vađić, Usporedba masenih koncentracija PAU mjerenih u različitim veličinama lebdećih čestica, *Gospodarstvo i okoliš* 12(65) (2004) 590-593.
130. Zakon o zaštiti zraka. Narodne novine 130/11.
131. Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti zraka. Narodne novine 47/14.
132. Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku. Narodne novine 117/12.
133. EU Directive 2004/107/EC
134. G. Pehneć, A. Šišović, I. Bešlić, I. Jakovljević, V. Vađić, Relationship between polycyclic aromatic hydrocarbons and other pollutants in the air of Zagreb, Croatia, Editor: S. Incecik, C. Kahya, Proceedings of the air quality management at urban, regional and global scales. 4th International symposium and IUAPPA regional conference, ITU TUNCAP, Istanbul, Turkey, 2012, p. 68.

-
135. A. Šišović, V. Vađić, I. Jakovljević, G. Pehnc, I. Bešlić, Mass concentrations of PAHs in the air in an industrial area, Editors: S. Li, W. Wang, P. Niu, Y. An, Proceedings of the 2011 international symposium on environmental science and technology, Dongguan, Guangdong Province, Science Press, China, 2011, p. 359-369.
136. I. Jakovljević, G. Pehnc, V. Vadjjić, A. Šišović, S. Davila, I. Bešlić, Carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons bounded on particle fraction. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22(20) (2015) 15931-15940.
137. A. Jedynska, G. Hoek, M. Eeftens, J. Cyrus, M. Keuken, C. Ampe, R. Beelen, G. Cesaroni, F. Forastiere, M. Cirach, K. De Hoogh, A. De Nazelle, C. Madsen, C. Declercq, K.T. Eriksen, K. Katsouyanni, H.M. Akhlaghi, T. Lanki, K. Meliefste, M. Nieuwenhuijsen, M. Oldenwening, A. Pennanen, O. Raaschou-Nielsen, B. Brunekreef, I.M. Kooter, Spatial variations of PAH, hopanes / steranes and EC/OC concentrations within and between European study areas, *Atmos. Environ.* 87(2014) 239-248.
138. A. Hanedar, K. Alp, B. Kaynak, E. Avşar, Toxicity evaluation and source apportionment of PAHs at three stations in Istanbul, Editors: S. Incecik, C. Kahya, Air Quality management at urban, regional and global scales, 4th International Simposium and IUAPPA Regional Conference, ITU TUNCAP , Istanbul, Turkey, 2012.
139. A. Cvetković, M. Jovašević-Stojanović, LJ. Adjanski-Spasić, S. Matić-Besarabić, D.A. Marković, Seasonal trends of benzo(a)pyrene in suspended particulate matter in urban areas of Belgrade, Serbia. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 16 (2010) 259-268.
140. P.S. Rao, M.F. Ansari, P. Pipalatkhar, A. Kumar, P. Nema, S. Devotta, Measurement of particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) around a petroleum refinery, *Environ. Monit. Assess.* 137 (2008) 387-392.
141. K.F. Chang, G.C. Fang, J.C. Chen, Y.S. Wu, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004, *Environ. Pollution* 142 (2006) 388-396.
142. P. Kulkarni, C. Venkataraman, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 2785-2790.

143. H.B. Moon, K. Kannan, S.J. Lee, G. Ok, Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban and a suburban area of Korea from 2002 to 2004, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 51 (2006) 494-502.
144. L.D. Martins, C.R. da Silva Júnior, M.C. Solci, J.P. Pinto, D.Z. Souza, P. Vasconcellos, A.L.N. Guarieiro, L.L.N. Guarieiro, E.T. Sousa, J.B. de Andrade, Particle emission from heavy – duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. *Environ. Monit. Assess.* 184 (2012) 2663-2676.
145. J.M. Daisey, M.A. Leyko, T.J. Kneip, Source identification and allocation of polynuclear aromatic hydrocarbon compounds in the New York City aerosol: Methods and applications, In polynuclear aromatic hydrocarbons; Jones, P.W.; Leber, P., Eds; Ann Arbor (1979) 201-215.
146. A. Dvorská, G. Lammel, J. Klánová, Use of diagnostic ratio for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 420-427.
147. M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre, PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry* 33 (2002) 489-515.
148. J. Mantis, A. Chaloulakou, C. Samara, PM₁₀ – bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece, *Chemosphere* 59 (2005) 593-604.
149. S. Fu, Z.Z. Yang, K. Li, X.B. Xu, Spatial characteristics and major sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil and respirable particulate matter in a Mega-City, China, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 85 (2010) 15–21.
150. F.M. Simcik, S.J. Eisenreich, P.J. Lio, Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 5071-5079.
151. Z. Zhang, J. Huang, G. Yu, H. Hong, Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China, *Environ. Pollut.* 13 (2004) 249-261.

152. A. Katsoyiannis, A.J. Sweetman, K.C. Jones, PAH Molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 8897-8906.
153. T. Petry, P. Schmid, C. Schlatter, The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Chemosphere* 32 (1996) 639-648.
154. G. Fang, Y. Wu, M. Chen, T. Ho, S. Huang, J. Rau, Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 3385-3391.
155. Y.W.F. Tham, K. Takeda, H. Sakugawa, Exploring the correlation of particulate PAHs, sulfur dioxide, nitrogen dioxide and ozone, a preliminary study, *Water Air Soil Pollution* 194 (2008) 5-12.
156. A.M. Mastral, J.M. López, M.S. Callén, T. García, R. Murillo, M.V. Navarro, Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain, *Sci. Total Environ.* 307 (2003) 111-124.
157. A. Lengyel, K. Heberger, L. Paksy, O. Banhidi, R. Rajko, Prediction of ozone concentration in ambient air using multivariate methods. *Chemosphere* 57 (2004) 889-896.
158. M. Akyüz, H. Çabuk, Meteorological variations of PM_{2.5}/PM₁₀ concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 13-21.

8. ŽIVOTOPIS

Ivana Jakovljević ██████████ Osnovnu školu završila je 2000. godine u Gospiću gdje je nastavila i srednjoškolsko obrazovanje te je 2004. godine završila Opću gimnaziju. Iste godine upisala se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu te je diplomirala u ožujku 2009. godine. Od prosinca iste godine zaposlena je kao znanstvena novakinja – asistentica u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada. Poslijediplomski doktorski studij Inženjerske kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu upisuje 2010 godine.

Sudjelovala je na brojnim domaćim i međunarodnim znanstvenim skupovima. Član je Hrvatskog društva za zaštitu zraka te Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa. Prvi je autor ili ravnopravni koautor pet znanstvenih radova i jednog preglednog rada objavljenih u časopisima zastupljenim u bazama Current Contents ili Science Citation Index – Expanded, te osamnaest kongresnih priopćenja od čega su četiri rada objavljena u zbornicima radova.

Popis objavljenih znanstvenih radova

1. R. Godec, I. Jakovljević, K. Šega, M. Čačković, I. Bešlić, S. Davila, G. Peh nec, Carbon species in PM₁₀ particle fraction at different monitoring sites. *Environ. Pollut.* 216C (2016) 700-710.
2. I. Jakovljević, G. Peh nec, A. Šišović, V. Vadić, S. Davila, R. Godec, Concentrations of PAHs and other gaseous pollutants in the atmosphere of a rural area, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 51 (2016) 707-713.
3. G. Peh nec, I. Jakovljević, A. Šišović, I. Bešlić, V. Vadić, Influence of ozone and meteorological parameters on levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air, *Atmos. Environ.* 131 (2016) 263-268.
4. I. Jakovljević, G. Peh nec, V. Vadić, A. Šišović, S. Davila, I. Bešlić, Carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons bounded on particle fraction, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22(20) (2015) 15931-15940.
5. A. Šišović, G. Peh nec, I. Jakovljević, M. Šilović Hujčić, V. Vadić, I. Bešlić, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Different Crossroads in Zagreb, Croatia, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 88 (2012) 438-442.

6. I. Jakovljević, S. Žužul, Policiklički aromatski ugljikovodici u zraku, Arh. Hig. Rada Toksikol. 62 (2011) 357-370.

9. PRILOZI

Ovaj dodatak sadrži četiri znanstvena rada objavljena u časopisima zastupljenim u bazama Current Contents koji obrađuju problematiku iznesenu u ovom doktorskom radu:

R. Godec, **I. Jakovljević**, K. Šega, M. Čačković, I. Bešlić, S. Davila, G. Pehnec, Carbon species in PM₁₀ particle fraction at different monitoring sites. *Environ. Pollut.* 216C (2016) 700-710.

G. Pehnec, **I. Jakovljević**, A. Šišović, I. Bešlić, V. Vadić, Influence of ozone and meteorological parameters on levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air, *Atmos. Environ.* 131 (2016) 263-268.

I. Jakovljević, G. Pehnec, A. Šišović, V. Vadić, S. Davila, R. Godec, Concentrations of PAHs and other gaseous pollutants in the atmosphere of a rural area, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 51 (2016) 707-713.

I. Jakovljević, G. Pehnec, V. Vadić, A. Šišović, S. Davila, I. Bešlić, Carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons bounded on particle fraction, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22(20) (2015) 15931-15940.

POPIS KRATICA

PAU

Naf – Naftalen

Acenafta – Acenaftalen

Acenafti – Acenaftilen

Ant – Antracen

BaA – Benzo[a]antracen

BaP – Benzo[a]piren

BbF – Benzo[b]fluoranten

BkF – Benzo[k]fluoranten

BghiP – Benzo[ghi]perilen

BjF – Benzo[j]fluoranten

DahA – Dibenzo[a,h]antracen

Fen – Fenantren

Fl – Fluoren

Flu – Fluoranten

IP – Indeno[1,2,3-cd]piren

Kri – Krizen

Pir – Piren

MJERNA MJESTA

A – Ksaverska cesta, sjeverni. dio Zagreba, rijetka naseljenost, umjeren promet

B – Miramarska cesta, centar Zagreba, gusta naseljenost, intenzivan promet

C – Siget, južni dio Zagreba, gusta naseljenost, intezivan promet

D – Sisak, urbano - industrijsko mjesto

F – Delnice, planinsko mjesto u blizini drvne industrije

G – Koprivnički Ivanec, ruralno područje

H – Cerna, ruralno područje