Organska onečišćenja u lebdećim česticama u zraku

Kuzmanovski, Linda

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:149:848842

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Linda Kuzmanovski

ORGANSKA ONEČIŠĆENJA U LEBDEĆIM ČESTICAMA U ZRAKU

ORGANIC POLLUTANTS IN AIRBORNE PARTICULATE MATTER

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Vesna Tomašić
2. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić
3. dr. sc. Ranka Godec, znanstveni suradnik

Zagreb, rujan 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI) u Zagrebu.

ZAHVALE

Prvenstveno se zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Vesni Tomašić na ukazanom povjerenju, pruženim prilikama, vrijednim savjetima i pomoći te velikoj podršci pruženoj tijekom ove godine.

Veliko hvala dr.sc. Ranki Godec, znanstvenoj suradnici s IMI-ja na susretljivosti, nesebičnom i strpljivom prenošenju znanja te svoj pomoći pruženoj tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se dr.sc. Gordani Pehnec, višoj znanstvenoj suradnici na pruženoj prilici izrade diplomskog rada na IMI-ju.

Također, zahvaljujem se i svim ostalim djelatnicima u Jedinici za higijenu okoline na ugodnoj i pozitivnoj radnoj atmosferi.

Posebno hvala mom Kristijanu koji je uvijek bio uz mene i bez kojeg ne bih mogla postići sve što do sada jesam, kao i svima koji su me podržavali tijekom mog studiranja.

SAŽETAK

Lebdeće čestice pripadaju skupini glavnih onečišćivala zraka koje ostavljaju trajne posljedice na ljudsko zdravlje i okoliš, pojavljuju se u različitim veličinama, oblicima, koncentracijama i sastavima kao posljedica raznih prirodnih i antropogenih aktivnosti. Zbog promjenljivog kemijskog sastava lebdeće čestice predstavljaju i svojevrstan izazov u analizi te utvrđivanju izvora emisije, stoga im se u današnje vrijeme pridaje sve više pozornosti.

U ovom radu provedena je analiza ugljika na PM_1 frakciji lebdećih čestica, koja je još uvijek nedovoljno istražena za razliku od frakcija PM_{10} i $PM_{2.5.}$ Cilj istraživanja bilo je uvođenje novog protokola *Eusaar 2* i usporedba rezultata dobivenih analizom ugljika u lebdećim česticama frakcije PM_1 metodom termičko-optičke transmisije (TOT) s rezultatima dobivenim protokolom *Quartz* koji se do sada koristio kao refrentni protokol u Hrvatskoj. Uspješno je provedena validacija metode za određivanje masenih koncentracija elementnog (EC) i organskog ugljika (OC) u lebdećim česticama u zraku metodom TOT prema novo uvedenom temperaturnom protokolu *Eusaar 2*. Provedena je analiza ugljika na uzorcima koji su sakupljani u zimskom razdoblju od 1. siječnja do 28. veljače 2018. na pozadinskoj urbanoj mjernoj postaji smještenoj u dvorištu Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI).

Usporedbom rezultata analize ugljika može se zaključiti da postoje statistički značajne razlike u koncentracijama OC i EC, dok razlike u srednjim masenim koncentracijama ukupnog ugljika (TC) dobivenim navedenim protokolima nisu statistički značajne. Izmjerene srednje vrijednosti EC, prema protokolu *Eusaar2* statistički su značajno više od vrijednosti izmjerenih prema protokolu *Quartz* zbog razlika u temperaturnim programima prema kojima se analize provode. Iz uspoređenih srednjih mjesečnih vrijednosti frakcije PM_1 tijekom dvomjesečnog razdoblja na mjernoj postaji IMI zaključeno je da su bile statistički značajno više tijekom veljače u odnosu na siječanj 2018. godine.

Ključne riječi: elementni ugljik (EC), organski ugljik (OC), lebdeće čestice frakcije PM_1, onečišćenje zraka, validacija, termičko-optička transmisija.

ABSTRACT

Particulate matter belongs to a group of major air pollutants with lasting effects on human health and the environment. They appear in different sizes, forms, concentrations and compositions as a result of various natural and anthropogenic activities. Due to its variable chemical composition, particulate matter is also a challenge in chemical analysis and in determining the source of their emission. Therefore, large emphasis is placed on them today.

In this thesis, carbon analysis was performed on the PM_1 fraction of particulate matter, which is still insufficiently researched in contrast to PM_{10} and $PM_{2.5}$ fractions. The goal of this research was to introduce the new Eusaar 2 protocol and compare the results obtained by analysing the carbon in the particulate matter of the PM_1 fraction by means of thermal optical transmission (TOT) with those obtained by Quartz protocol, which has so far been used as standard protocol in Croatia. Validation of the method for determination of mass concentrations of the elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in particulate matter was carried out by TOT method according to the newly introduced temperature protocol Eusaar 2. Then, carbon analysis was performed on the samples collected during the period 1 Jan – 28 Feb 2018 on the background urban metering station located in the yard of the Institute for Medical Research and Occupational Medicine.

By comparing the results of carbon analysis, it was concluded that there were statistically significant differences in the concentrations of OC and EC, whereas differences in average total carbon (TC) concentrations obtained by mentioned protocols are not statistically significant. The measured EC averages, according to the Eusaar 2 protocol, were statistically significantly higher than the values measured according to the Quartz protocol, precisely because of the differences in the temperature programs under which the analyses take place. From the comparison of the average monthly PM_1 values for the two-month period at IMROH, it is concluded that they were statistically significantly higher during the second month compared to the first month.

Key words: elemental carbon (EC), organic carbon (OC), PM_1 fraction particulates, air pollution, validation, thermal optical transmission.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 3

2. 1. Lebdeće čestice 3

2. 1. 1. Ponašanje i porijeklo lebdećih čestica u atmosferi te njihov kemijski sastav 10

2. 1. 2. Utjecaj lebdećih čestica na okoliš 12

2. 1. 3. Utjecaj lebdećih čestica na zdravlje ljudi 14

2. 2. Organska onečišćenja u lebdećim česticama 16

2. 2. 1. Elementni ugljik 16

2. 2. 2. Organski ugljik 17

2. 3. Pregled zakonodavstva 26

2. 4. Dostupne tehnologije za smanjenje emisija lebdećih čestica 27

3. EKSPERIMENTALNI DIO 34

3. 1. Cilj istraživanja i metodologija rada 34

3. 2. Uzorkovanje frakcije lebdećih čestica PM_1 34

3. 2. 1. Uređaji i materijali korišteni za uzorkovanje 34

3. 2. 2. Postupak pripreme kvarcnih filtara za uzorkovanje i pohrane sakupljenih uzoraka ... 36

3. 2. 3. Određivanje masene koncentracije lebdećih čestica u zraku 36

3. 2. 4. Razdoblje uzorkovanja lebdećih čestica i karakteristike mjerne postaje 37

3. 3. Analiza ugljika u lebdećim česticama 37

3. 3. 1. Plinovi 37

3. 3. 2. Uređaj za analizu uzoraka 38

3. 3. 3. Mjerni postupak 39

3. 4. Temperaturni protokoli u analizi ugljika 43

3. 4. 1. *Quartz* protokol 43

3. 4. 2. *Eusaar 2* protokol 44

3. 5. Izračunavanje masene koncentracije EC i OC 46

3. 6. Validacija metode 46

3. 6. 1. Linearnost kalibracijskih krivulja 47

3. 6. 2. Stabilnost uzorka i ponovljivost mjerenja kontrolnog filtra 48

3. 6. 3. Ponovljivost mjerenja standarda i povrat mjerenja 48

3. 6. 4. Granica detekcije metode 49

3. 6. 5. Granica kvantifikacije metode 49

3. 7. Osiguranje kvalitete rezultata ispitivanja 49

3. 8. Obrada podataka 51

4. REZULTATI 52

4. 1. Određivanje validacijskih parametara metode za određivanje masenih koncentracija elementnog i organskog ugljika u lebdećim česticama u zraku 52

4. 1. 1. Linearnost kalibracijskog pravca 52

4. 1. 2. Ponovljivost mjerenja standarda i povrat mjerenja 52

4. 1. 3. Stabilnost uzorka i ponovljivost kontrolnog filtra 54

4. 1. 4. Granica detekcije metode 54

4. 1. 5. Granica kvantifikacije metode 55

4. 2. Osiguranje kvalitete rezultata ispitivanja – dnevne karte 55

4. 3. Ugljik u frakciji lebdećih čestica PM_1 sakupljenim u urbanom području na pozadinskoj mjernoj postaji (Zagreb-IMI) 56

4. 3. 1. Masene koncentracije lebdećih čestica frakcije PM_1 i ugljika u lebdećim česticama u zraku 56

4. 3. 2. Usporedba empirijske raspodjele masenih koncentracija lebdećih čestica i ugljika u tim česticama u zraku s teorijski pretpostavljenom raspodjelom 59

4. 3. 3. Odnos masenih koncentracija PM_1 i ugljika u tim česticama u zraku 63

4. 3. 4. Usporedba raspodjele masenih koncentracija ugljika u PM_1 za oba protokola 64

4. 3. 5. Usporedba srednjih vrijednosti masenih udjela ugljika u frakciji PM_1 dobivenih prema oba protokola 65

4. 4. Usporedba s literaturnim podacima 67

5. RASPRAVA 68

6. ZAKLJUČAK 73

7. POPIS KRATICA I SIMBOLA.....74

8. LITERATURA 76

9. ŽIVOTOPIS.....82

1. UVOD

S gledišta zaštite okoliša, atmosfera je jedno od najvećih odlagališta otpada u suvremenom društvu. Od prve industrijske revolucije do danas, atmosfera je medij skladištenja brojnih produkata izgaranja i povećanih emisija vezanih uz različite ljudske aktivnosti. Uz povećane emisije onečišćivala atmosfere, s posebnim naglaskom na lebdeće čestice, dolaze i neželjeni utjecaji na ljudsko zdravlje i okolinu kao rezultat takvih emisija.

Lebdeće čestice ili aerosoli su dvofazan sustav u kojem su krute i/ili tekuće čestice dispergirane u zraku. Pojavljuju se u različitim veličinama, oblicima, koncentracijama i sastavima, uglavnom kao rezultat različitih prirodnih i antropogenih aktivnosti [1]. Radi se o česticama vrlo malih dimenzija koje mogu nekoliko sati, tjedana, pa čak i mjeseci ostati suspendirane u zraku prije njihovog konačnog taloženja na tlo, bilo suhim (gravitacijskim) bilo mokrim (oborinskim) taloženjem [2]. Lebdeće čestice najčešće se dijele u 3 skupine prema aerodinamičkim promjerima: PM_{10}, $PM_{2.5}$ i PM_1. Oznakom **PM_{10}** obilježavaju se čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm, **$PM_{2.5}$** uključuje čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 μm, a **PM_1** čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 1 μm. Lebdeće čestice frakcije PM_1 još uvijek su nedovoljno istražene, kako u svijetu tako i u Hrvatskoj, iako je dokazano da se takve čestice duže zadržavaju u atmosferi te da su opasnije po ljudsko zdravlje, jer prodiru dublje u respiratorni sustav. Iritacije grla i nosa, suženje dišnih puteva, upala pluća, tahikardija, povećani krvni tlak, samo su neki od simptoma povezani s izloženošću ljudi lebdećim česticama [3], [4], [5]. S druge strane, imaju i brojne štetne utjecaje na okoliš poput globalnog zatopljenja [6], narušavanja hidrološkog ciklusa [7], ciklusa dušika i sumpora, doprinosa nastanku kiselih kiša [8], a utječu i na smanjenje vidljivosti u mnogim urbanim sredinama [9].

U ovom radu naglasak je na oblicima ugljika koji čine velik udio u sastavu lebdećih čestica te imaju značajan utjecaj na svojstva, ali i na klimatske i zdravstvene učinke aerosola. Stoga su važan parametar u analizi lebdećih čestica i određivanju razine onečišćenja iz antropogenih izvora, koji izazivaju najveću pozornost javnosti i zakonodavstva [2]. Glavni oblici ugljika u lebdećim česticama su *organski ugljik* (engl. *Organic Carbon*, OC) kojeg čine stotine ili tisuće organskih spojeva s više od 20 atoma ugljika, zatim *elementni ugljik* (engl. *Elemental Carbon,* EC) koji ima svojstvo apsorbiranja svijetlosti i vidljiva je komponenta lebdećih čestica u zraku te *karbonatni ugljik* (engl. *Carbonate Carbon,* CC) [10] [11]. Nadalje, pod pojmom *ukupni*

ugljik (TC) podrazumijevaju se svi navedeni oblici ugljika prisutni u uzorcima lebdećih čestica u zraku.

EC se uz OC emitira izravno u atmosferu u čestičnom obliku, odnosno iz primarnih izvora, najčešće zbog nepotpunog sagorijevanja fosilnih goriva i biomase. No, za razliku od EC-a, OC može biti emitiran i iz sekundarnih izvora pretvorbom plinovitih onečišćujućih organskih tvari prisutnih u zraku [12].

U eksperimentalnom dijelu rada mjerena je imisija lebdećih čestica frakcije PM_1. Provedena je validacija metode za određivanje masenih koncentracija elementnog i organskog ugljika u lebdećim česticama u zraku termičko-optičkom transmisijom prema novo uvedenom temperaturnom protokolu *Eusaar 2*. Zatim je, prema spomenutom protokolu, provedena analiza ugljika (OC,EC i TC) na uzorcima lebdećih čestica frakcije PM_1 koji su sakupljani u zimskom razdoblju od 1. siječnja do 28. veljače 2018. na pozadinskoj urbanoj mjernoj postaji smještenoj u dvorištu Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI). U konačnici, dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima analize sakupljenih uzoraka prema protokolu *Quartz* koji se do sada koristio kao referentni protokol u Republici Hrvatskoj. Cilj je uvid u prednosti i nedostatke implementacije novog protokola i njegove primjene u daljnjim znanstvenim istraživanjima u navedenom području.

2. OPĆI DIO

2. 1. Lebdeće čestice

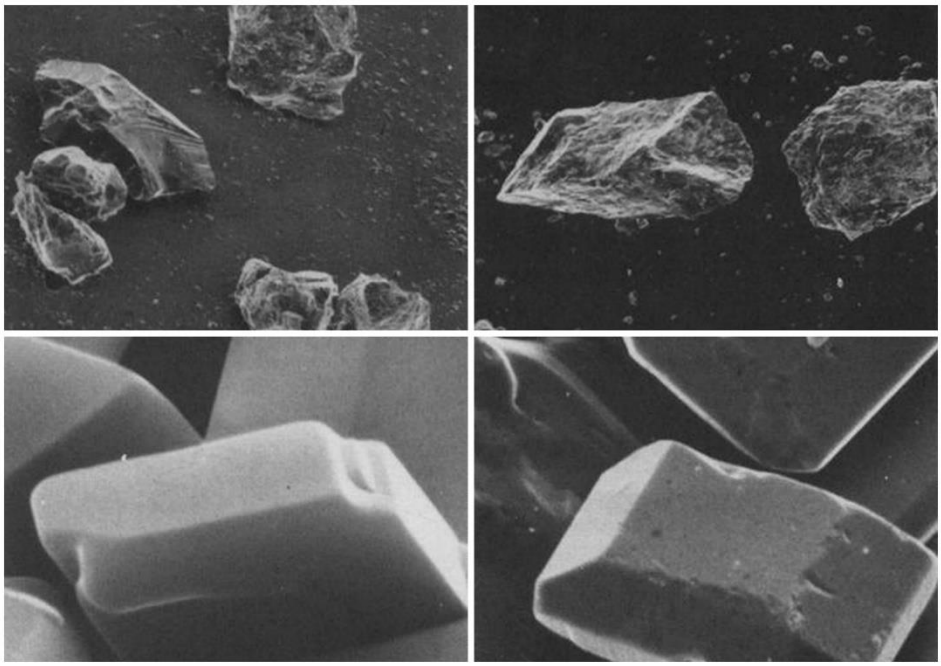
Lebdeće čestice ili aerosoli su dvofazan sustav u kojem su krute i/ili tekuće čestice dispergirane u zraku. Uglavnom nemaju homogen kemijski sastav, a pojavljuju se u različitim veličinama, oblicima, koncentracijama i sastavima kao posljedica prirodnih i antropogenih aktivnosti. Lebdeće čestice mogu dospjeti u atmosferu u obliku prašine, lebdećeg pepela, čađe (čestice bogate ugljikovodikom koje nastaju pri nepotpunom izgaranju i talože se prije ispuštanja dimnih plinova u zrak), dima (plinovi izgaranja i njima nošene čvrste čestice), vodene prašine i magle, smoga (kombinacija dima i magle koja nastaje pod utjecajem ultraljubičastog zračenja u područjima visokih koncentracija onečišćenja zraka) te u drugim oblicima (silikati, minerali itd.) [1], [13]. Lebdeće čestice čine mikroskopski djelići materije raspona veličine od 0,002 do 100 μm [13]. Budući da se radi o česticama vrlo malih dimenzija, one mogu dulje vrijeme ostati suspendirane u zraku (nekoliko sati, tjedana čak i mjeseci) prije konačnog taloženja na tlo, bilo suhim - gravitacijskim ili mokrim - oborinskim taloženjem [2]. Postoji mnogo načina klasifikacije lebdećih čestica te će neke od njih biti navedene u ovom radu.

Lebdeće čestice se prema obliku, ali i svojstvima koja iz toga proizlaze mogu podijeliti u više kategorija:

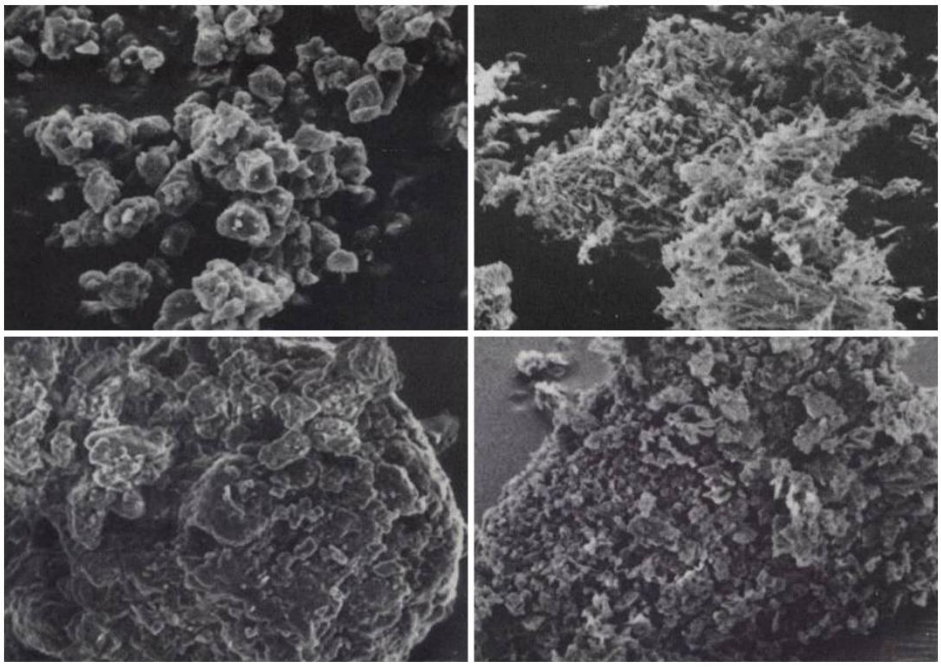
1. *Pojedinačna čestica*: mala jedinica tvari, pravilnog oblika s gustoćom približno jednakom intrinzičnoj (ili stvarnoj) gustoći tvari od koje je sačinjena (slika 1.).
2. *Agregat*: grupa pojedinačnih čestica međusobno povezanih jakim molekularnim silama. Pri gibanju se ponašaju poput pojedinačnih čestica (slika 2.).
3. *Aglomerat*: grupa pojedinačnih čestica koje se drže zajedno slabijim silama adhezije i kohezije.
4. *Flokulat*: grupa još slabije povezanih pojedinačnih čestica koja se lako razbija trešnjom ili miješanjem. Pri gibanju se ponaša vrlo različito od pojedinačne čestice.
5. *Kapljice*: tekuće čestice koje zbog površinske napetosti poprimaju sferni oblik.
6. *Krute sferne čestice*: grupa čestica koje prilikom svog nastajanja, najčešće isparavanjem otopina, poprimaju sferni oblik. (slika 3.)

7. *Vlakna*: prirodna (biološkog, mineralnog porijekla) ili umjetna. Da bismo česticu definirali kao vlakno moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti: L > 5 μm i L / D > 3, pri čemu L označava duljinu, a D promjer čestice (slika 4.).
8. *Čestice peludi* (najčešće su sfernog oblika, slika 5.)

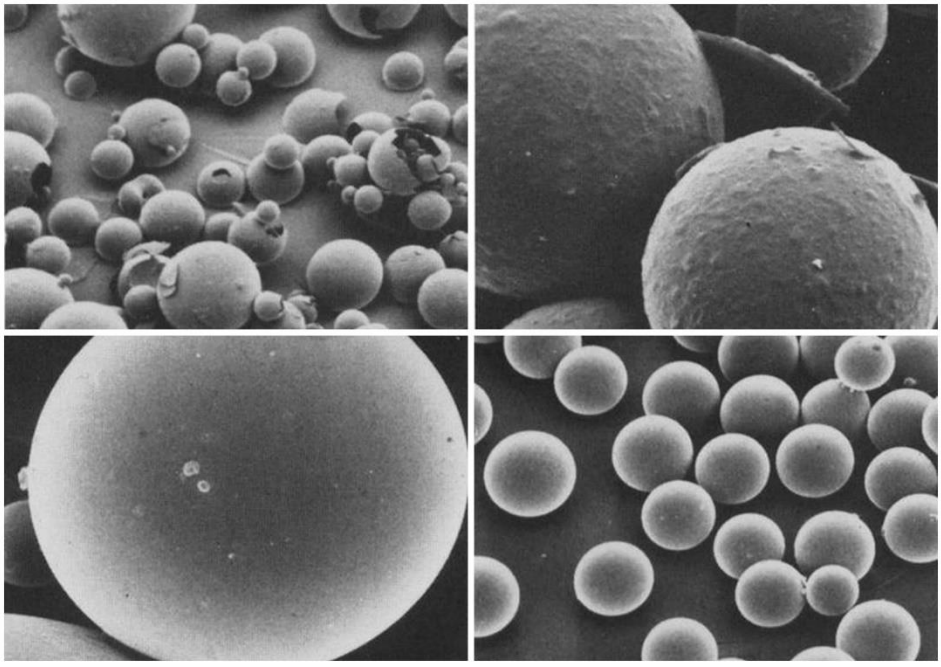
U nastavku su dane snimke navedenih vrsta lebdećih čestica dobivene elektronskim mikroskopom.



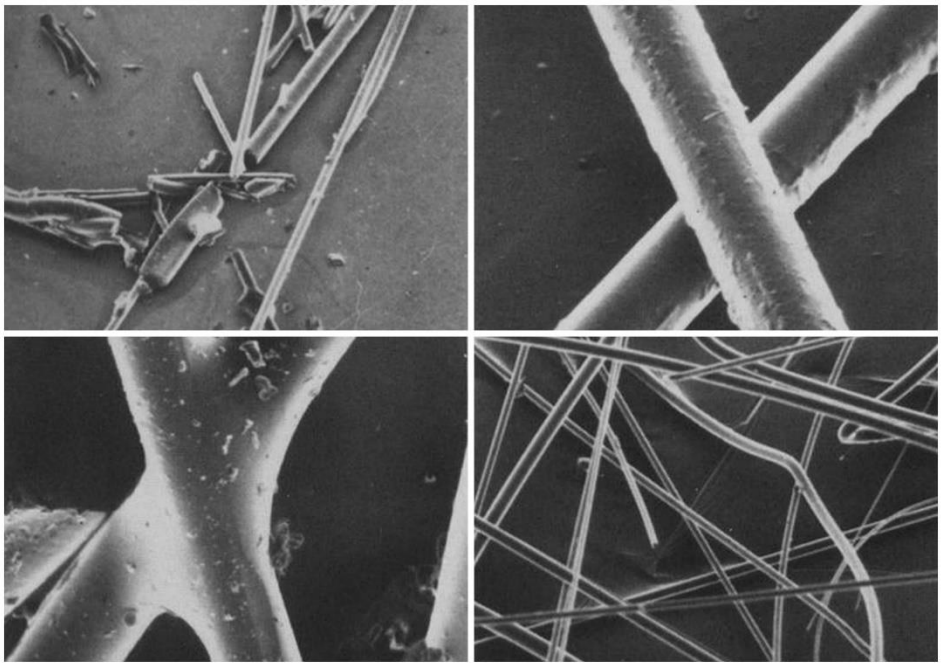
Slika 1. Primjeri pojedinačnih čestica [14]



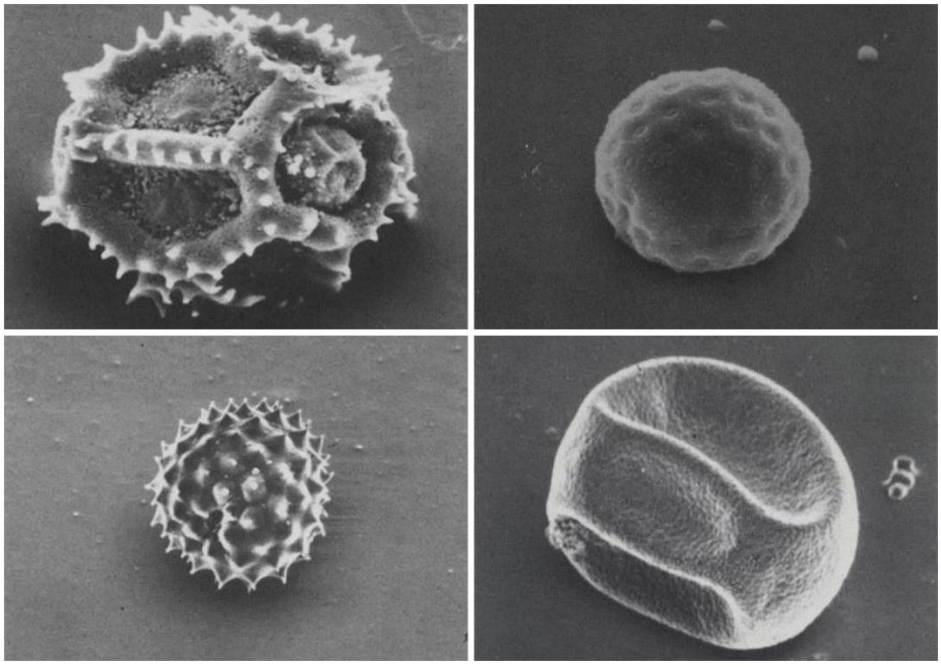
Slika 2. Primjeri agregatnih čestica [14]



Slika 3. Primjeri krutih sfernih čestica [14]



Slika 4. Primjeri vlakana [14]

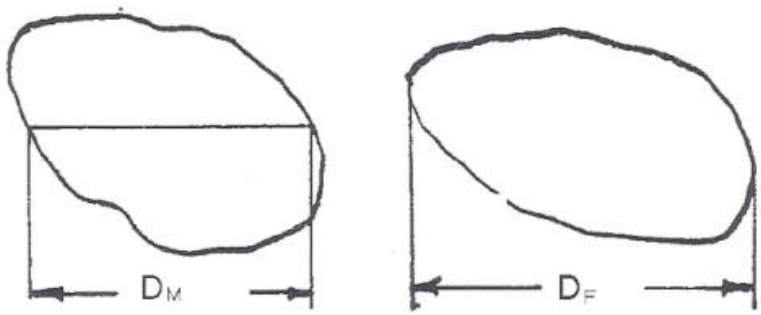


Slika 5. Primjeri peludi [14]

Veličina lebdećih čestica važan je parametar, jer uvjetuje njezino gibanje, trajanje i ponašanje, međutim, čestice najčešće nisu sferičnog oblika, već nepravilnog što otežava definiranje njihove veličine. Koriste se razne metode za određivanje promjera nepravilnih čestica, ovisno o problemu ili svojstvu kojeg se izučava. Pri mikroskopiji se koriste sljedeće metode definiranja promjera (slika 6.):

- *Martinov promjer (Dm)*: svaka se čestica dijeli na dva dijela jednakih površina, uvijek u istom smjeru.
- *Ferretov promjer (Df)*: mjeri se najveća horizontalna udaljenost (paralelno s apscisom) između rubova čestice.

Pri određivanju srednjih vrijednosti Dm ili Df uvijek se mora obraditi velik broj čestica kako bi se izbjegle greške s obzirom na rotaciju čestica u ravnini.



Slika 6. Martinov i Ferettov promjer

Najčešće se koriste ekvivalentni promjeri kugle koji se mogu odrediti s obzirom na brzinu taloženja čestice u mirnom zraku, kao što su:

- *Stokesov promjer* – promjer koji bi imala kugla iste brzine sedimentacije kao nepravilna čestica.
- *Aerodinamički promjer (Dp)* - promjer kugle koja ima jediničnu gustoću i istu brzinu taloženja kao i promatrana stvarna čestica. Ovaj promjer najbolje opisuje transportna ponašanja čestica (odvajanje po veličini, prodiranje i depoziciju unutar dišnog sustava).

Aerodinamički promjer najviše se koristi pri proučavanju onečišćenja zraka te se mjerni uređaji najčešće projektiraju prema tom parametru, upravo zbog činjenice da najbolje opisuje transportna ponašanja čestica [15].

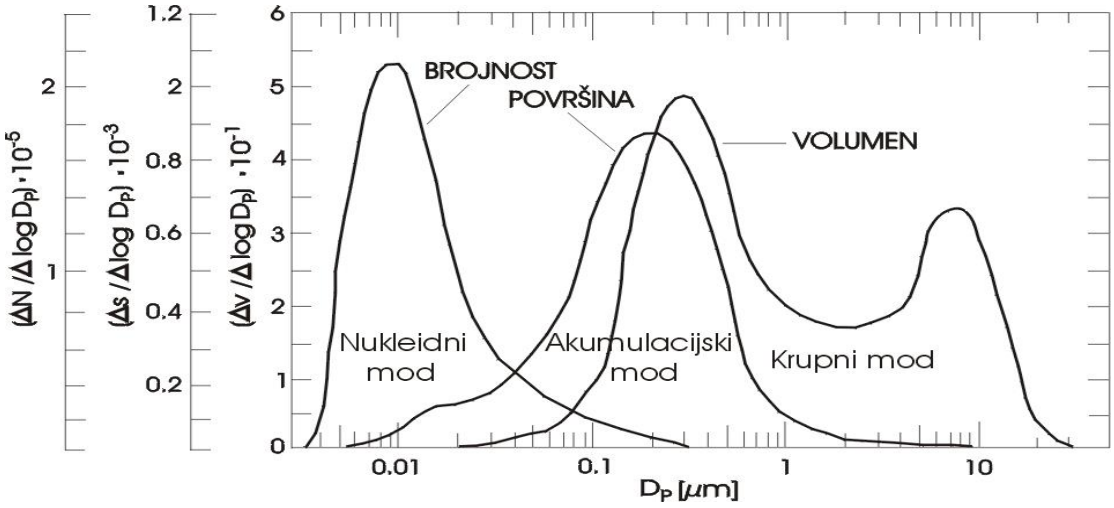
U prirodi najčešće nalazimo polidisperzne sustave aerosola koji sadrže čestice određenog raspona veličina, različitog sastava i oblika, za razliku od monodisperznih sustava čestica uniformnog sastava, veličine i oblika. Svojstva i ponašanje polidisperznih sustava aerosola moguće je opisati samo statistički, odnosno razdiobom čestica po veličini. Ovisno o broju, promjeru, površini, masi ili volumenu kao promatranom parametru, razdiobe istog aerosola će biti pomaknute i promijenjenog oblika. Tako se prema veličini, lebdeće čestice mogu grubo klasificirati u 3 kategorije [13]:

1. *Nukleidni mod* promjera od 0,01 μm do 0,04 μm

2. *Akumulacijski mod* promjera od 0,1 μm do 1 μm

3. *Krupni mod* promjera od 5 μm do 50 μm.

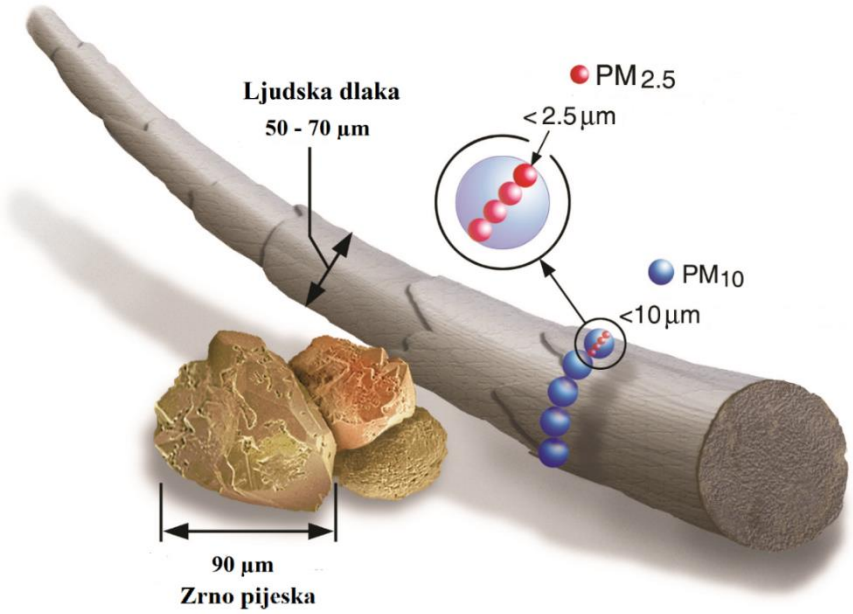
Na slici 7. prikazana je raspodjela mjerenih veličina na tri različita načina: prema brojnosti, površinskoj prekrivenosti i volumenu. Takva trimodalna raspodjela uočena je prvi put analizom lebdećih čestica smoga u Los Angelesu [16].



Slika 7. Raspodjela veličina lebdećih čestica prema brojnosti (N), površinskoj prekrivenosti (S) i volumenu (V) [16]

Iz priložene slike vidljivo je kako maksimum raspodjele brojnosti pripada nukleidnom modu, maksimum raspodjele volumena ili mase krupnom modu, dok je maksimum raspodjele površinske prekrivenosti pridružen akumulacijskom modu. Nadalje, za nukleidni i krupni mod karakteristična je varijacija s promjenama zračnih masa te djelomično uklanjanje oborinama. S druge strane, akumulacijski mod sastoji se od čestica s najduljim životnim vijekom te je time najstabilniji [13].

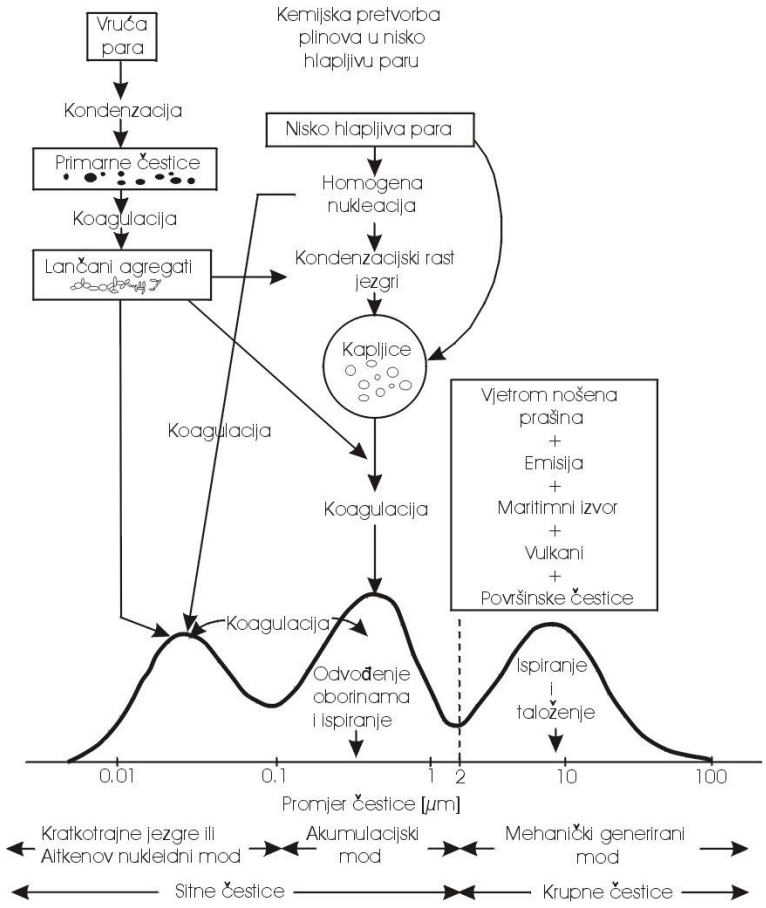
Osim spomenute grube klasifikacije lebdećih čestica postoji i specifičnija, najčešće korištena podjela lebdećih čestica u 3 skupine prema aerodinamičkim promjerima - PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1 (Slika 8.). Kao što je ranije spomenuto, PM_{10} su čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 µm, $PM_{2,5}$ podrazumijeva čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 µm, a PM_1 čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 1 µm.



Slika 8. Usporedba veličina čestica PM_{10} i $PM_{2.5}$ sa česticom pijeska i ljudskom dlakom [17]

2. 1. 1. Ponašanje i porijeklo lebdećih čestica u atmosferi te njihov kemijski sastav

Prema mehanizmu nastajanja razlikujemo *primarne* i *sekundarne* lebdeće čestice. Primarne čestice emitiraju se izravno iz određenog izvora, dok sekundarne čestice nastaju iz plinovitih prekursora odnosno onečišćujućih plinovitih tvari u atmosferi. Na slici 9. prikazani su različiti procesi pretvorbe koji dovode do nastanka lebdećih čestica, ali i njihovog konačnog uklanjanja iz atmosfere.



Slika 9. Procesi pretvorbe lebdećih čestica u atmosferi (prilagođeno prema [18])

Fine čestice nukleidnog moda, u atmosferi nastaju kondenzacijom vrućih plinova iz raznih procesa sagorijevanja goriva. Osim što spomenute molekule plinova mogu stvarati nove čestice (jezgre), one se također kondenzacijom ili apsorpcijom mogu vezati na već postojeće, primarne lebdeće čestice u atmosferi. Zbog Brownovog gibanja tako nastale jezgre imaju kratak životni vijek, od samo nekoliko minuta do nekoliko sati, nakon čega koaguliraju tvoreći lančane aglomerate.

Čestice akumulacijskog moda djelomično nastaju aglomeracijom sitnijih čestica, a djelomično kemijskom konverzijom plinova i para u čestice, odnosno homogenom nukleacijom. Nakon nastanka čestica (jezgri) dolazi do njihovog kondenzacijskog rasta i koagulacije. Zbog svoje veličine, iz atmosfere se najčešće apsorbiraju u kapljicama oblaka i ispiru oborinama. Navedeni modovi predstavljaju uglavnom sekundarne čestice koje u atmosferi nastaju iz plinovitih prekursora porijeklom iz prirodnih i antropogenih izvora, poput SO_2, NOx, NH_3 i hlapljivih organskih spojeva (VOC) i to najčešće fotokatalitičkim reakcijama [18], [19]. Tako sulfati, kao dio sastava lebdećih čestica, nastaju oksidacijom SO_2 koji u atmosferu dospijeva primarno iz termoelektrana i općenito, izgaranjem fosilnih goriva koja sadrže sumpor. Zatim, nitrati nastaju oksidacijom NO_X spojeva koji primarno nastaju reakcijom kisika i dušika pri visokoj temperaturi tijekom procesa izgaranja. Čestice na bazi ugljika najčešće nastaju oksidacijom hlapljivih organskih spojeva. Emisije VOC-a iz antropogenih izvora vezane su uz dosadašnju uporabu fosilnih goriva za transport, proizvodnju robe široke potrošnje te razne industrijske procese (kemijska postrojenja, rafinerije nafte, automobilska i tekstilna industrija te tiskare), kao i uz spaljivanje biomase.

Nadalje, krupne čestice su mehanički generirane te najčešće predstavljaju primarne lebdeće čestice koje su u atmosferu dospjele izravno, uglavnom iz prirodnih izvora poput vulkana, šumskih požara, maritimnih izvora i vjetrom nošene prašine, ali i antropogenih izvora poput sagorijevanja fosilnih goriva u motorima s unutarnjim izgaranjem te u elektranama, grijanja domaćinstava na ugljen i industrijskih procesa. Iz atmosfere se najčešće uklanjaju ispiranjem i taloženjem.

Većina ukupnih emisija lebdećih čestica u atmosferu potječe iz već spomenutih prirodnih izvora. Međutim, one se vrlo brzo homogeno dispergiraju u atmosferi te zbog toga rezultiraju relativno niskim ukupnim koncentracijama lebdećih čestica u troposferi. Nadalje, lebdeće čestice iz antropogenih izvora čine kompleksne smjese jer mnogi izvori uz primarne čestice emitiraju i plinovite prekursore za formaciju sekundarnih čestica. Većina antropogenih lebdećih čestica emitirana je u urbanim i industrijskim zonama, rezultirajući područjima visoke koncentracije lebdećih čestica i ostalih onečišćujućih tvari u zraku.

Lebdeće čestice odlikuje složen i varijabilni kemijski sastav. Analize sastava sakupljenih uzoraka lebdećih čestica iz urbanih područja različitih dijelova svijeta pokazuju prisutnost određenih glavnih kemijskih spojeva Njihova koncentracija u lebdećim česticama mijenja se s obzirom na lokaciju uzorkovanja, što ukazuje na individualnost sastava pojedine lebdeće

čestice. Glavne komponente lebdećih čestica čine različite anorganske i organske tvari, kao što su [20], [21]:

1) sulfati – rezultat oksidacije sumpornog dioksida u atmosferi
2) nitrati – rezultat oksidacije dušičnih oksida (NO i NO_2) u nitrate
3) amonijak – amonijeve soli koje čine lebdeće čestice nastaju u reakciji neutralizacije amonijaka sa sumpornom i dušičnom kiselinom
4) kloridi – glavni su izvori mora i oceani te ih najčešće nalazimo u suspendiranim česticama u priobalnim područjima, plažama itd. Također, izvor klorida u lebdećim česticama čine soli koje se zimi koriste za odleđivanje cesta.
5) elementni ugljik – vidljiva je komponenta lebdećih čestica u zraku, a po strukturi je sličan grafitu.
6) organski ugljik – čine stotine ili tisuće organskih spojeva koji sadrže više od 20 atoma ugljika.
7) geološki materijal – čini suspendirana prašina uglavnom se sastoji od oksida aluminija, silicija, kalcija, titanija i željeza. Točan omjer tih oksida ovisi o geologiji područja na kojem se sakupljaju uzorci kao i o industrijskim postrojenjima na tom području poput čeličana, talionica željeza, rudnika i tvornica cementa. Geološki materijal najčešće se nalazi u sastavu krupnih čestica.
8) voda.

Nitrati, sulfati, amonijak, anorganski ioni i neki organski materijali pokazuju svojstvo topljivosti, stoga mogu apsorbirati vodenu paru, posebice pri relativnoj vlažnosti većoj od 70 %. Dio te vode ostaje pri sakupljanju čestica i njihovom vaganju radi određivanja masene koncentracije čestica u zraku [20].

2. 1. 2. Utjecaj lebdećih čestica na okoliš

Jednom kad dospiju u atmosferu, lebdeće čestice kao i ostale onečišćujuće tvari imaju sposobnost dispergiranja i miljama daleko od svog izvora podliježući fotokemijskim reakcijama. Pritom mijenjaju svoja svojstva, a tako i štetna djelovanja na okoliš i zdravlje ljudi.

Nedavna istraživanja pokazuju da onečišćenje česticama može pridonijeti globalnom zatopljenju. Utjecaj na klimu povezan je sa sposobnošću aerosola da promijene optičke značajke atmosfere. Smatra se da čestice svojom prisutnošću u atmosferi smanjuju

reflektirajuća svojstva drugih tvari, što rezultira apsorpcijom, a ne refleksijom sunčevih zraka i stoga doprinosi učinku zadržavanja topline [6].

Aerosoli također služe kao nukleusi (jezgre) za stvaranje kapljica oblaka. Njihova prisutnost mijenja sposobnost oblaka da stvara precipitaciju. Ti učinci remete hidrološki ciklus koji izravno utječe na dostupnost i kvalitetu slatke (pitke) vode. Smanjenje padalina donosi i slabiju učinkovitost u uklanjanju onečišćujućih tvari iz atmosfere. Danas većina klimatskih modela ne uzima u obzir složenost mehanizama koji uključuju aerosole. Razumijevanje utjecaja aerosola na klimu predstavlja jedan od glavnih ciljeva za poboljšanje klimatoloških predviđanja [7].

Nadalje, čestice utječu na smanjenje vidljivosti koje se javlja u mnogim urbanim sredinama. Primjerice, fine čestice ($PM_{2,5}$) glavni su uzrok smanjene vidljivosti (izmaglice) u dijelovima Sjedinjenih Država, uključujući i mnoge nacionalne parkove do kojih čestice bivaju prenesene vjetrom [22].

Također, čestice utječu i na različite biogeokemijske cikluse, kao što su ciklus dušika i sumpora te pridonose nastanku kiselih kiša. Naime, čestice mogu onečistiti (zatamniti) i oštetiti kamen te druge materijale, što uključuje kulturološki važne objekte kao što su kipovi i spomenici. Stoga je, važno naglasiti da sva kisela precipitacija ne dolazi u obliku kapljevine. Ponekad i čestice prašine mogu biti kisele te se njihova precipitacija naziva suhim taloženjem. Kada kisele kiše i suhe kisele čestice precipitiraju, dušična i sumporna kiselina, koje čine takve čestice kiselima, mogu oštetiti površine kipova, zgrada i drugih ljudskih tvorevina. Kisele čestice uzrokuju koroziju metala i brže trošenje boje i kamena. Osim što dolaze u obliku kiseline, one prljaju takve površine. Posljedice te štete mogu biti povećani troškovi održavanja i gubitak detalja na kamenim i metalnim kipovima te spomenicima [8].

Osim navedenog, taloženje lebdećih čestica na tlo i površinske vode može dovesti do promjene uvjeta pogodnih za rast i razvoj flore i faune. Primjerice, zakiseljavanje jezera i potoka te narušavanje ravnoteže hranjivih tvari u obalnim vodama i riječnim bazenima, ali i u tlu neizravno utječe na raznolikost ekosustava [22]. Također, prisutnost metala u lebdećim česticama može toksično djelovati na živi svijet [23].

2. 1. 3. Utjecaj lebdećih čestica na zdravlje ljudi

Danas se sve više dokazuje povezanost između onečišćenja zraka (uzrokovanog između ostalog, emisijama lebdećih čestica) i povećanog broja prijema u bolnicu, ali i povećane smrtnosti. Upravo su brojna epidemiološka istraživanja pokazala da lebdeće čestice štetno djeluju na ljudsko zdravlje, uključujući nastanak alergijskih bolesti te utjecaj na respiratorni i kardiovaskularni sustav [2]. Iritacije grla i nosa, suženje dišnih puteva, pojačanje simptoma astme, upala pluća, tahikardija, povećani krvni tlak, promjene u zgrušavanju krvi samo su neki od simptoma povezani s izloženošću lebdećim česticama [3], [4], [5].

Jedini način ulaska lebdećih čestica u organizam jest putem respiratornog sustava. Udahnute čestice vrlo su štetne za zdravlje zbog sposobnosti apsorbiranja ili adsorbiranja toksičnih organskih molekula i metalnih iona. Čak i mnoge netopljive lebdeće čestice imaju površinu okruženu slojem vode zbog kojeg mogu apsorbirati razne štetne tvari u atmosferi.

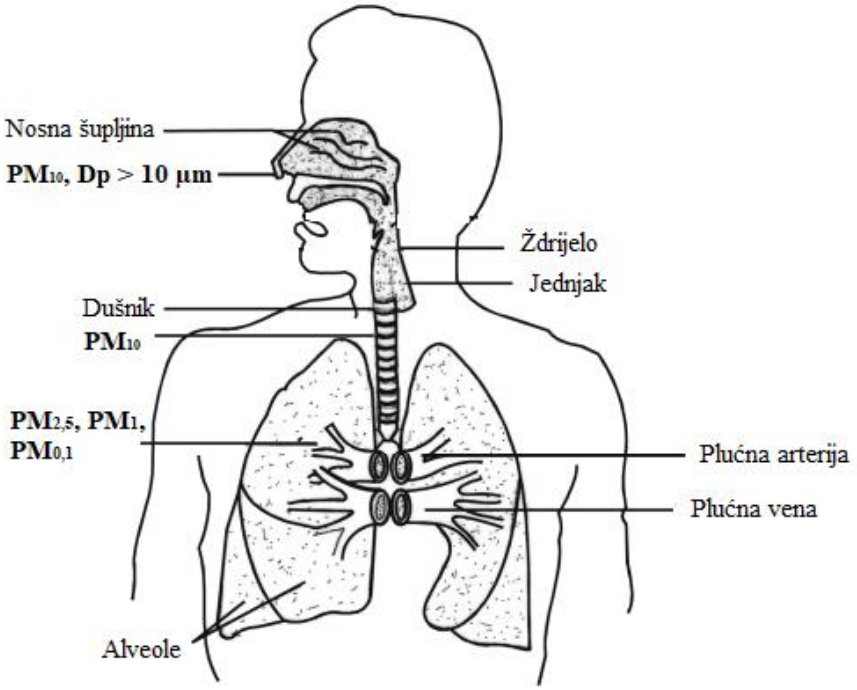
Osobito je štetan elementni ugljik u lebdećim česticama, jer ima veliku specifičnu površinu te je dobar adsorbens spojeva poput policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU ili PAH od engl. riječi *polycyclic aromatic hydrocarbons*) za koje je dokazana kancerogenost i mutagenost, zatim metala poput Pb, As, Hg i Cd, koji su pri vrlo malim koncentracijama toksični i potencijalni inicijatori i promotori u mnogim bolestima, pa tako i raku [24].

Važno je napomenuti kako je upravo čađa koja čini elementni ugljik, a predstavlja većinski dio sastava efluenta dizel motora, klasificirana od strane Internacionalne agencije za istraživanje raka (engl. *International Agency for Research on Cancer,* (IARC)) kancerogenom supstancom prve kategorije, što dodatno ukazuje na opasnost lebdećih čestica za zdravlje ljudi [25].

Osim kemijskog sastava i specifične površine, značajan parametar štetnosti lebdećih čestica za ljudsko zdravlje jest veličina čestica. Ovisno o veličini, lebdeće čestice mogu prodrijeti duboko u dišne puteve i tamo otpustiti vezane tvari koje se dalje prenose krvnim sustavom.

Za grube čestice, promjera većih od 10 μm, ali i PM_{10} karakteristično je taloženje u gornjem dijelu respiratornog trakta gdje se uglavnom filtriraju u nosnoj šupljini (dlačicama) i grlu. Tamo uzrokuju iritacije, stoga se iz organizma eliminiraju kihanjem ili kašljanjem te najčešće ne prodiru u pluća. Također, nazivaju se i inhalibilne (dišljive) čestice. Suprotno njima, opasnije su fine ($PM_{2,5}$ i PM_1) i ultrafine čestice ($PM_{0,1}$) koje prodiru u pluća gdje se adsorbiraju na staničnoj površini i štetno utječu na zdravlje. Nazivaju se respirabilne čestice, jer mogu prodrijeti duboko u donji respiratorni trakt sve do alveola, gdje ne postoje nikakvi prirodni

mehanizmi uklanjanja čestica iz organizma [26]. Na slici 10. je prikazan opseg prodiranja lebdećih čestica kroz respiratorni sustav čovjeka.



Slika 10. Opseg prodiranja lebdećih čestica kroz respiratorni sustav čovjeka [23]

Nadalje, istraživanjima je dokazano kako kratkotrajna i dugotrajna izloženost finim i ultrafinim česticama više utječe na smrtnost povezanu s moždanim i srčanim udarima, kardiovaskularnim problemima te problemima s disanjem, nego izloženost PM_{10} [26]. U prilog tome govori činjenica, kako je dugotrajna izloženost $PM_{2,5}$ povezana s povećanjem dugoročnog rizika od kardiopulmonalne smrtnosti za 6-13% po 10 μg / m^3 $PM_{2,5}$, dok se kao posljedica kratkotrajne izloženosti PM_{10}, mortalitet povećava za 0,2-0,6% po 10 μg / m^3 PM_{10} [24].

U konačnici potrebno je naglasiti da ne postoje dokazi o sigurnoj razini izloženosti lebdećim česticama ili pragu ispod kojeg se ne pojavljuju štetni učinci na zdravlje. Izloženost je sveprisutna i nehotična, što upućuje na nužnost reduciranja emisija lebdećih čestica u atmosferu u smislu provedbi zakonskih mjera, uvođenja učinkovitih tehnologija za smanjenje emisija te buđenja svijesti javnosti [24].

2. 2. Organska onečišćenja u lebdećim česticama

Organske komponente čine velik udio u sastavu lebdećih čestica. Pokazuju širok spektar molekularnih struktura i imaju značajan utjecaj na fizikalno – kemijska i biološka svojstva te klimatske i zdravstvene učinke aerosola, stoga su važan parametar u analizi lebdećih čestica i određivanju razine onečišćenja iz antropogenih izvora koji izazivaju najveću pozornost javnosti i zakonodavstva [2].

Kao što je ranije rečeno, glavni oblici ugljika u lebdećim česticama su organski ugljik (engl. *Organic Carbon*, OC), zatim elementni ugljik (engl. *Elemental Carbon*, EC) i karbonatni ugljik (engl. *Carbonate Carbon*, CC) kojeg čine karbonatne i bikarbonatne soli prisutne u aerosolima te koji ponekad, u manjim količinama, može biti prisutan u lebdećim česticama [10] [11]. Pod pojmom ukupni ugljik (TC) podrazumijevaju se navedeni oblici ugljika prisutni u uzorcima lebdećih čestica u zraku.

2. 2. 1. Elementni ugljik

Elementni ugljik (EC) primarno je onečišćivalo kemijske strukture slične grafitu. U atmosferskim uvjetima je nehlapljiv, inertan i netopljiv u otapalima. Također, EC ima veliku specifičnu površinu i svojstvo adsorbiranja onečišćujućih i opasnih plinova, uključujući i čestice prisutne u zraku koje mogu imati kancerogena i mutagena svojstva. Osim što može uzrokovati zdravstvene probleme kod ljudi, utvrđen je i značajan utjecaj na globalne klimatske promjene, globalno zatopljenje i smanjenje vidljivosti [27]. Kao što je već rečeno, EC apsorbira svjetlost valnih duljina iz vidljivog, bliskog infracrvenog i ultraljubičastog područja [11] [28] [29].

Često se naziva čađom, crnim ugljikom (engl. *Black Carbon*, BC) ili ugljikom koji apsorbira svjetlost (engl. *Light Absorbing Carbon*, LAC) [30]. Međutim, potrebno je naglasiti kako se pojam BC odnosi na mjerenja ugljika optičkim metodama, dok EC uglavnom definira ugljik određen termičkim analitičkim metodama [31].

Nadalje, prema veličini čestica i temperaturi nastajanja EC se može podijeliti u dvije skupine: EC koji potječe od ugljena i EC iz čađe. Veće čestice (1 μm do 100 μm) nastale sagorijevanjem pri nižim temperaturama čine EC koji potječe iz ugljena te su mu morfološka svojstva slična početnoj materiji. EC iz čađe čine finije čestice veličine od 0,1 μm do 1 μm, a nastaju kondenzacijom ugljikovodika u plinovitoj fazi pri višim temperaturama ili kontroliranom pirolizom i djelomičnim sagorijevanjem ugljikovodika [32]. Naime, najveći udio EC potječe

upravo iz dizelovih motora. Istraživanja u Nizozemskoj potvrdila su udio veći od 90%. No, važno je naglasiti da čestice čađe apsorbiraju pare organskih tvari nakon što se dimni plinovi ohlade, stoga čađa osim EC sadržava i OC te male količine drugih elemenata poput O, N i H u svojoj strukturi [12].

Prema tome, antropogeni izvori EC uključuju sve procese vezane uz nepotpuno sagorijevanje fosilnih goriva i biomase (drvo i drveni ugljen) u industriji, prometu i domaćinstvima. Prirodni izvori EC su uglavnom šumski požari, a nalazi se i u praporu, pijesku, fosilnim ostacima i jezgrama leda [29] [32] [33].

U konačnici, EC ima relativno dug životni vijek u atmosferi, no u odnosu na organski ugljik (OC) zauzima manji udio u ukupnoj masenoj koncentraciji lebdećih čestica. Tako je nađeno da u urbanim područjima SAD-a EC predstavljai manje od 20% ukupne masene koncentracije lebdećih čestica, dok u ruralnim područjima predstavlja svega 2-9%. Istraživanja provedena u Europskim gradovima pokazala su doprinos EC-a od 5-9% ($PM_{2.5}$) te 1-6% ($PM_{2.5\,-\,10}$) [31].

2. 2. 2. Organski ugljik

Pod pojmom organski ugljik smatra se sav ugljik vezan u spojevima koji u strukturi sadrže i druge kemijske elemente, poput kisika, vodika i dušika. Stoga se podrazumijeva da organski ugljik čini samo jednu od frakcija složene organske tvari koja sadržava stotine organskih spojeva različitih hlapivosti. To je jedan od razloga zbog kojeg još uvijek koncentracije, sastav i mehanizmi nastajanja organskih čestica nisu potpuno razjašnjeni, osobito u odnosu na druge komponente čestica, kao npr. sulfate i nitrate. Također, nije moguće analizirati cijeli raspon organskih spojeva u lebdećim česticama niti jednom trenutno postojećom analitičkom tehnikom te se zbog toga praćenje organskih vrsta u PM obično odnosi samo na štetne (toksične i kancerogene) spojeve ili na specifične vrste koje mogu upućivati na određeni izvor PM emisija [34] [35].

S obzirom na navedeno, masa organske tvari veća je od mase OC, upravo zbog ostalih elemenata koje spojevi sadrže te se koncentracija organske tvari procjenjuje množenjem koncentracije OC s korekcijskim faktorom, α prema sljedećem izrazu:

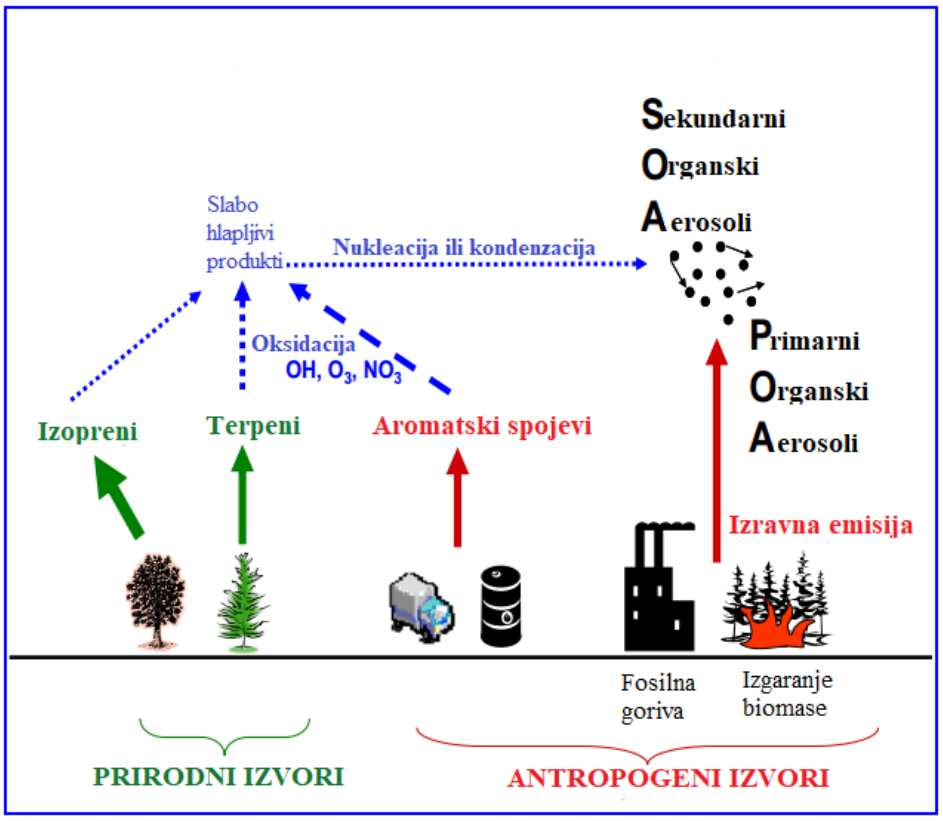
$$organska\ tvar = \alpha \cdot OC \qquad [\,1\,]$$

Vrijednost faktora α kreće se u rasponu od 1,2 do 3,2, a temelji se na literaturnim podacima za OC nastao u gradskim sredinama, u nenastanjenom području, iz dima drveta, topljiv i netopljiv u vodi [12] [36].

Organski ugljik, za razliku od elementnog ugljika, može biti emitiran iz primarnih i sekundarnih izvora (slika 11). Ukoliko je izravno emitiran u atmosferu u čestičnom obliku, odnosno iz primarnih izvora naziva se **primarnim organskim aerosolom (POA).** Primarni izvori uključuju prirodne emisije biljnih spora i peludi, šumske požare, vulkanske erupcije te antropogene izvore poput sagorijevanja fosilnih goriva i biomase te mehaničkih procesa.

Organski ugljik može potjecati i iz sekundarnih izvora **(sekundarni organski aerosoli, SOA)** pretvorbom plinovitih onečišćujućih čestica organskih tvari (poput benzena, ksilena, terpena ili izoprena koji pripadaju skupini VOC-a) prisutnih u zraku u OC-u [12].

Prema slici 11. vidljivo je da oksidacijom reaktivnih organskih plinova nastaju produkti slabe hlapivosti koji se kondenziraju ili adsorbiraju na površinu lebdećih čestica tvoreći sekundarne organske aerosole. Također, pod određenim okolnostima moguća je nukleacija produkata spomenutih atmosferskih reakcija i nastajanje novih čestica [34].



Slika 11. Izvori organskih aerosola [12]

Organski spojevi u lebdećim česticama se prema svojstvima topljivosti u vodi mogu podjeliti na topljive i netopljive spojeve. Spojevi čija su svojstva poznata i dostupna u bazama podataka mogu se zasebno analizirati. To su najčešće opasni spojevi vrlo štetnog utjecaja na zdravlje

ljudi i okoliš poput hlapljivih organskih spojeva (VOC) i spojeva iz grupe postojanih organskih zagađivala (engl. *Persistent Organic Pollutants*, POPs) [20].

Hlapljivi organski spojevi

Definiraju se kao svi spojevi s ugljikom (isključujući ugljikov monoksid, ugljikov dioksid, ugljikovu kiselinu, metalne karbide i karbonate te amonijev karbonat) koji sudjeluju u atmosferskim fotokemijskim reakcijama, a ubrajaju se u skupinu sporednih stakleničkih plinova [37]. Zbog svoje strukture lako isparavaju već pri normalnim atmosferskim uvjetima te obuhvaćaju spojeve poput izoprena i monoterpena, alkana, alkena i karbonila, alkohola, estera, etera i kiseline [38]. Prirodni izvori VOC-a su morske i slatke vode, tla i sedimenti, mikrobiološka razgradnja organskog materijala, a najznačajniji izvor emisije je vegetacija, osobito šume [39]. Od biogenih VOC-a u atmosferu se najčešće emitiraju izopreni i terpeni te oksidirani oblici hlapljivih organskih spojeva [40]. Od antropogenih izvora VOC nastaju kao produkti nepotpunog sagorijevanja goriva, što uključuje i spaljivanje biomase, prisutni su u ispušnim plinovima različitih industrija te proizvodno-tehničkih postrojenja, a također su rezultat svakodnevnih aktivnosti vezanih uz upotrebu organskih spojeva, otapala, boja, lakova i sličnih proizvoda.

Određenim spojevima, poput aldehida, aromatskih spojeva, policikličkih aromatskih ugljikovodika, alkohola i ketona, koji pripadaju skupini VOC-a, pripisuju se kancerogena i toksična svojstva, a mnogi VOC-i intenzivno se istražuju u tom kontekstu. Od aromatskih VOC spojeva najčešće se emitiraju benzen, toluen i etilbenzen koji se klasificiraju kao kancerogeni i toksični spojevi [41]. Opasnost predstavljaju i emisije karbonilnih spojeva, koji su vrlo stabilni, hidrofilni i reaktivni [42]. Najčešći predstavnici su upravo aldehidi, uglavnom formaldehid, acetaldehid, benzaldehid i acrolein, koji imaju karcinogena i mutagena svojstva [43]. Također, mnogi se karbonilni spojevi nalaze i u dimu cigarete te pridonose smrtnosti povezanoj s upotrebom duhanskih proizvoda [44].

Alergijske reakcije na koži, vrtoglavice i glavobolje, iritacije očiju i dišnih puteva, poremećaji vida i pamćenja, anemija te umor samo su neki od simptoma povezanih s kratkotrajnom izloženošću ljudi navedenim spojevima. Dugotrajna izloženost ovim spojevima uzrokuje oštećenje mozga, kardiološke probleme i oštećenje živčanog, reproduktivnog i imunološkog sustava [37].

Postojana organska zagađivala

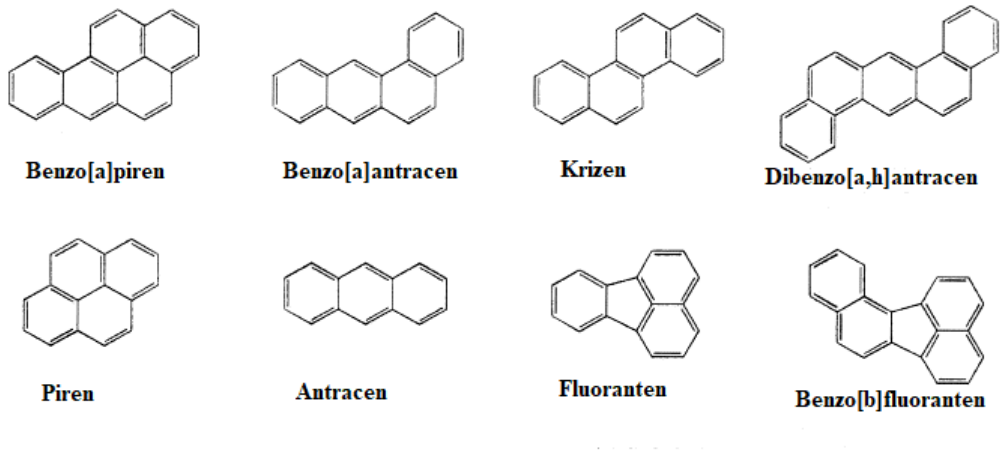
Najvažnije klase postojanih organskih zagađivala čine spojevi iz skupine policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), zatim poliklorirani bifenili (PCB), poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF), polibromirani difenil-eteri (PBDE), različiti organoklorovi pesticidi (DDT i njegovi metaboliti, toksafen, klordan itd.), fenolni spojevi te već spomenuti terpeni. Postojani su u okolišu s dugim vremenom poluraspada u tlu i sedimentu, koje može biti od nekoliko godina do nekoliko desetljeća, dok u atmosferi iznosi do nekoliko dana. Odlikuju ih lipofilna i hidrofilna svojstva te ovisno o atmosferskoj temperaturi i fizičko-kemijskim svojstvima mogu postojati i u plinovitoj fazi. Prema tome, mogu lako ispariti iz tla, vegetacije i vodenih površina u atmosferu. Zbog svoje iznimne postojanosti i otpornosti na reakcije raspada u atmosferi, moguća je njihova akumulacija na velikim udaljenostima od samog mjesta emisije prije nego što podlijegnu depoziciji.

Neki od navedenih predstavnika su slučajni sporedni sprodukti izgaranja ili industrijske sinteze drugih kemikalija, poput PCDD/PCDF. Mnogi su pak sintetizirani za industrijske namjene (npr. PCB, PBDE) ili se koriste kao pesticidi (npr. DDT, lindan i klordan) [45]. Više o svojstvima, porijeklu i utjecajima nekih od navedenih predstavnika rečeno je u nastavku teksta.

a) Policiklički aromatski ugljikovodici

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU ili PAH od engl. riječi *polycyclic aromatic hydrocarbons*) čine veliku skupinu organskih spojeva koji sadržavaju dva ili više kondenziranih aromatskih prstenova. Uglavnom su na sobnoj temperaturi krutine, a odlikuju ih svojstva poput niskog tlaka para, visoke temperature tališta i vrelišta te izrazita hidrofobnost. Nadalje, zbog svoje inertnosti i kemijske stabilnosti PAH su široko rasprostranjeni u okolišu. Prema tome, mogu se pronaći u zraku, tlu, vodi, vegetaciji, hrani i sedimentu. Više od 500 vrsta PAH identificirano je u zraku, a najpoznatiji i najviše proučavan predstavnik je benzo[a]piren (BaP) [46]. Određenim vrstama PAH-ova poput benzo(a)antracena, krizena i spomenutog benzo(a)pirena pripisana su kancerogena svojstva te utjecaj na zdravlje ljudi i životinja [47].

Nadalje, zbog niskog tlaka para spojevi s manje aromatskih prstenova i manje molekulske mase poput fenantrena, u zraku se nalaze samo u plinovitoj fazi, dok su spojevi s više aromatskih prstenova i većom molekulskom masom poput benzo[a]pirena, adsorbirani na lebdeće čestice [46]. Neki od PAH-ova pronađenih u sastavu lebdećih čestica i u hrani prikazani su na slici 12.



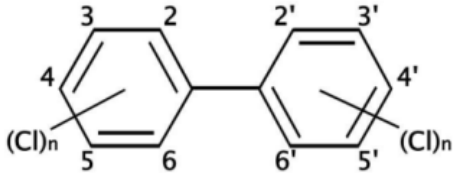
Slika 12. Neke od struktura PAH-ova identificiranih u sastavu lebdećih čestica i u hrani [48]

Antropogeni izvori PAH-a su nepotpuno izgaranje ili piroliza organskih tvari te razni industrijski procesi, poput proizvodnje ugljena, sirove nafte, benzina i drugih goriva, prirodnog plina te proizvodnja teških i lakih metala. Također nastaju i prilikom spaljivanja otpada, raznih plastičnih masa u nedopuštenim i nekontroliranim uvjetima, a prisutni su i u ispušnim plinovima motornih vozila i duhanskom dimu. No, jedan od glavnih izvora PAH-a u naseljima su kućna ložišta u kojima se kao gorivo rabe drvo ili ugljen, što je i jedan od razloga zbog kojeg su koncentracije PAH-a najviše zimi u urbanim područjima [49]. Prirodni izvori mogu biti veliki šumski požari i vulkanske erupcije.

Iako su poduzete brojne mjere za smanjenje razine onečišćenja u zraku, poput zamjene fosilnih goriva prirodnim plinom ili uljem za grijanje domaćinstava, utvrđeno je kako koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika i dalje rastu zbog porasta broja motornih vozila i sve veće naseljenosti stanovništva [46].

b) Poliklorirani bifenili

Poliklorirani bifenili (PCB-i) pripadaju velikoj skupini sintetskih organokloriranih spojeva koji se međusobno razlikuju u fizikalno–kemijskim i toksikološkim svojstvima te pokazuju sklonost bioakumulaciji i biomagnifikaciji u okolišu i unutar hranidbenih lanaca. Kemijska formula PCB-a glasi $C_{12}H_{10}$-nCl_n, gdje je n -broj atoma klora (slika 13). Jednom ispušteni u okoliš, PCB-i vrlo teško se razgrađuju i opstaju duže vrijeme te kruže između zraka, vode i tla u prirodi. Nadalje, istraživanja su pokazala da su opasni po ljudsko zdravlje, jer mogu djelovati imunotoksično, neurotoksično i toksično na reproduktivni sustav [50].



Slika 13. Strukturna formula polikloriranog bifenila [50]

Proizvodnja i primjena PCB-a u svijetu je ograničena ili zabranjena sedamdesetih godina 20. stoljeća [51] te se njihova koncentracija u okolišu postupno smanjuje, a današnji izvori su prvenstveno odlagališta transformatora, kondenzatora, odnosno materijala koji ih sadrže te njihovo neodgovarajuće odlaganje na otvorenim površinama ili spaljivanje takvog otpada. Međutim, u Republici Hrvatskoj rizik je još uvijek prisutan i zbog vojnih razaranja tijekom Domovinskog rata (1991.-1995.) u kojem su oštećeni ili uništeni mnogi elektroenergetski, industrijski i drugi objekti iz kojih je došlo do istjecanja PCB-a [50].

c) Poliklorirani dibenzo-p-dioksini i poliklorirani dibenzofurani

Grupi spojeva, koja se kraće naziva ***dioksini,*** pripadaju poliklorirani dibenzo-p-dioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF). Sastoje se od dva benzenska prstena međusobno povezana preko kisikovih atoma. Opće strukturne formule prikazane su im na slici 14.



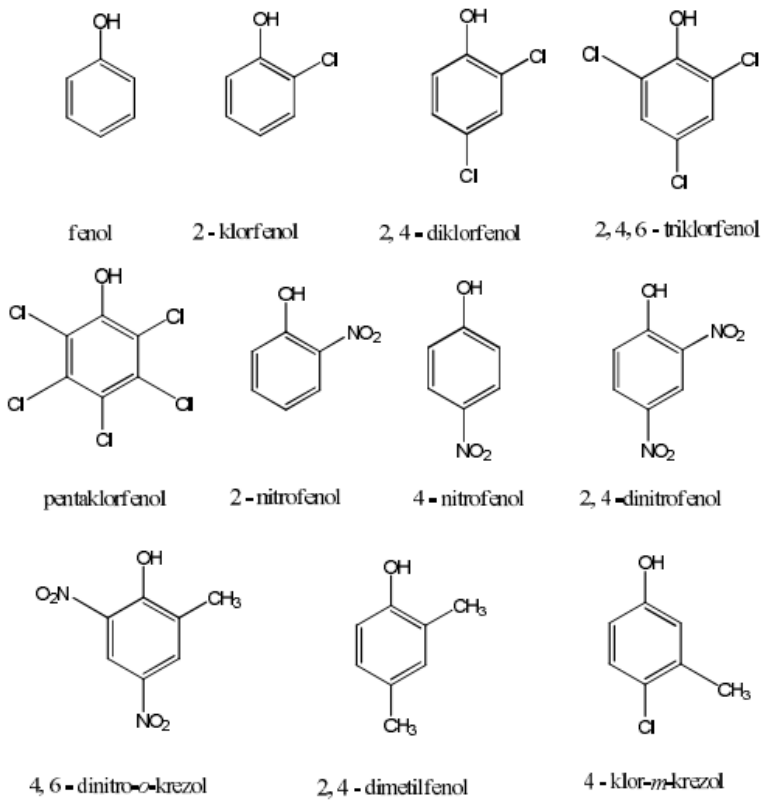
Slika 14. Strukturne formule PCDD-a i PCDF-a (x+y=8) [52]

Obje skupine spojeva su krutine s s visokim temperaturama tališta i niskim tlakovima para, slabo su topljivi u vodi, a topljivost, kao i hlapljivost, pada s porastom broja klorovih atoma. Također, zajednička su im svojstva postojanost, lipofilnost, toksičnost, bioakumulacija i mogućnost prenošenja zrakom na velike udaljenosti. Zbog tih svojstava, u okolišu se uvijek pronalaze zajedno. U zraku su prisutni u plinskoj fazi i vezani na površini čestica prašine, a iz zraka se uklanjaju kemijskom i fotokemijskom razgradnjom ako su u plinskoj fazi te taloženjem ako su vezani na čestice. Osim što su potencijalno karcinogeni, toksičan utjecaj navedenih spojeva očituje se u utjecaju na imunosni i reproduktivni sustav, negativnom utjecaj na rast organizma i razvoj središnjega živčanog sustava.

U najvećoj mjeri PCDD i PCDF nastaju pri procesima spaljivanja komunalnog, opasnog i medicinskog otpada te otpadnog mulja iz kanalizacije. Također mogu nastati i pri proizvodnji čelika i drugih metala, a pojavljuju se i kao sporedni produkti u procesima proizvodnje kloriranih produkata kemijske industrije, kao što su klorirani pesticidi i herbicidi. Izvori njihovih emisija su još i industrija papira (klor se rabi za izbjeljivanje), ispušni plinovi iz automobila, duhanski dim, slučajno spaljivanje plastike, itd. Emisija dioksina u okoliš nastoji se smanjiti različitim reduktivnim mjerama, kao što su razvrstavanje otpada prije spaljivanja, poboljšanje procesa spaljivanja, recikliranje ili kompostiranje otpada [52].

d) Fenolni spojevi

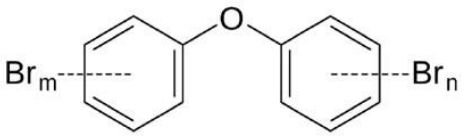
Kemijska formula fenolnih spojeva glasi C_6H_5OH, vrlo su topljivi u vodi i organskim otapalima te mogu nastati određenim prirodnim procesima u biljkama i mikroorganizmima ili u okoliš dospijevaju njihovom širokom upotrebom [53],[54]. Tako se u okoliš emitiraju iz procesa proizvodnje različitih sirovina poput plastike, lijekova, boja, eksploziva, pesticida i deterdženata, u kojima se fenolni spojevi proizvode ili služe kao intermedijeri, a koriste se i kao izbjeljivači u industriji papira. Fenoli se nalaze i u proizvodima koji se koriste u domaćinstvu, poput vodica za ispiranje usne šupljine i dezinfekcijskim sredstvima. Osim toga, prisutni su u ispušnim plinovima automobila, duhanskom dimu te nastaju tijekom izgaranja drva. Fenolni spojevi u ljudski organizam dospijevaju disanjem, gutanjem i preko kože. Fenolni spojevi koji su u zrak dospjeli iz manjih emisija vrlo se brzo razgrađuju, dok u tlu ostaju postojani do 5 dana, a u vodi čak i do tjedan dana ili više. Velike i ponavljajuće emisije fenolnih spojeva uzrokuju duže zadržavanje u okolišu. Kratkoročna izloženost fenolu iz zraka uzrokuje iritacije respiratornog sustava, glavobolje i iritacije očiju, dok izloženost visokim koncentracijama uzrokuje čak i smrt. Upravo zbog djelovanja ovih spojeva na zdravlje ljudi i okoliš, Američka agencija za zaštitu okoliša i Europska unija uvrstile su neke fenolne spojeve, većinom klorirane i nitrirane u popis primarnih zagađivala, što je prikazano na slici 15.



Slika 15. Strukture 11 fenolnih spojeva uvrštenih u popis primarnih zagađivala [53]

e) Polibromirani difenil-eteri (PBDE)

Polibromirani difenil eteri sprječavaju ili suzbijaju izgaranje u organskim materijalima i stoga se miješaju s polimerima pri proizvodnji plastike [9]. Ugrađeni su u razne proizvode poput spužvastih materijala kakvi se nalaze u namještaju i plastici koja se koriste za izradu elektroničkih uređaja. Svi PBDE spojevi imaju zajedničku strukturu molekule difenil etera, koja može imati od 1 do 10 atoma broma (slika 16).



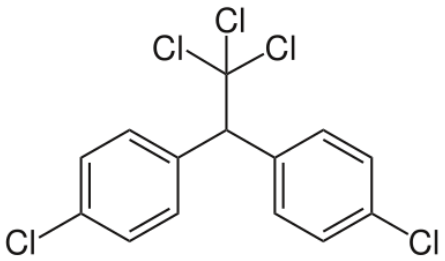
Slika 16. Strukturna formula PBDE [54]

Budući da PBDE nisu kemijski vezani u proizvodima u kojima se koriste, lako mogu dospjeti u okolni zrak. PBDE se može otpustiti u okoliš u različitom dijelu životnog ciklusa; od njihove proizvodnje i primjene pa sve do odlaganja odbačenih proizvoda na odlagalištima. Istraživanja su ukazala na značajnu prisutnost PBDE spojeva u kućnoj prašini, što podrazumijeva da su PBDE spojevima izloženi ljudi svih dobnih skupina. Utjecaj PBDE spojeva na zdravlje

uglavnom se zasniva na laboratorijskim ispitivanjima na životinjama te na manjem broju epidemioloških istzraživanja na ljudima. Pronađeno je da su ovi spojevi mogući endokrino aktivni spojevi (ili endokrini modulatori), što znači da ometaju sintezu i djelovanje hormona. U ispitivanjima na životinjama utvrđen je njihov utjecaj na razvoj mozga i živčanog sustava, što uključuje učinke na sposobnost učenja i pamćenja te na ponašanje.

f) Organoklorovi insekticidi

Organoklorovi insekticidi su klorirani ugljikovodici - ugljikovodični spojevi u kojima su vodikovi atomi zamijenjeni klorovim atomima [57], [58]. Najznačajniji organoklorov insekticid bio je diklor-difenil-trikloretan (DDT), koji je u velikim količinama korišten nakon 2. svjetskog rata zbog velike učinkovitosti, budući da na insekte djeluje kao kontaktni otrov (slika 17).



Slika 17. Struktura DDT-a [55]

DDT i mnogi drugi organoklorirani insekticidi intenzivno su primjenjivani u proteklim desetljećima, ali danas su zabranjeni zbog toksičnosti i postojanosti te akumulacije u hranidbenom lancu.Unatoč strogoj zakonskoj regulativi i mnogobrojnim ograničenjima uporabe, ova je vrsta pesticida još uvijek u znatnoj količini prisutna u svim sastavnicama ekosustava. Naime, iako su pesticidi namijenjeni ciljanom uništavanju štetnih organizama, procjenjuje se da manje od 0,1% primjenjenog pesticida djeluje selektivno na ciljni organizam, dok preostala količina ostaje dispergirana u okolišu te tako dospijeva u vodu, tlo i zrak.

Toksični učinci organoklorovih insekticida na zdravlje ljudi uključuju neurotoksičnost, imunotoksičnost, neplodnost te karcinogeni potencijal.

2. 3. Pregled zakonodavstva

Uzevši u obzir opasnosti za ljudsko zdravlje i okoliš koje dolaze s povećanim emisijama lebdećih čestica, nužna je primjena zakonskih propisa vezanih uz emisije lebdećih čestica. Iz tog razloga propisuju se tzv. granične vrijednosti emisija (GVE), ali i ciljne vrijednosti. GVE su razine određene na temelju znanstvenih spoznaja s ciljem izbjegavanja, sprečavanja ili umanjivanja štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini, koju treba dostići u zadanom razdoblju i koja se nakon toga ne smije prekoračiti. Ciljne vrijednosti predstavljaju razinu onečišćenosti određenu s ciljem izbjegavanja, sprečavanja ili umanjivanja štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini koju treba, ako je to moguće, dostići u zadanom razdoblju. U tablicama 1 i 2 navedene su GVE za frakciju lebdećih čestica PM_{10}, odnosno $PM_{2,5}$.

U Hrvatskoj, prema Zakonu o zaštiti zraka propisane su kategorije kakvoće zraka prema razinama onečišćenosti, a s obzirom na propisane granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i ciljne vrijednosti za prizemni ozon utvrđuju se sljedeće kategorije kvalitete zraka:

- prva kategorija kvalitete zraka – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon,
- druga kategorija kvalitete zraka – onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon [56].

Također, na snazi su *Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku* i *Uredba o izmjenama i dopunama uredbe o razinama onečišćujućih tvari u zraku* u koje su implementirane Europske direktive navedene u nastavku teksta.

Direktivom 2008/50/ez europskog parlamenta i vijeća od 21. svibnja 2008. o kvaliteti zraka i čišćem zraku za Europu, utvrđuju se mjere čiji je cilj definiranje i utvrđivanje ciljeva za kvalitetu zraka kako bi se, uz ostale onečišćujuće tvari u zraku, izbjegli, spriječili ili umanjili štetni učinci frakcija lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ na ljudsko zdravlje i okoliš. Poseban je naglasak stavljen na frakciju lebdećih čestica $PM_{2,5}$ zbog značajnih negativnih učinaka na ljudsko zdravlje. Kako još nije utvrđen prag ispod kojeg $PM_{2,5}$ ne bi predstavljale rizik, direktiva nalaže da za takvu onečišćujuću tvar ne bi trebala važiti ista pravila kao za druge onečišćujuće tvari u zraku. Cilj takvog pristupa je težiti općem smanjenju koncentracija u gradskim pozadinskim područjima, da bi velik dio stanovništva imao koristi od poboljšane kvalitete zraka. Kako bi se svugdje osigurala minimalna zaštita zdravlja, taj pristup povezan je

s graničnom vrijednošću kojoj je u prvoj fazi prethodila ciljna vrijednost. Važno je napomenuti da frakcija lebdećih čestica PM_1, s najvećom mogućnosti prodiranja kroz respiratorni sustav, nije regulirana u direktivi [57].

Tablica 1. Granične vrijednosti za frakciju lebdećih čestica PM_{10} [57]

Vrijeme usrednjavanja	Granična vrijednost [$\mu g/m^3$]
Jedan dan	50 *
Kalendarska godina	40

*GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine

Tablica 2. Granične vrijednosti za frakciju lebdećih čestica $PM_{2,5}$ [57]

Vrijeme usrednjavanja	Granična vrijednost [$\mu g/m^3$]
Kalendarska godina	25

Nadalje, rezultati znanstvenih istraživanja pokazuju da arsen, kadmij, nikal i neki policiklički aromatski ugljikovodici, spojevi koji se mogu pronaći u sastavu lebdećih čestica, imaju kancerogeni utjecaj na ljudski organizam te da nije moguće odrediti prag ispod kojeg te tvari ne predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi. Stoga je uvedena i *Direktiva 2004/107/ez europskog parlamenta i vijeća od 15. prosinca 2004. o arsenu, kadmiju, živi, niklu i policikličkim aromatskim ugljikovodicima u zraku* koja definira ciljne vrijednosti za arsen, kadmij i nikal te polycikličke aromatske ugljikovodike na PM_{10} u zraku. Benzo(a)piren bi se trebalo koristiti kao opći pokazatelj opasnosti od kancerogenih učinaka polycikličkih aromatskih ugljikovodika u zraku. Radi procjene doprinosa benzo(a)pirena u zraku, svaka država članica prati i druge relevantne polycikličke aromatske ugljikovodike [58].

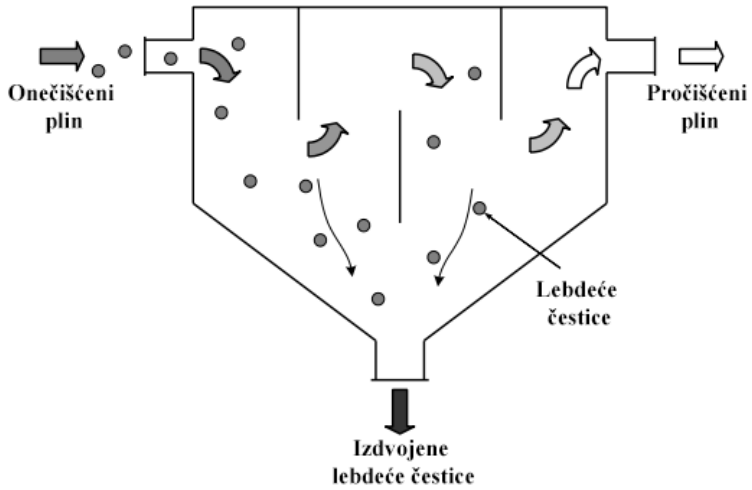
2. 4. Dostupne tehnologije za smanjenje emisija lebdećih čestica

Uklanjanje suspendiranih čestica (aerosola) može se provesti na više načina. Mehaničkim metodama odvajanja (separacije) u što se ubrajaju suhi procesi (sedimentacija gravitacijom, centrifugalna sedimentacija i sl.) – tzv. uređajima za suho otprašivanje i mokrim procesima (procesima skrubiranja ili pranja) – tzv. uređajima za mokro otprašivanje [63]. Kao opcija postoje i fizikalne metode odvajanja, kao što je npr. elektrostatska precipitacija. Nadalje, prevencijom se također utječe na nastajanje čestica, a ona može biti usmjerena na smanjenje

sadržaja poliaromatskih spojeva u gorivu, jer su oni prekursori za nastajanje koksa, katrana i sličnih spojeva. Emisije čvrstih čestica u kontekstu motora s unutarnjim izgaranjem povezane su u najvećoj mjeri s dizelskim motorima koji sadrže više težih komponenti, pa tako i poliaromatskih kondenziranih spojeva koji vode nastanku čestica, a to se može uočiti i po boji dimnih plinova dizelskih motora.

Gravitacijska sedimentacija

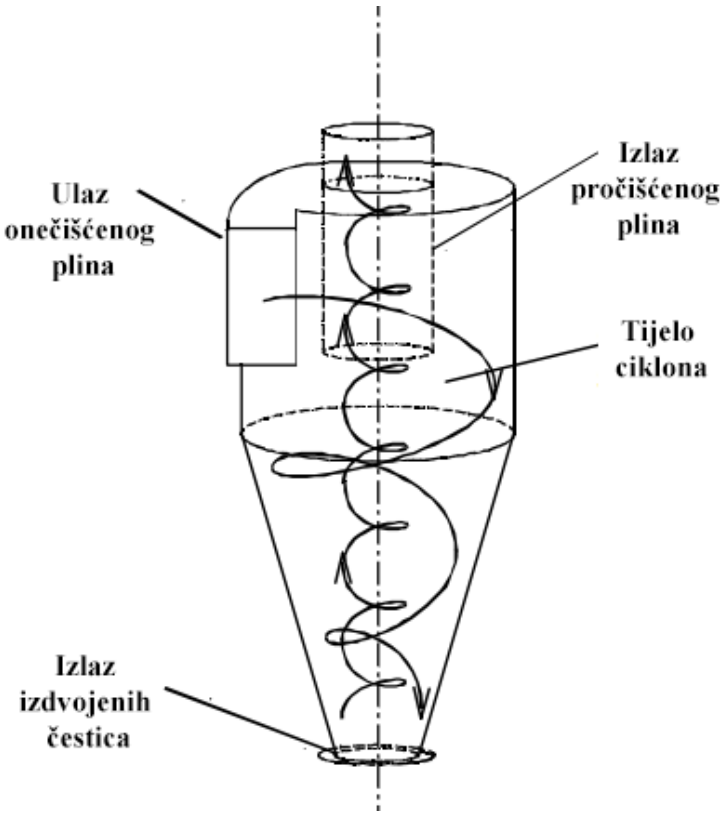
Gravitacijski sedimentatori predviđeni su za separaciju najvećih čestica. Koriste se za obradu jako prljavih plinova iz postrojenja poput cementara, metalurških procesa i sl.. Princip rada je da povećanjem poprečnog presjeka strujanja uspore strujanje plina i u njemu suspendirane čestice (slika 18). Zbog smanjenja brzine strujanja, čestice se usporavaju i počinju sedimentirati slijedeći put kosog hica. Najveće čestice će prema Stokesovom zakonu najranije pasti na dno komore gravitacijskog sedimentatora, a sitnije će se duže zadržati u suspendiranom obliku po duljini komore. Često se koriste kao preliminarna metoda uklanjanja, jer je važno ukloniti velike čestice odmah na početku pročišćavanja plina da se izbjegne habanje procesne opreme koja slijedi nakon gravitacijskog sedimentatora. S obzirom da gravitacijski sedimentator nema pokretnih dijelova - omogućava uklanjanje najvećih čestica na najjeftiniji način. Mali pad tlaka unutar uređaja rezultira malim pogonskim troškovima, ali zahtijevaju puno prostora, što je ograničavajući čimbenik u njihovoj primjeni.



Slika 18. Gravitacijski sedimentator [59]

Ciklon

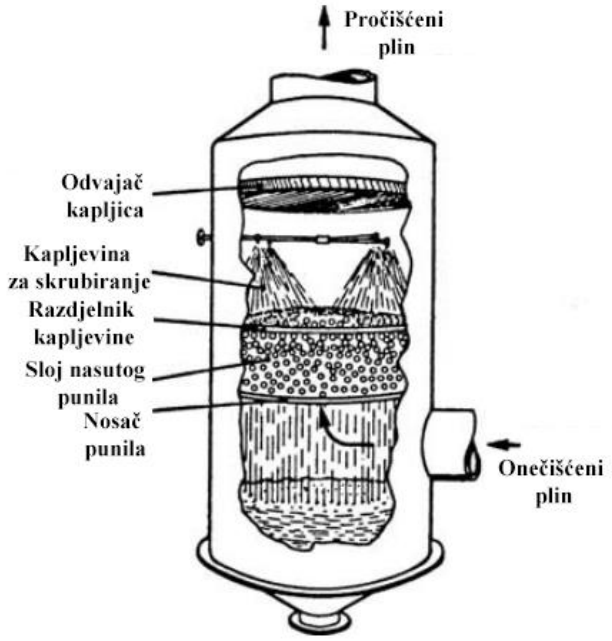
Ciklon je jednostavne konstrukcije i najraširenij je uređaj za kontinuirano otprašivanje. Uglavnom se sastoji se od tangencijalno postavljenog otvora, cilindričnog i konusnog dijela plašta te sabirne komore za prah i izlazne cijevi za pročišćeni plin, koja je uronjena u unutrašnjost cilindričnog dijela plašta (slika 19). Onečišćeni plin uvodi se tangencijalno, što uzrokuje rotacijsko gibanje plina i čestica u cilindričnom dijelu komore. Stvara se dvostruki vrtlog u kojem plin kreće najprije prema periferiji uređaja spiralno odozgo prema dolje, a onda kroz sredinu komore odozdo prema gore kroz uronjenu centralno postavljenu cijev. Centrifugalna sila nosi čestice prema periferiji (stjenki plašta ciklone) te one izgube na brzini uslijed trenja i sudaranja sa stjenkom ulazne i vrtložne komore,obaraju se iz struje plina i sakupljaju se na dnu u komori za uklanjanje krutog materijala. S druge strane, pročišćeni plin izlazi van u vršnim dijelovima ciklona, jer je zadržao potrebnu brzinu strujanja. Za uspješno provođenje procesa nužan je odgovarajući pretlak pred ulaznom komorom ciklona, pa je važno proračunati pad tlaka (koji je u ovakvim sustavima velik). Ciklon je učinkovitiji za uklanjanje malih čestica u odnosu na gravitacijski sedimentator.



Slika 19. Ciklon [60]

Skruber/apsorber

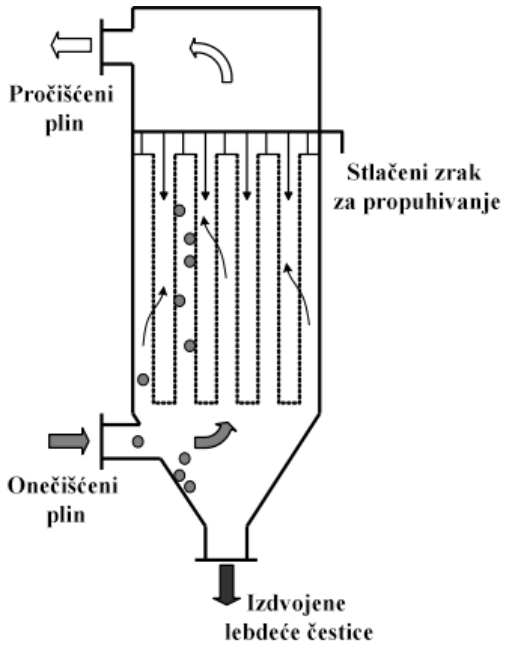
Skruberi su uređaji za mokro otprašivanje otpadnih plinova. U kolonskim se skruberima sapnicama kapljevina u obliku kapljica raspršuje protustrujno u struju onečišćenog plina, koji u najuobičajenijoj izvedbi struji odozdo prema vršnim dijelovima uređaja (slika 20). Čvrste čestice dovode se u kontakt s dispergiranim kapima na čijoj se površini vežu (djelujući kao vezivo) i pritom nastaju aglomerati te se djelovanjem vlastite težine uklanjaju iz struje plina u obliku mulja. Brzina strujanja plina ne smije biti prevelika da bi se spriječilo odnošenje kapljica sa strujom plina. Međutim, dio kapljica uvijek odlazi sa strujom zraka prema vrhu kolone (skrubera), pa se za tu svrhu koristi uređaj za odvajanje kapljica, tzv. demister prije nego što struja pročišćenog plina izađe s vrha kolone/skrubera. Nakon što je plin pročišćen, iz kapljevine koja recirkulira kroz sustav moraju se ukloniti krute čestice da bi se spriječilo začepljenje sapnica (čišćenje i zamjena sapnica predstavlja glavni dio posla vezanog uz održavanje sustava). Osim za krute čestice, skruberi se mogu koristiti i za uklanjanje plinovitih onečišćenja zaostalih u kapljicama prikladnog otapala. Tako se za kisele plinove koriste alkalne otopine (poput otopina natrijevog hidroksida i otopine amina za uklanjanje H_2S), a za lužnate plinove koriste se kisele otopine.



Slika 20. Skruber [61]

Vrećasti filtar

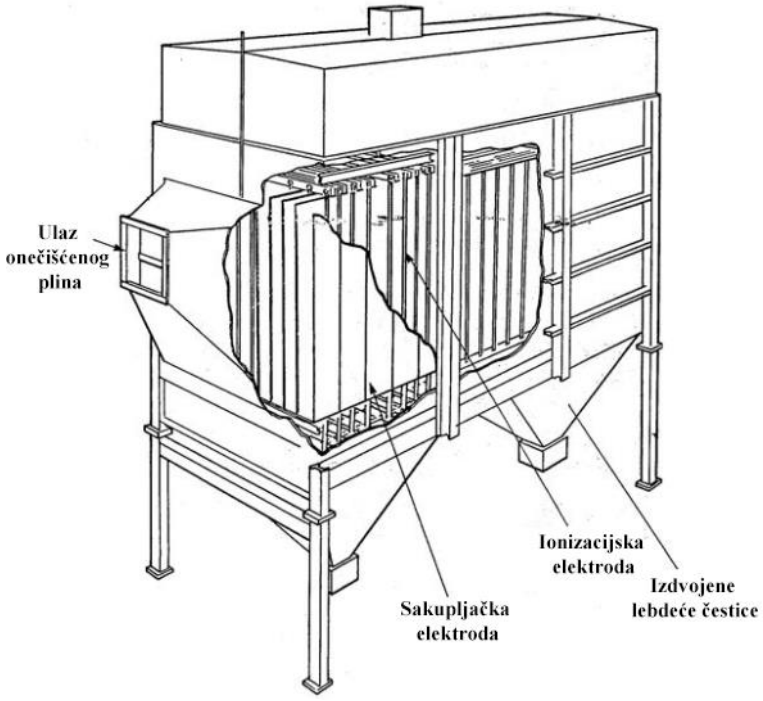
Filtri za obradu plinova su uređaji u kojima se plinovi pročišćavaju od čvrstih čestica protiskivanjem kroz porozan ili rupičast materijal, kao što su tkanine, žičano vlakno i sl. (slika 21). Vrećasti filtri su tkanine navučene na cilindrični metalni kostur. Onečišćeni plin potisnut razlikom tlaka nastrujava na površine filtra koje mu se nalaze na putu, ulazi radijalno i aksijalno prolazi kroz cilindrični oblik filtar vreća te aksijalno izlazi u vršnim dijelovima uređaja. Čvrste čestice sakupljaju se na preprekama/filtrima, a čisti plin optječe oko njih. Kad se na filtarskoj površini stvorio dovoljan sloj čestica (tzv. filtarski kolač), on djeluje i sam kao filtar koji zadržava i čestice manje od otvora filtarskog sredstva i na taj način povećava djelotvornost (ili učinkovitost) separacije. Na početku rada propuštaju se veće čestice (što uzrokuje smanjenu učinkovitost), ali u kasnijoj fazi i one se počinju zadržavati u sustavu i nastaje stabilan tok filtracije. Tijekom nakupljanja čestica na površini filtarskog sredstva i nastajanja filtarskog kolača, raste pad tlaka unutar uređaja. Nakon što se postigne maksimalno dozvoljeni pad tlaka, slijedi faza čišćenja filtara. Kontinuirani tok medija za čišćenje (zrak ili inertni plin) osigurava se pomoću više paralelnih komora. Prvo se plin propušta kroz tri komore, nakon toga se jedna komora zatvori i protresa ili propuhuje da se ukloni kolač. I dalje postoji protok kroz preostale komore. Prva se komora nakon protresanja otvara, a druga zatvara i tako redom.



Slika 21. Vrećasti filtar [59]

Elektrofiltar

U elektrofiltru, nabijanje čvrstih čestica provodi se ioniziranjem plina koji prolazi između elektroda, pri čemu se koristi pojava korone (slika 22). Korona se javlja kad je električno polje u nekoj točki u plinu dovoljno jako da ga ionizira. Ako nabijeni objekt ima oštar vrh, jakost električnog polja oko te točke bit će jako velika. Zato se plin u blizini elektrode može ionizirati, pri čemu nastaju elektron i kation. Električno polje između dvije elektrode ubrzava ove suprotno nabijene čestice u suprotnim smjerovima, odvaja ih, sprječava rekombinaciju i daje im potrebnu kinetičku energiju. Elektron ima puno veći omjer naboja i mase, pa se ubrzava do većih brzina. U električnom polju dobiva dovoljno kinetičke energije da se sudari s drugim atomom plina, ionizira ga, izbacuje mu elektron i pritom nastaje još jedan kation. Elektroni se ubrzavaju i sudaraju s drugim atomima, pri čemu nastaju dodatni parovi elektrona i kationa , a nastali elektroni sudaraju se s ostalim atomima procesom lančanih reakcija. Nastali kationi plina kreću se pod utjecajem jakog električnog polja i na svom putu nabijaju čvrste čestice, bilo sudarima kojima se prenosi električni naboj bilo adsorpcijom iona na čestice. Nakon toga nabijene se čestice kreću u električnom polju i djelovanjem adhezije lijepe na površinu kolektorske elektrode. Nakon određene mase skupljenih čestica, kolektorska elektroda se protrese da bi se uklonile čestice sakupljenje tijekom određenog vremena rada uređaja. Zbog pojave korone, poželjno je da ionizacijska elektroda (-) ima što manji presjek, pa su stoga obično izvedene u obliku žica ili šiljaka. Mali volumen elektrode uzrokuje raspodjelu naboja na vrlo maloj površini, dok se suprotni naboj (+) na sabirnoj ploči može raspodijeliti po znatno većoj površini. To znači da će silnice električnog polja biti gušće u blizini ionizacijskih elektroda. Napon između elektroda je istostrujan i iznosi između 20 kV i 80 kV. Opisani uređaji koristese za obradu izlaznih dimnih plinovau kojima nisu prisutne velike čestice. Učinkovitost uređaja za manje čestice (< 5 μm) veća je od 99,5%. Mogu raditi pri velikim protocima i različitim temperaturama, pa se često koriste na ispustu dimnih plinova parnih kotlova termoelektrana ili spalionica, kada se dimni plin ne treba hladiti. Mali pad tlaka unutar navedenog sustava i mala potrošnja energija rezultiraju i relativno malim pogonskim troškovima, a glavni su im nedostatak veliki kapitalni troškovi [64].



Slika 22. Elektrofiltar [59]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3. 1. Cilj istraživanja i metodologija rada

Cilj istraživanja bilo je uvođenje novog protokola *Eusaar 2* i usporedba rezultata dobivenih analizom ugljika u lebdećim česticama frakcije PM_1 metodom termičko-optičke transmisije (TOT) prema različitim temperaturnim protokolima: *Quartz* i *Eusaar2*. Naime, *Quartz* se do sada koristio kao referentni protokol u Republici Hrvatskoj za navedenu metodu analize, stoga se u ovom radu daje uvid u prednosti i nedostatke uvođenja novog protokola. U skladu s tim ciljem bilo je potrebno provesti validaciju metode za određivanje masenih koncentracija elementnog i organskog ugljika u lebdećim česticama u zraku termičko-optičkom transmisijom prema novo uvedenom temperaturnom protokolu *Eusaar 2*. Zatim je provedena analiza ugljika (OC, EC i TC) na uzorcima lebdećih čestica frakcije PM_1 koji su sakupljani u zimskom razdoblju od 1. siječnja do 28. veljače 2018. na pozadinskoj urbanoj mjernoj postaji smještenoj u dvorištu Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI).

3. 2. Uzorkovanje frakcije lebdećih čestica PM_1

3. 2. 1. Uređaji i materijali korišteni za uzorkovanje

Popis materijala i opreme korištene prilikom uzorkovanja frakcije lebdećih čestica PM_1 dan je tablicom 3., a u nastavku teksta opisan je uređaj za uzorkovanje.

Tablica 3. Materijali i oprema za uzorkovanje frakcije lebdećih čestica PM_1

Materijali i oprema
Filtri od kvarcnih vlakana, *Pallflex Tissuequartz 2500QAT-UP* (Pall Life Science, Port Washington, New York, SAD)
Rezač za filtre promjera 47 mm, rezač za alikvot uzorka dimenzija 1 cm x 1,5 cm
Pinceta od nehrđajućeg čelika za prijenos alikvota filtra do lađice i vađenje lađice iz analizatora
Peć za žarenje filtra *Dermiterm LAB 9* (Elektrosanitarij, Sv. Nedelja – Novaki, Hrvatska)
Mikro-vage MX5 i XP6/M (Mettler Toledo, Columbus, Ohio, SAD)

Uzorkovanje lebdećih čestica provedeno je uporabom referentnog uređaja *Sven Leckel LVS3* (Sven Leckel Inginierbüro, Berlin, Njemačka), a nalazi se u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinsko istraživanje i medicinu rada (slika 23). Uređaj se sastoji od referentne glave s 8 mlaznica promjera za PM_1, zatim crpke, senzora i digitalnog ekrana. Na slici 24. dana je usporedba dimenzija mlaznica za sakupljanje frakcija PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1.



Slika 23. Referentni uređaj *Sven Leckel LV3*



Slika 24. Mlaznice referentnih glava za sakupljanje frakcija lebdećih čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1

Nadalje, uređaj radi na principu prosisavanja zraka kroz filtarski papir, a volumni protok propuštenog zraka iznosi 2,3 m^3h^{-1}. Koriste se filtri izrađeni od kvarcnih vlakana pogodnih karakteristika, poput otpornosti na visoke temperature prisutne prilikom pripreme za uzorkovanje i prilikom same analize uzoraka, visoke učinkovitosti zadržavanja lebdećih čestica, dobre čvrstoće te malog otpora prolazu zraka [62] [63]. Sakupljanje uzoraka lebdećih

čestica provedeno je tijekom 24 sata, pri čemu je propušteno približno 55 m^3 zraka kroz filtre promjera 47 mm (slika 25). Prethodno pripremljeni kvarcni filtri postavljani su svakodnevno u isto vrijeme (u 12 sati), a lebdeće čestice su se na njima sakupljale do istog vremena sljedećeg dana.



Slika 25. Uzorak frakcije lebdećih čestica PM_1 sakupljen na kvarcnom filtru

3. 2. 2. Postupak pripreme kvarcnih filtara za uzorkovanje i pohrane sakupljenih uzoraka

Filtre od kvarcnih vlakana u nabavnom obliku potrebno je obraditi pomoću rezača promjera 47 mm. Filtri se zatim žare tijekom 3h na 900 °C u peći za žarenje po prethodno zadanom temperaturnom programu. Postupak žarenja provodi se radi postizanja što nižeg sadržaja ugljika u filtrima prije uzorkovanja. Filtri su prije i poslije uzorkovanja kondicionirani u klimatizacijskim komorama 48 sati, u uvjetima konstantne temperature na (20 ± 1) °C i relativne vlažnosti zraka (47,5 ± 2,5) %, vagani te kondicionirani još dodatnih 24h i još jednom vagani. Zatim se pohranjuju u zamrzivač do uzorkovanja da se smanji kontaminacija. Također, filtri se do mjerne postaje dopremaju u plastičnim Petrijevim zdjelicama da bi se smanjila mogućnost njihove kontaminacije. Nakon što su uzorci sakupljeni i ponovno prođu proces kondicioniranja i vaganja, pohranjuju se u aluminijske folije te do analize stavljaju u zamrzivač kako ne bi došlo do gubljenja hlapljivog organskog dijela čestica.

3. 2. 3. Određivanje masene koncentracije lebdećih čestica u zraku

Masene koncentracije lebdećih čestica frakcije PM_1 u zraku određene su gravimetrijski, korištenjem mikro-vaga MX5 i XP6/M sa specijalno dizajniranim kućištima za smještaj filtara i sustava za izbijanje elektrostatskog naboja na filtrima koji uklanja utjecaj statičkog elektriciteta. Razlučivost vage iznosila je 10^{-6} g. Iz razlike srednje vrijednosti dviju odvaga filtra s uzorkom i srednje vrijednosti dviju odvaga filtra prije uzorkovanja određena je masa

sakupljenih lebdećih čestica. Masena koncentracija lebdećih čestica u zraku određena je dijeljenjem mase lebdećih čestica s volumenom zraka koji je prošao kroz filtar.

3. 2. 4. Razdoblje uzorkovanja lebdećih čestica i karakteristike mjerne postaje

Uzorci su sakupljani u zimskom razdoblju od dva mjeseca u 2018.godini, od 1. siječnja do 28. veljače 2018. na pozadinskoj urbanoj mjernoj postaji smještenoj u dvorištu Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, u sjevernom stambenom dijelu grada. Uređaj je smješten na visini od otprilike 1.5 m s udaljenošću od ceste od približno 15 m. Karakteristike postaje su umjerena naseljenost i umjerena gustoća prometa.

3. 3. Analiza ugljika u lebdećim česticama

Za određivanje masene koncentracije elementnog i organskog ugljika u lebdećim česticama s filtra koristi se metoda termičko-optičke transmisije (TOT). Metoda se zasniva na desorpciji i oksidaciji komponenti lebdećih čestica koje sadrže ugljik te kvantifikaciji ispuštenih plinova ugljika s optičkom korekcijom za pretvorbu organskog ugljika u elementni tijekom procesa. TOT metoda uključuje 2 faze, od kojih se svaka sastoji od određenog broja temperaturnih koraka koji su propisani odgovarajućim protokolima. U ovom radu, analize su provedene prema temperaturnim protokolima *Quartz* i *Eusaar 2*, detaljnije opisanima u poglavlju 3.4. Prije samog početka mjerenja bilo je potrebno odrediti parametre validacije metode prema novom protokolu *Eusaar 2*. Postupak određivanja validacijskih parametara opisan je u poglavlju 3.6.

3. 3. 1. Plinovi

Tijekom analize uzoraka korišteni su plinovi visoke čistoće:

- helij > 99,999 % (helij 6.0, UTP, Pula, Hrvatska),
- zrak > 99, 99 % (zrak 3.5, UTP, Pula, Hrvatska),
- smjesa helija i metana (5 % CH_4 u He > ± 0,5% CH_4, UTP, Pula, Hrvatska),
- smjesa helija i kisika (10 % O_2 u He > ± 0,5% O_2, UTP, Pula, Hrvatska) – protokol *Quartz*,
- smjesa helija i kisika (2 % O_2 u He > ± 0,5 % O_2, UTP, Pula, Hrvatska) – protokol *Eusaar 2*,

- vodik > 99, 997 %, proizveden generatorom vodika OPGU-3200C (HoribaSTEC, Co. Ltd., Kyoto, Japan).

3. 3. 2. Uređaj za analizu uzoraka

Određivanje ugljika u lebdećim česticama s filtra provedeno je analizatorom ugljika (engl. *Carbon Aerosol Analyzer, CAA;* Sunset Laboratory, Portland, Oregon, SAD), a navedeni uređaj prikazan je na slici 26. Uređaj se sastoji od pirolitičke peći u koju se smješta lađica s alikvotom uzorka za analizu, He-Ne lasera, metanatora, plameno ionizacijskog detektora te ventila za namještanje protoka plinova tijekom analize. Osobno računalo povezano je s instrumentom te služi za prikupljanje mjerenih podataka pomoću originalnog računalnog paketa. Nadalje, analizator ugljika je povezan i s generatorom vodika OPGU-3200C (HoribaSTEC, Co. Ltd., Kyoto, Japan).



Slika 26. Analizator ugljika u lebdećim česticama [64]

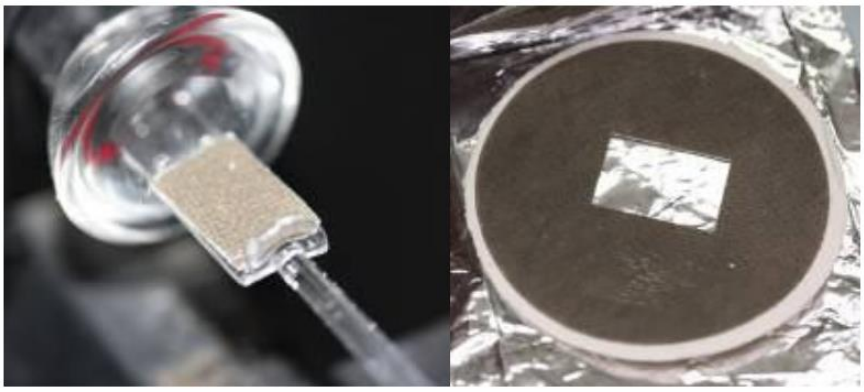
3. 3. 3. Mjerni postupak

Izrezani alikvot filtra s uzorkom površine 1,5 cm^2 uvodi se u pirolitičku peć analizatora ugljika pomoću lađice za uzorak (slika 27). Mjerni postupak opisan je prema shemi instrumenta naknadno prikazanoj na slici 28. Kao što je već navedeno, analiza se odvija u 2 faze. Prva faza provodi se u atmosferi čistog helija, pri čemu se određuje organski ugljik (OC), dok se elementni ugljik (EC) određuje u drugoj fazi koja se provodi u mješovitoj atmosferi kisika i helija, čiji su udjeli propisani protokolom prema kojem se analiza izvodi (*Quartz* ili *Eusaar 2*).

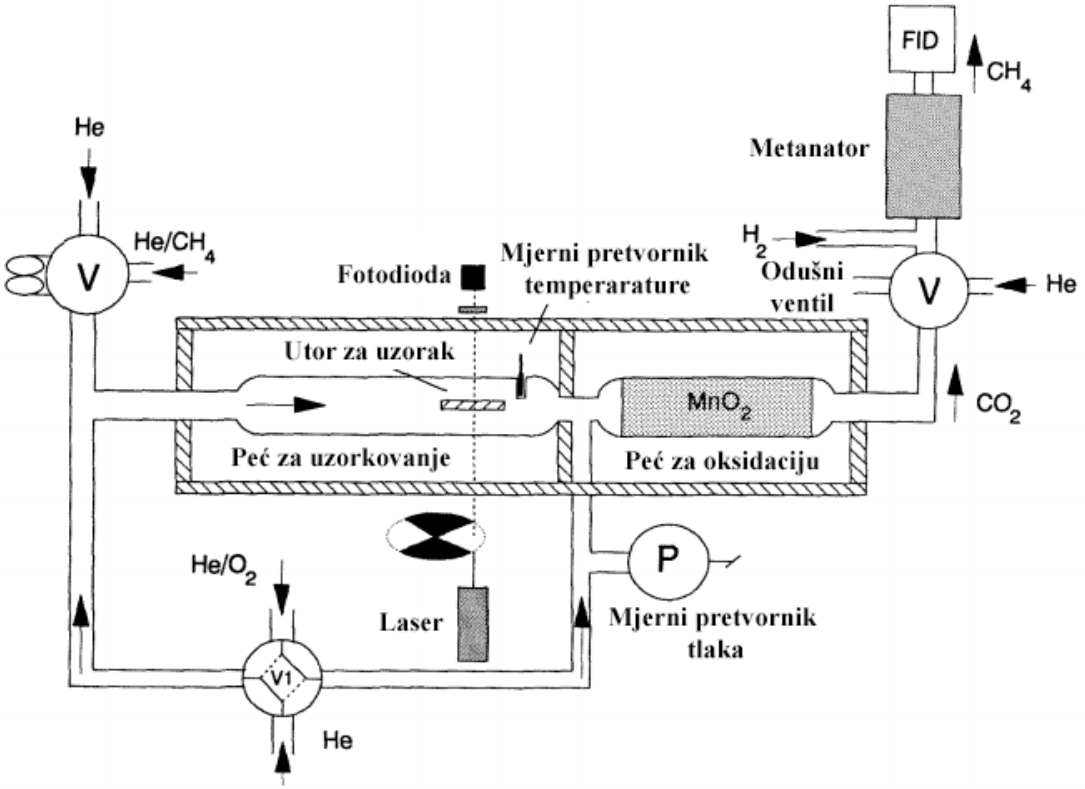
U prvoj fazi analize pirolitička peć se zagrijava po temperaturnom programu koji se razlikuje provedenim protokolima, do temperature od 650 ili 875 °C, pri kojoj dolazi do termičke desorpcije organskih spojeva, a određeni dio podliježe i pirolizi (razgradnja organskih molekula na manje molekule u odsutnosti kisika). Istovremeno, EC se zadržava na filtru, kako zbog inertne atmosfere, tako i zbog relativno niske temperature (sublimira tek pri temperaturi od oko 3500 °C). S obzirom da pirolizom OC nastaje čađa koja ima svojstvo apsorbiranja svijetlosti, dolazi do pada vrijednosti intenziteta lasera s odmicanjem prve faze. Međutim, nastala čađa može se pripisati izvornom EC s filtra, koji se određuje tek u drugoj fazi s prisutnim kisikom, stoga je nužno praćenje vrijednosti intenziteta He – Ne lasera nakon prolaska laserskog snopa kroz uzorak tijekom cijele analize kako bi kasnije bile moguće korekcije [65]. Tako nastali produkti se u struji helija odvode u peć sa slojem granuliranog manganovog dioksida. Zatim dolazi do katalitičke oksidacije kojom se ugljik kvantitativno prevodi u CO_2 te se strujom He uvodi u metanator. U metanatoru se CO_2 reducira u CH_4, u struji vodika (proizvedenog u razvijaču vodika) te uz pomoć niklovog katalizatora. Metan se detektira plamenoionizacijskim detektorom. Nakon prve faze pirolitička peć se ohladi na određenu temperaturu.

Druga faza odvija se po drugačijem temperaturnom programu, a plin nosilac nije više čisti He, već smjesa kisika i helija te dolazi do oksidacije elementnog ugljika u pirolitičkoj peći koji se, nadalje, određuje identično kao i OC. Međutim, dolazi i do oksidacije piroliziranog OC te je posljedično tome vidljivo kako vrijednost intenziteta lasera raste. Točka u kojoj je vrijednost intenziteta lasera u drugoj fazi jednaka onoj u prvoj fazi zove se točka podjele OC i EC (*split time*) i ona dijeli OC od EC (slika 29), a ovisi o sastavu uzorka koji se mijenja s lokacijom uzorkovanja. Koristi se za korekciju čađe, odnosno EC nastalog pirolizom OC tijekom prve faze analize. Naime, EC koji se pratio od početka druge faze do nastanka ove točke podjele smatra se pirolitičkim i dodaje se ukupnoj količini OC. Nadalje, EC opažen nakon točke podjele smatra se izvornim sadržajem prikupljenim s filtra. Na kraju svake analize instrument

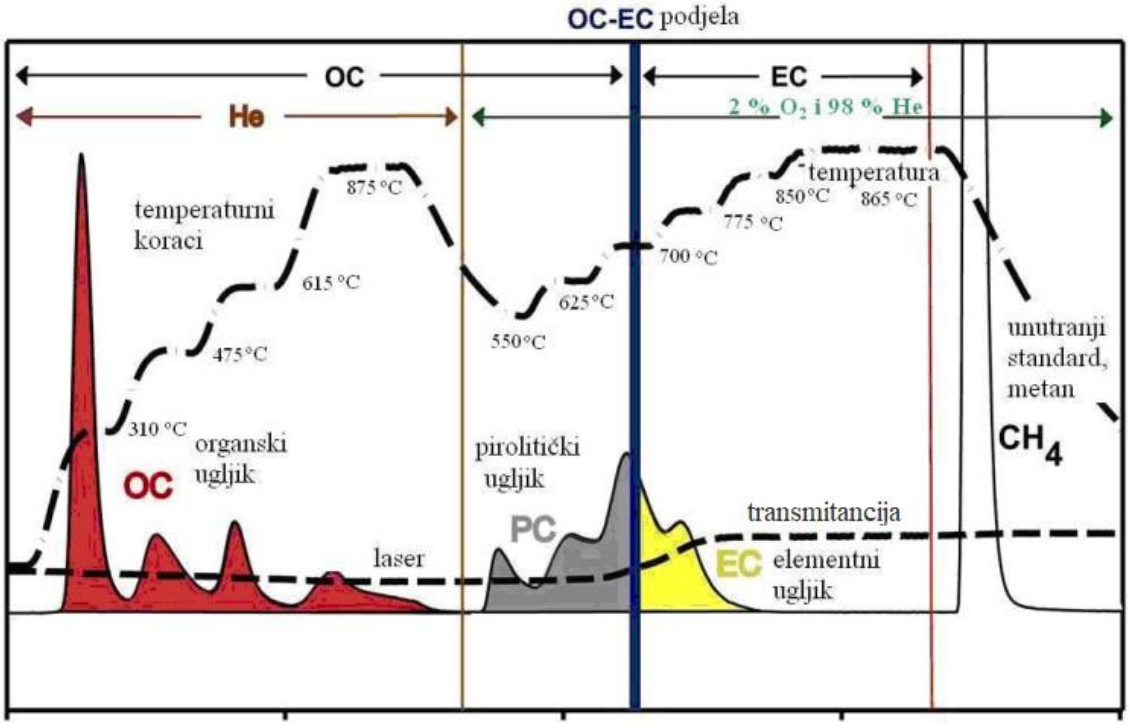
se kalibrira unutarnjim standardom, odnosno uvođenjem metana poznatog volumena i koncentracije (prisutnog u smjesi s He) da bi se dokazao ispravan rad instrumenta. U konačnici, dobiva se grafički prikaz u obliku tzv. termograma (slika 30) na kojem su vidljive krivulje temperature pirolitičke peći, transmitancije filtera i signal plamenoionizacijskog detektora.



Slika 27. Lađica s alikvotom filtra koji ide u pirolitičku peć i filtar nakon izrezivanja alikvota

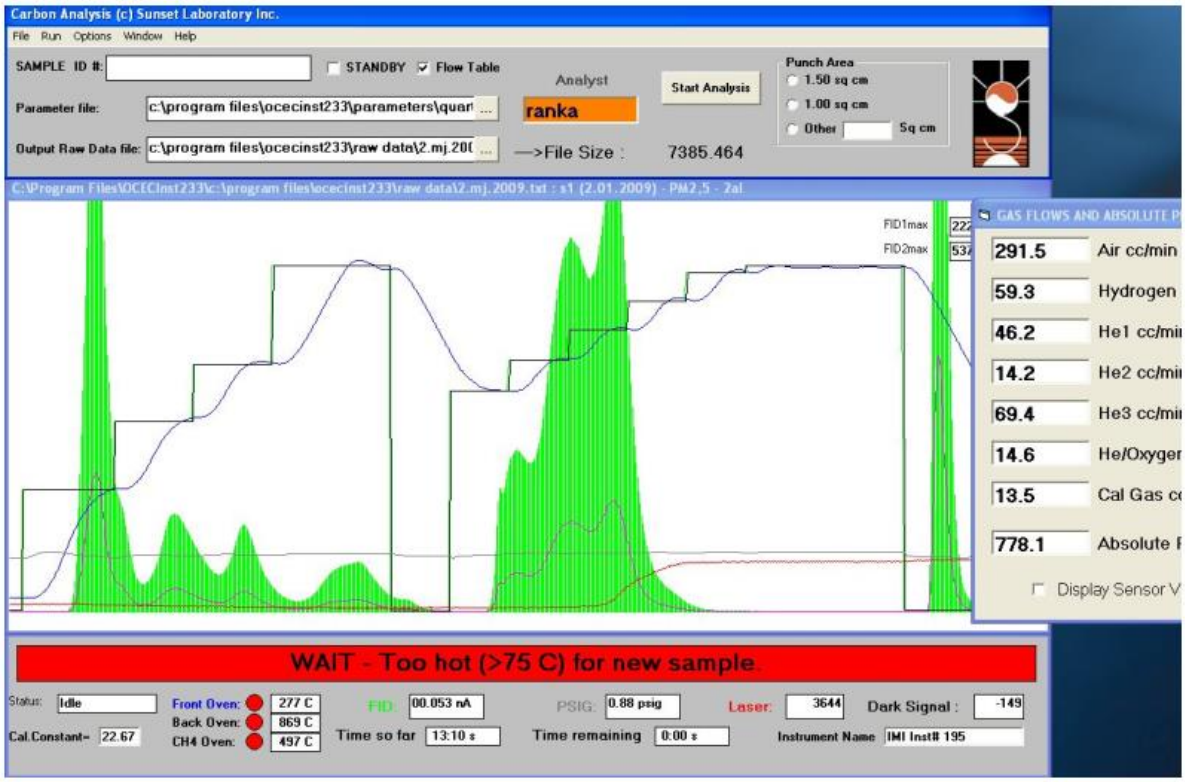


Slika 28. Shema instrumenta za analizu ugljika TOT metodom [66]

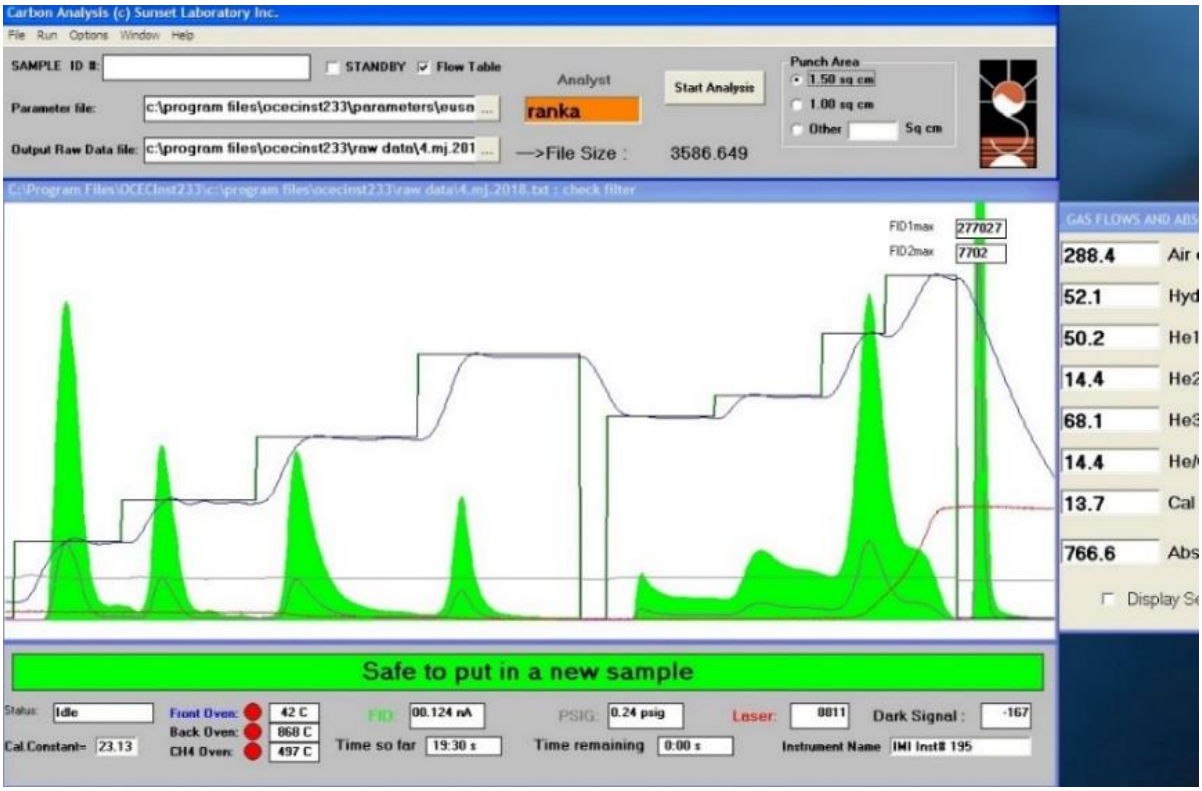


Slika 29. Teorijski termogram (primjer prema *Quartz* protokolu)

a)



b)



Slika 30. Originalni termogrami uzorka lebdećih čestica za analizu EC i OC, a) *Quartz* protokol i b) *Eusaar 2* protokol

3. 4. Temperaturni protokoli u analizi ugljika

U termičko - optičkoj analizi koriste se razni tipovi protokola koji se međusobno razlikuju po temperaturnim koracima prve i druge faze te njihovom vremenu izvođenja. Iako svi protokoli daju jednake koncentracije ukupnog ugljika (TC), dat će različite točke podjele OC i EC (*split time*) što rezultira primjenom njihovih udjela. Najčešće korištenim protokolima u svijetu smatraju se *Niosh, Niosh-like* protokol, tj. *Quartz* protokol i *Eusaar 2* koji se primjenjuju u metodi termičko-optičke transmisije te protokol *Improve_A* koji se koristi u metodi termičko-optičke refleksije. U analizi ugljika TOT metodom korištenom u ovom radu, primjenjivali su se isključivo *Quartz* i *Eusaar 2* protokoli, stoga je u nastavku dana njihova usporedba.

3. 4. 1. *Quartz* protokol

Niosh protokol (engl. *National Institute for Occupational Safety and Health*) osnovan je 1996. godine, a iz njega je proizašao *Niosh-like* protokol odnosno *Quartz* protokol [67]. Prvenstveno je bio namijenjen za mjerenje EC u ispušnim plinovima dizel motora da bi se kontroliralo izlaganje rudara lebdećim česticama. Jedan je od prvih protokola koji su se intenzivno koristili za mjerenje kvalitete zraka u gradovima SAD-a. U tablici 4. vidljivo je da se prva faza sastoji od 4 temperaturna koraka, a druga od 6 koraka, svaka sa zadanim vremenskim intervalima. Tablicom 5 prikazani su protoci plinova korišteni pri analizi.

Tablica 4. Temperaturni koraci tijekom određivanja EC-a i OC-a TOT metodom (*Quartz* protokol)

	Koraci	T / °C	Vrijeme/ s	Uk. vrijeme / s
1.faza (He)	OC1	310	70	280
	OC2	475	60	
	OC3	615	60	
	OC4	875	90	
2. faza (He i 10%O_2)	EC1	550	45	345
	EC2	625	45	
	EC3	700	45	
	EC4	775	45	
	EC5	850	45	
	EC6	865	120	
				625

Tablica 5. Protoci plinova korišteni prilikom analize (*Quartz* protokol)

Plinovi	Protok / mL min^{-1}	
	min - max	najčešće korišteni protok
Zrak	280-300	290
Vodik	55-60	58
He1	44-48	46,5
He2	12-15	14,5
He3	67-70	68
O_2 (10%)/ He	12-15	14,5
CH_4/He	12-15	13,5

3. 4. 2. *Eusaar 2* protokol

Eusaar 2 (engl. *European Supersites for Atmospheric Aerosol Research*) najnoviji je protokol, a osnovan je s ciljem standardiziranja tehnika mjerenja u Europi.. Općenito govoreći, zasniva se na prethodna dva protokola (*Niosh* i *Improve_A).*

Kako je ranije opisano, dvije pretpostavke za točno optičko određivanje (pirolitičke) čađe (koje se zasniva na određivanju točke podjele OC-EC) su sljedeće:

- tijekom provedbe drugog koraka (He/O_2) prvo oksidira čađa nastala pirolizom OC,
- pirolitička čađa ima jednaku sposobnost apsorpcije svijetlosti kao i polazni EC.

U realnosti, ove dvije pretpostavke ne moraju uvijek biti istinite i stoga može doći do netočnog određivanja točke raspodjele OC-EC. Za razliku od *Niosh* protokola, *Eusaar 2* protokol umanjuje ovu pogrešku tako što favorizira desorpciju OC, umjesto njegove pirolize produljujući korake koji se provode pri nižim temperaturama (OC1 i OC2), a to omogućava lakše razdvajanje OC od EC (tablica 6). Osim toga, produženo trajanje temperaturnih koraka vodi i lakšem razdvajanju pikova, odnosno otklanja mogućnost njihovog preklapanja [68]. Tablicom 7 prikazani su protoci plinova korišteni pri analizi.

Tablica 6. Temperaturni koraci tijekom određivanja EC i OC TOT metodom (*Eusaar 2* protokol)

	Koraci	T / °C	Vrijeme/ s	Ukupno vrijeme / s
1.faza (He)	OC1	200	120	630
	OC2	300	150	
	OC3	450	180	
	OC4	650	180	
2. faza (He i 2%O_2)	EC1	500	120	390
	EC2	550	120	
	EC3	700	70	
	EC4	850	80	
				1020

Tablica 7. Protoci plinova pri analizi (*Eusaar 2* protokol)

Plinovi	Protok / mL min^{-1}	
	min - max	najčešće korišteni protok
Zrak	280-300	290
Vodik	50-54	52
He1	48-52	50
He2	12-15	14,5
He3	67-70	68
O_2 (2%)/ He	12-15	14,5
CH_4/He	12-15	13,5

3. 5. Izračunavanje masene koncentracije EC i OC

Masene koncentracije EC i OC u zraku izračunavaju se tako da se izmjerene vrijednosti dobivene TOT metodom u µg/cm^2 preračunavaju u µg/m^3 zraka prema sljedećimizrazima:

$$c_1 = B \cdot \frac{a}{V} \qquad [2]$$

c_1 – koncentracija C u zraku [µg/m^3],

B – izmjerena vrijednost C na alikvotu filtra umanjena za izmjerenu koncentraciju terenske slijepe probe [µg/cm^2],

a – površina mrlje na filtru s uzorkom [cm^2],

V – volumen zraka prosisanog kroz filtar [m^3].

Površina mrlje kružnog presjeka na filtru računa se prema izrazu:

$$a = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi \qquad [3]$$

gdje je d - promjer mrlje na filtru za uzorkovanje [cm].

3. 6. Validacija metode

Postupak validacije metode za određivanje masenih koncentracija elementnog i organskog ugljika u lebdećim česticama u zraku jednak je za oba protokola te ga je bilo potrebno provesti prije početka analize uzoraka lebdećih čestica. U ovom radu, provedena je validacija metode prema protokolu *Eusaar 2,* s obzirom da se na IMI – ju do sada koristio *Quartz* protokol kao referentni protokol u Republici Hrvatskoj. Stoga su prikazani rezultati validacije metode isključivo prema protokolu *Eusaar 2*. Također, za provedbu kalibracije i validacije metode koriste se otopine saharoze (Sucrose, BioUltra za HPLC ≥ 99,5%, Sigma-Aldrich, Missouri, SAD) jer trenutno ne postoji certificirani referentni materijal za određivanje EC i OC u lebdećim česticama. Za razrijeđivanje otopine saharoze koristila se ultračista voda (tip 1, TOC < 5 ppb, bakterije < 0.01 CFU/ml, čestice veće od 0,2 µm^3 < 1 čestica/ml, ρ = 18,2 MΩcm, Thermo Scientific, Smart 2 pure 3UV/UF).

U tablici 8. navedeni su parametri validacije i kriteriji prihvatljivosti koje je potrebno zadovoljiti.

Tablica 8. Parametri validacije i kriteriji prihvatljivosti

Parametar	Kriterij prihvatljivosti
Linearnost	$r \geq 0,999$
Ponovljivost mjerenja standarda	RSD ≤ 10%
Povrat mjerenja standarda	informacija
Ponovljivost mjerenja kontrolnog filtra	RSD ≤ 5%
Stabilnost uzoraka	za OC i TC, RSD ≤ 10% za EC, RSD ≤ 15%
Granica detekcije metode	informacija
Granica kvantifikacije metode	informacija

3. 6. 1. Linearnost kalibracijskih krivulja

Područje linearnosti predstavlja određeno koncentracijsko područje unutar kojeg se izravno dobije proporcionalna ovisnost signala o koncentraciji analita. Linearnost kalibracijskih krivulja ispitana je pripravom radnih standarda u rasponu koncentracija od 0,16 do 4,8 µg/µl. Iz temeljne standardne otopine (TSO) pripremljeno je šest otopina radnih standarda kao što je prikazano u tablici 9. Prethodna priprava TSO u tikvici od 100 ml sastojala se od odvage 9,5 g saharoze i nadopunjavanja ultračistom vodom do oznake na tikvici. Koncentracija ugljika u tako pripremljenoj otopini standarda iznosi 40,0 µg/µl, a potrebno ju je čuvati u hladnjaku.

Tablica 9. Priprema radnih standardnih otopina iz temeljne standardne otopine

Radni standard	TSO (ml)	Ultračista voda (ml)	Koncentracija ugljika (µg/µl)	Koncentracija ugljika (µg/cm^2)	Ukupni volumen (ml)
1	0,1	24,9	0,16	1,6	25
2	0,25	24,75	0,4	4	25
3	0,5	24,5	0,8	8	25
4	1	24,0	1,6	16	25
5	1,5	23,5	2,4	24	25
6	3	22,0	4,8	48	25

Nadalje, mjerenje se provodi tako da se na izžareni filtar površine 1 cm^2 otpipetira 10 µl otopine radnog standarda pripremljenog prema uvjetima navedenim u tablici 9, a za svaki radni standard provedeno je pet mjerenja. Iz dobivenih podataka potrebno je izraditi kalibracijski pravac odnosno izračunati jednadžbu regresijskog pravca te koeficijent korelacije da bi se provjerilo je li zadovoljen kriterij prihvatljivosti.

Nove kalibracijske krivulje uobičajeno se rade nakon svaka četiri mjeseca radi provjere ispravnosti instrumenta ili po potrebi i češće (u slučaju kvara instrumenta ili zamjene pojedinog djela instrumenta).

3. 6. 2. Stabilnost uzorka i ponovljivost mjerenja kontrolnog filtra

Stabilnost uzorka provjerava se s kontrolnim filtrom (*check filtrom*). Kontrolni filtar je filtar na kojem je sakupljen uzorak lebdećih čestica pomoću sakupljača velikog protoka zraka, promjera 100 mm. Uzima se jednom u 3-4 mjeseca te se provodi dnevna validacija i validacija kroz duži vremenski period.

Dnevna validacija stabilnosti uzorka izvodi se analizom 10 alikvota uzorka, od kojih se 5 alikvota uzima po duž polumjera filtra, a ostalih 5 alikvota okomito na polumjer. Na taj način se provjerava homogenost uzorka na filtru na TC.

Za validaciju kroz duži vremenski period (mjesec dana) i ponovljivost mjerenja, potrebno je analizirati jedan alikvot uzorka na početku svakog radnog dana da bi se provjerila kalibracija za TC, temperaturni program i optička korekcija.

U konačnici, dobiveni rezultati se bilježe u *Excel* tablicu te se računa srednja vrijednost, standardno odstupanje i relativno standardno odstupanje (RSD) da bi se provjerilo je li zadovoljen parametar validacije.

3. 6. 3. Ponovljivost mjerenja standarda i povrat mjerenja

Dnevna validacija ponovljivosti i povrata mjerenja provodi se izvođenjem 20 mjerenja 10 µl kontrolnog standarda masene koncentracije 2,4 µg/µl. Kontrolni standard se nakapa na izžareni filtar te se mjeri sadržaj TC. Provjera ponovljivosti kontrolnog standarda vrši se i kroz duži vremenski period od mjesec dana, a provodi se analizom navedenog kontrolnog standarda na početku i na kraju rada te ukoliko je istog dana analiziran veći broj uzoraka i nakon analize svakog desetog uzorka. Nadalje, analitički povrat govori o točnosti metode te pokazuje da tijekom priprave i same analize nije došlo do gubitka analita. Povrat se računa prema sljedećem izrazu:

$$Povrat, \% = \frac{izmjerena\ m(C)\ na\ filtru\left[\frac{\mu g}{cm^2}\right]}{izračunata\ m(C)\ na\ filtru\left[\frac{\mu g}{cm^2}\right]} \qquad [\ 4\ ]$$

3. 6. 4. Granica detekcije metode

Granice detekcije EC, OC i TC metodom TOT određene su mjerenjem 15 slijepih uzoraka (neizloženih filtara) i izračunate prema sljedećem izrazu:

$$G_D = \bar{x} + 2\sigma \qquad [\ 5\ ]$$

G_D – granica detekcije izražena u μg/cm^2,

$\bar{x}$– srednja vrijednost mase (μg) ugljika po cm^2 15 slijepih uzoraka,

σ – standardna devijacija izražena u μg/cm^2.

Granica detekcije EC, OC i TC u lebdećim česticama u zraku izražena je u μg/m^3 zraka i izračunata je množenjem s površinom cijelog filtra i dijeljenjem s volumenom zraka (55m^3) iz kojeg je sakupljen jedan 24-satni uzorak.

3. 6. 5. Granica kvantifikacije metode

Postupak određivanja granice kvantifikacije jednak je kao i kod određivanja granice detekcije, jedino se razlikuje u jednadžbi za izračunavanje koja glasi:

$$G_K = \bar{x} + 10\sigma$$

G_K – granica kvantifikacije izražena u μg/cm^2,

$\bar{x}$– srednja vrijednost mase (μg) ugljika po cm^2 24 slijepih uzoraka,

σ – standardna devijacija izražena u μg/cm^2.

3. 7. Osiguranje kvalitete rezultata ispitivanja

U svrhu kontrole provedbe ispitivanja i osiguranja kvalitete rezultata provode se sljedeći postupci:

a) dnevnim kartama standarda

Da bi se potvrdio ispravan rad instrumenta, dnevne provjere rade se analizom otopine kontrolnog standarda (masene koncentracije ugljika 2,4 μg/μl) i to na početku i kraju rada, a

ukoliko je istog dana analiziran veći broj uzoraka i nakon analize svakog desetog uzorka. Dobiveni podaci se bilježe u *Excel* tablicu i grafički prikazuju tzv. dnevnim kartama standarda za pojedini mjesec. Granice isključivanja iznose ± 10% očekivane vrijednosti.

b) dnevnim kartama kontrolnog filtra

Alikvot kontrolnog filtra se analizira na početku radnog dana da se provjeri kalibracija za TC, temperaturni program i optička korekcija. Dobiveni podaci se bilježe u *Excel* tablicu i grafički prikazuju tzv. dnevnim kartama kontrolnog filtra za pojedini mjesec. Kao granice upozorenja uzimaju se vrijednosti koje su izmjerena vrijednost za TC ± 5% izmjerene vrijednosti TC za taj kontrolni filtar.

c) slijepim probama

Analiziraju se laboratorijske i terenske slijepe probe. Laboratorijske slijepe probe se pripremaju tako da se filtri žare u peći po jednakom temperaturnom programu kao i filtri za uzorkovanje. Nakon hlađenja spremaju se u plastične Petrijeve zdjelice te se do analize pohranjuju u zamrzivač radi zaštite od kontaminacije, a analiziraju se na početku svakog seta od 14 uzoraka. Služi za provjeru učinkovitosti predobrade odnosno ispravnosti peći za žarenje. Terenska slijepa proba se priprema i pohranjuje na isti način kao i filtri za uzorkovanje, filtri se kondicioniraju, važu, opet kondicioniraju i važu te se pohranjuju u zamrzivač do odlaska na teren i držanja u uređaju za uzorkovanje kako bi bili u jednakim uvjetima kao i filtri za uzorkovanje. Također, analiziraju se nakon laboratorijske slijepe probe, a prije seta od 14 uzoraka. Služi za provjeru je li na terenu došlo do dekontaminacije.

d) servisiranjem i održavanjem opreme za analizu ugljika

Servisi analizatora, generatora vodika i peći za žarenje filtera obavljaju se jedanput godišnje od strane servisera ovlaštenog od proizvođača opreme. Prilikom servisa analizatora ugljika provjerava se točnost volumnog protoka plinova, ispravnost termometara i optičkog sustava samog analizatora, te linearnosti odziva detektora.

e) umjeravanjem klipnih pipeta

Umjeravanje klipnih pipeta provodi se od strane akreditiranog umjernog laboratorija. Provjera točnosti volumena klipnih pipeta provjerava se gravimetrijski od strane osoblja Jedinice.

f) umjeravanjem odmjernih tikvica

Umjeravanje odmjernih tikvica provodi se od strane akreditiranog umjernog laboratorija.

3. 8. Obrada podataka

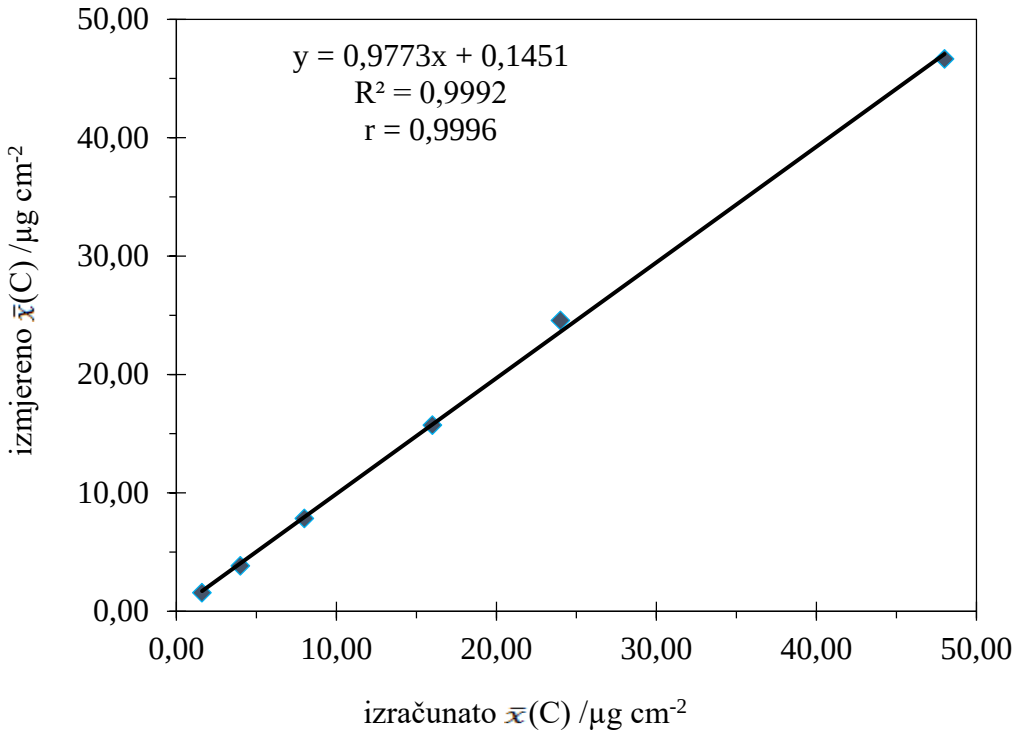
Za prikupljanje i obradu podataka mjerenja instrumentom CAA-u korišteni su programi *OCECInst* i *OCECCalc Sunset Laboratory*, dok je za statističku obradu podataka korišten je program *Statistica* verzija 13.2.

4. REZULTATI

4. 1. Određivanje validacijskih parametara metode za određivanje masenih koncentracija elementnog i organskog ugljika u lebdećim česticama u zraku

4. 1. 1. Linearnost kalibracijskog pravca

Kalibracijski pravac izrađen je prema postupku opisanom u poglavlju 3.6.1.



Slika 31. Kalibracijski pravac korišten za određivanje linearnosti

4. 1. 2. Ponovljivost mjerenja standarda i povrat mjerenja

Tablica 10. Ponovljivost mjerenja kontrolnog standarda

Radni standard	*m*(C) na filtru / µg cm^{-2}		*RSD* / %
	dodano	*nađeno**	
Vremenski period – 12h **(*N*=20)**	24,0	24,11 ± 0,25	1,0
Vremenski period – 1 mjesec **(*N*=61)**	24,0	23,95 ± 0,65	2,7

*nađeno** - srednja vrijednost ± standardno odstupanje; *N* - broj paralelnih uzoraka; *RSD* – relativno standardno odstupanje

Tablica 11. Ponovljivost i povrat mjerenja kontrolnog standarda

	Izmjereni podaci, µg/cm^2	Povrat, %
	24,47	101,95
	24,46	101,91
	23,80	99,13
	24,29	101,17
	24,26	101,06
	24,02	100,05
	23,80	99,15
	23,90	99,54
	23,66	98,57
	23,98	99,88
	24,38	101,57
	24,15	100,60
	23,78	99,05
	24,01	100,00
	24,31	101,26
	24,12	100,48
	24,49	102,01
	24,32	101,32
	24,03	100,10
	24,01	100,01
Broj mjerenja, *N*	**20**	**20**
Srednja vrijednost, $\bar{x}$	**24,11**	**100,4**
Standardno odstupanje, σ	**0,25**	**1,1**
Relativno standardno odstupanje, *RSD*(%)	**1,05**	**1,0**
Očekivana vrijednost, µg/cm^2	**24,0**	

4. 1. 3. Stabilnost uzorka i ponovljivost kontrolnog filtra

Tablica 12. Stabilnost uzorka i ponovljivost kontrolnog filtra

Kontrolni filtar		*m*(C) na filtru / µg cm^{-2}		*RSD* / %
		određeno	*nađeno**	
check filter **(TC)**	Vremenski period – 1 dan (***N*=10**)	68,95	68,95 ± 0,46	0,7
	Vremenski period – mjesec dana (***N*=21**)		68,58 ± 0,81	1,2
EC	Vremenski period – 1 dan (***N*=10**)	9,04	9,04 ± 0,43	4,8
	Vremenski period – mjesec dana (***N*=21**)		9,24 ± 0,61	6,6
OC	Vremenski period – 1 dan (***N*=10**)	59,91	59,91 ± 0,49	0,8
	Vremenski period – mjesec dana (***N*=21**)		59,34 ± 1,04	1,8

određeno – srednja vrijednost 10 uzoraka izmjerenih u 1 danu, *nađeno** - srednja vrijednost ± standardno odstupanje; EC – elementni ugljik, OC - organski ugljik, TC - ukupni ugljik *N* - broj uzoraka; *RSD* – relativno standardno odstupanje

4. 1. 4. Granica detekcije metode

Tablica 13. Granice detekcije EC i OC TOT - metodom

Filtarski medij	Filtar promjera 47 mm, volumen zraka od 55 m^3	
	EC	OC
N	15	15
***m*(C) na filtru / µg cm^{-2}**	0,002	0,07
***σ* / µg cm^{-2}**	0,003	0,05
***2σ* / µg cm^{-2}**	0,005	0,09
***G*$_D$ *(C)* / µg cm^{-2}**	0,010	0,17
***γG*$_D$ *(C)* / µg m^{-3}**	0,002	0,04

EC – elementni ugljik, *OC* - organski ugljik, *N* – broj uzoraka, *m*(C) na filtru – srednja vrijednost mase ugljika po cm^2 filtra, *σ* – standardna devijacija, G_D – granica detekcije TOT-metodom, γG_D – granica detekcije u zraku

4. 1. 5. Granica kvantifikacije metode

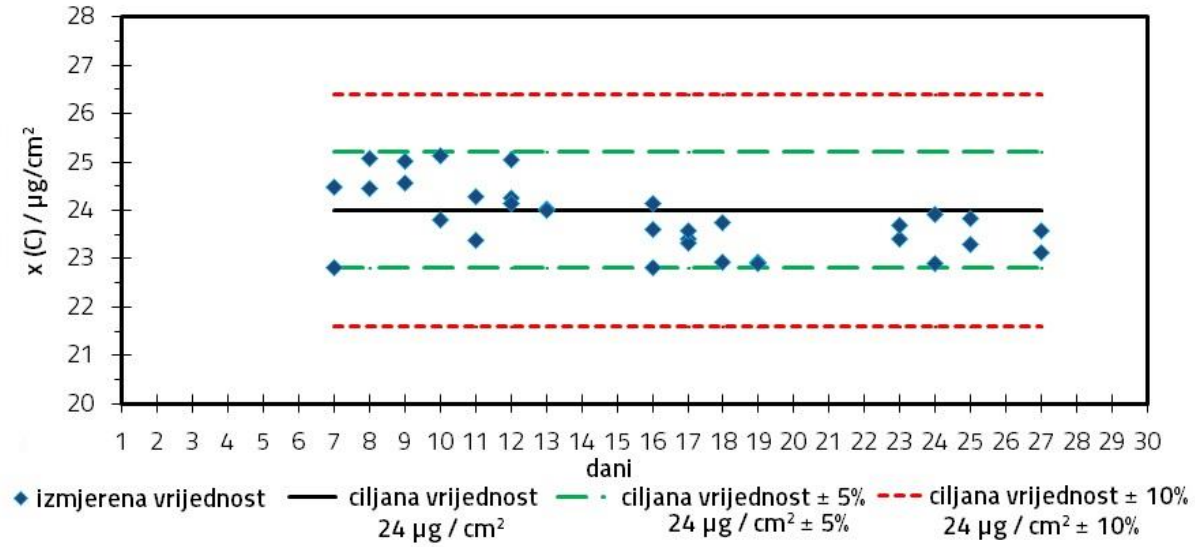
Tablica 14. Granice kvantifikacije EC i OC TOT - metodom

Filtarski medij	Filtar promjera 47 mm, volumen zraka od 55 m^3	
	EC	OC
N	15	15
***m*(C) na filtru / µg cm^{-2}**	0,002	0,07
σ / µg cm^{-2}	0,003	0,05
10σ / µg cm^{-2}	0,027	0,46
G_K *(C)* / µg cm^{-2}	0,03	0,53
γG_K *(C)* / µg m^{-3}	0,01	0,13

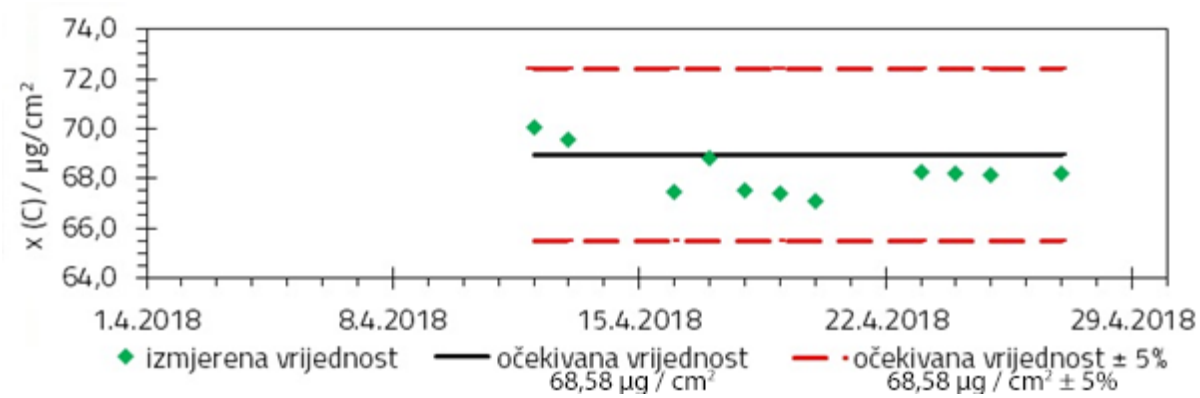
EC – elementni ugljik, OC - organski ugljik, *N* – broj uzoraka, *m*(C) na filtru – srednja vrijednost mase ugljika po cm^2 filtra, σ – standardna devijacija, G_K – granica kvantifikacije TOT metodom, µg cm^{-2}, γG_K – granica kvantifikacije u zraku, µg m^{-3}

4. 2. Osiguranje kvalitete rezultata ispitivanja – dnevne karte

Dnevne karte prikazane u ovom poglavlju napravljene su u travnju 2018., jer su tada provedene analize lebdećih čestica frakcije PM_1 sakupljane od 1. siječnja do 28. veljače 2018.



Slika 32. Prikaz dnevnih provjera ponovljivosti kontrolnog standarda



Slika 33. Dnevna karta kontrolnog filtra

4. 3. Ugljik u frakciji lebdećih čestica PM_1 sakupljenim u urbanom području na pozadinskoj mjernoj postaji (Zagreb-IMI)

4. 3. 1. Masene koncentracije lebdećih čestica frakcije PM_1 i ugljika u lebdećim česticama u zraku

Vrijednosti masenih koncentracija frakcije lebdećih čestica PM_1 i ugljika u tim česticama u zraku kao i udjela ugljika u lebdećim česticama sakupljenim u urbanom području na pozadinskoj mjernoj postaji u gradu Zagrebu (IMI) istražene su kontinuiranim mjerenjima tijekom dva mjeseca u 2018. godini. U tablici 15 i 16 prikazane su masene koncentracije lebdećih čestica PM_1 i EC, OC i TC u tim česticama u zraku, zatim maseni udjeli EC, OC i TC u česticama, kao i omjer masenih koncentracija OC/EC prema oba protokola.

Tablica 15. Masene koncentracije lebdećih čestica PM_1 i EC, OC i TC u česticama PM_1 u zraku, maseni udjeli EC, OC i TC u česticama PM_1 i omjer masenih koncentracija OC/EC (prema *Quartz* protokolu)

***Quartz* protokol**									
Mjesec	**Statistički parametri**	**Masena koncentracija [µg/m³]**				**Maseni udjeli [%]**			**Omjer masenih koncentracija**
		PM_1	**OC**	**EC**	**TC**	**OC**	**EC**	**TC**	**OC/EC**
Siječanj (*N*=31)	**Srednja vrijednost, x_{avg}**	17,3	7,3	1,1	8,5	44	7	51	6,8
	Standardna devijacija, σ_x	7,4	3,0	0,4	3,3	12	3	14	2,4
	Min., x_{min}	7,3	3,2	0,3	4,2	26	2	28	3,3
	Maks., x_{max}	34,7	13,6	2,0	15,6	85	14	95	13,1
	Medijan	15,2	6,4	1,1	8,0	43	8	49	6,7
Veljača (*N*=28)	**Srednja vrijednost, x_{avg}**	20,2	7,3	0,9	8,2	37	5	41	8,8
	Standardna devijacija, σ_x	8,3	2,9	0,4	3,2	6	2	8	2,5
	Min., x_{min}	7,6	3,6	0,4	4,0	29	2	32	4,1
	Maks., x_{max}	44,3	16,2	1,5	17,5	55	11	66	12,9
	Medijan	19,1	6,7	0,8	7,7	36	4	40	9,2
Ukupno (*N*=59)	**Srednja vrijednost, x_{avg}**	18,7	7,3	1,0	8,3	41	6	47	7,8
	Standardna devijacija, σ_x	7,9	2,9	0,4	3,2	10	3	12	2,6
	Min., x_{min}	7,3	3,2	0,3	4,0	26	2	28	3,3
	Maks., x_{max}	44,3	16,2	2,0	17,5	85	14	95	13,1
	Medijan	17,4	6,6	1,0	7,8	39	5	45	7,6

N - broj uzoraka, EC – elementni ugljik, OC - organski ugljik, TC - ukupni ugljik, x - srednja vrijednost, σ_x – standardna devijacija, x_{min} – najniža izmjerena vrijednost, x_{max} – najviša izmjerena vrijednost.

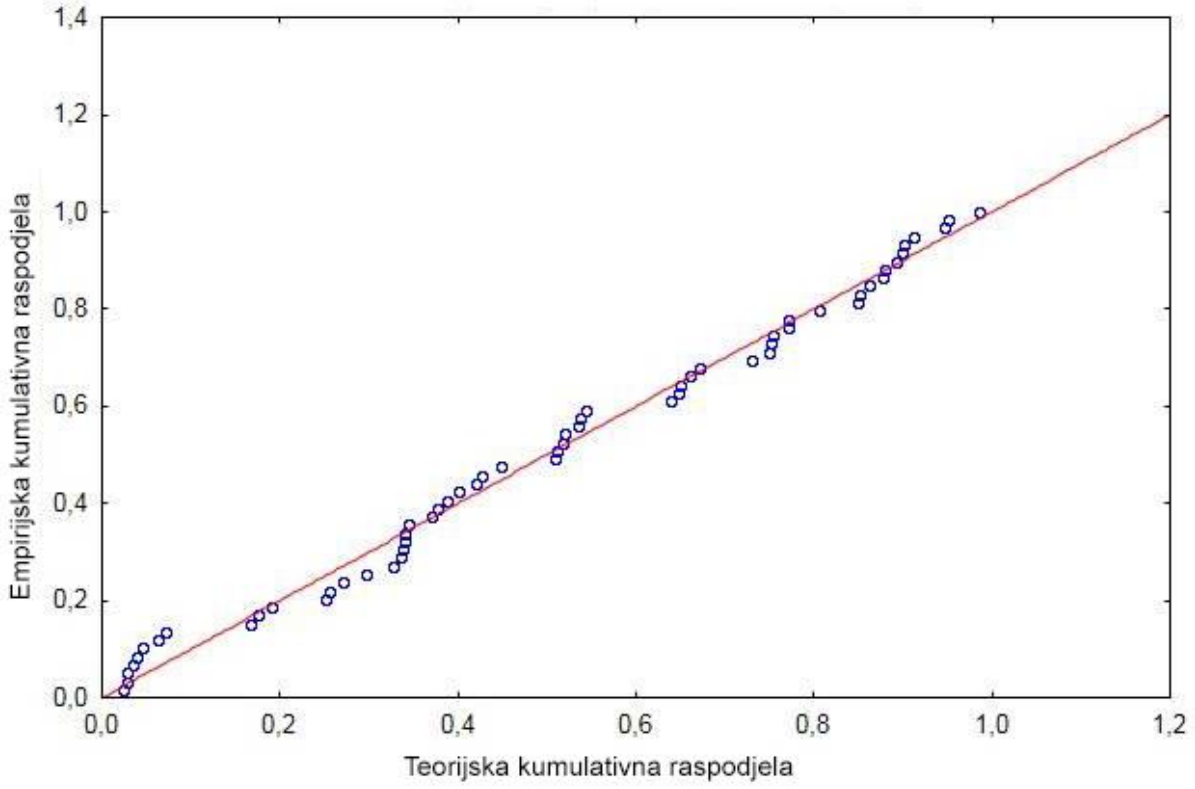
Tablica 16. Masene koncentracije lebdećih čestica PM_1 i EC, OC i TC u česticama PM_1 u zraku, maseni udjeli EC, OC i TC u česticama PM_1 i omjer masenih koncentracija OC/EC (prema *Eusaar 2* protokolu)

***Eusaar 2* protokol**									
Mjesec	**Statistički parametri**	**Masena koncentracija [µg/m³]**				**Maseni udjeli [%]**			**Omjer masenih koncentracija**
		PM_1	**OC**	**EC**	**TC**	**OC**	**EC**	**TC**	**OC/EC**
Siječanj (*N*=31)	**Srednja vrijednost, x_{avg}**	17,3	6,8	1,9	8,3	41	9	50	5,0
	Standardna devijacija, σ_x	7,4	2,7	0,8	3,4	12	4	14	2,1
	Min., x_{min}	7,3	3,1	0,4	3,9	22	2	24	2,5
	Maks., x_{max}	34,7	12,4	3,8	15,7	86	18	95	10,3
	Medijan	15,2	6,1	1,4	7,8	39	9	49	4,5
Veljača (*N*=28)	**Srednja vrijednost, x_{avg}**	20,2	6,9	1,0	7,9	34	5	40	7,5
	Standardna devijacija, σ_x	8,3	2,9	0,6	3,3	5	3	8	2,7
	Min., x_{min}	7,6	3,2	0,4	3,6	26	2	28	3,3
	Maks., x_{max}	44,3	15,9	2,1	17,6	52	12	63	13,6
	Medijan	19,1	6,4	0,8	7,5	34	4	39	7,6
Ukupno (*N*=59)	**Srednja vrijednost, x_{avg}**	18,7	6,8	1,3	8,1	38	8	45	6,2
	Standardna devijacija, σ_x	7,9	2,8	0,7	3,3	10	4	12	2,7
	Min., x_{min}	7,3	3,1	0,4	3,6	22	2	24	2,5
	Maks., x_{max}	44,3	15,9	3,8	17,6	86	18	95	13,6
	Medijan	17,4	6,1	1,1	7,7	37	7	45	5,8

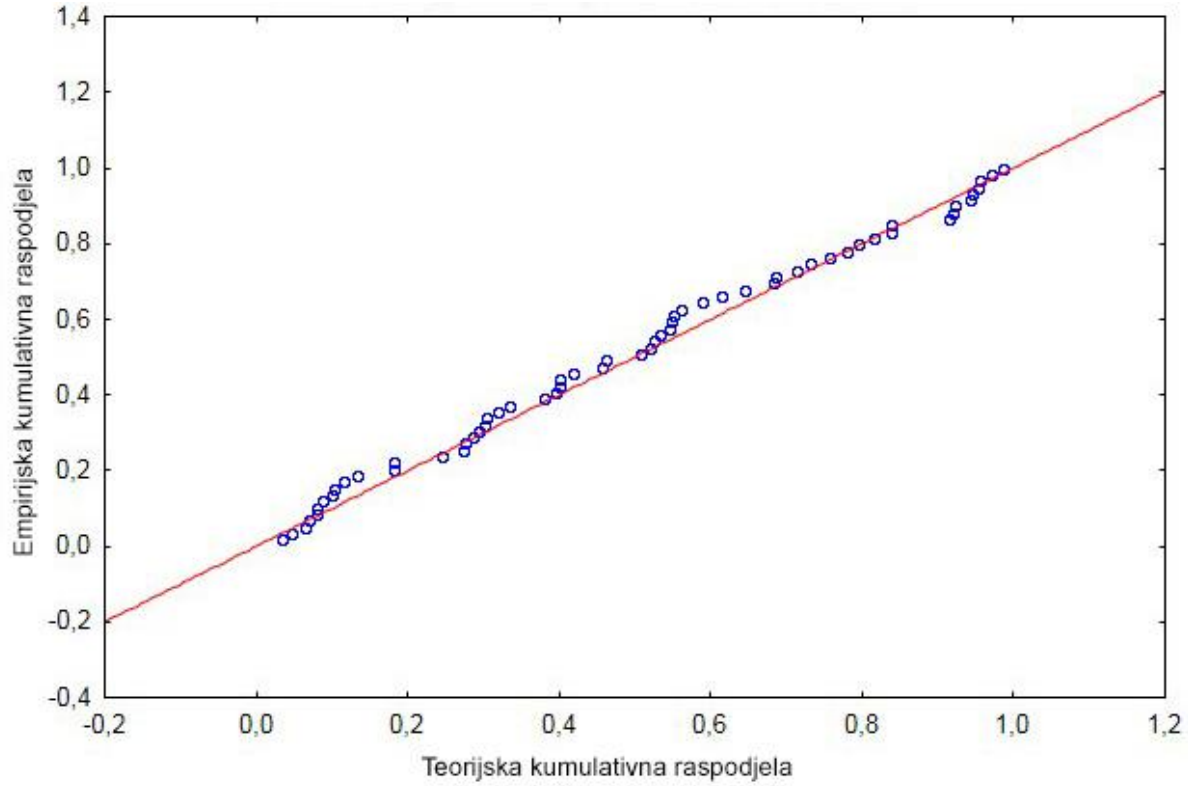
N - broj uzoraka, EC – elementni ugljik, OC - organski ugljik, TC - ukupni ugljik, x - srednja vrijednost, σ_x – standardna devijacija, x_{min} – najniža izmjerena vrijednost, x_{max} – najviša izmjerena vrijednost

4. 3. 2. Usporedba empirijske raspodjele masenih koncentracija lebdećih čestica i ugljika u tim česticama u zraku s teorijski pretpostavljenom raspodjelom

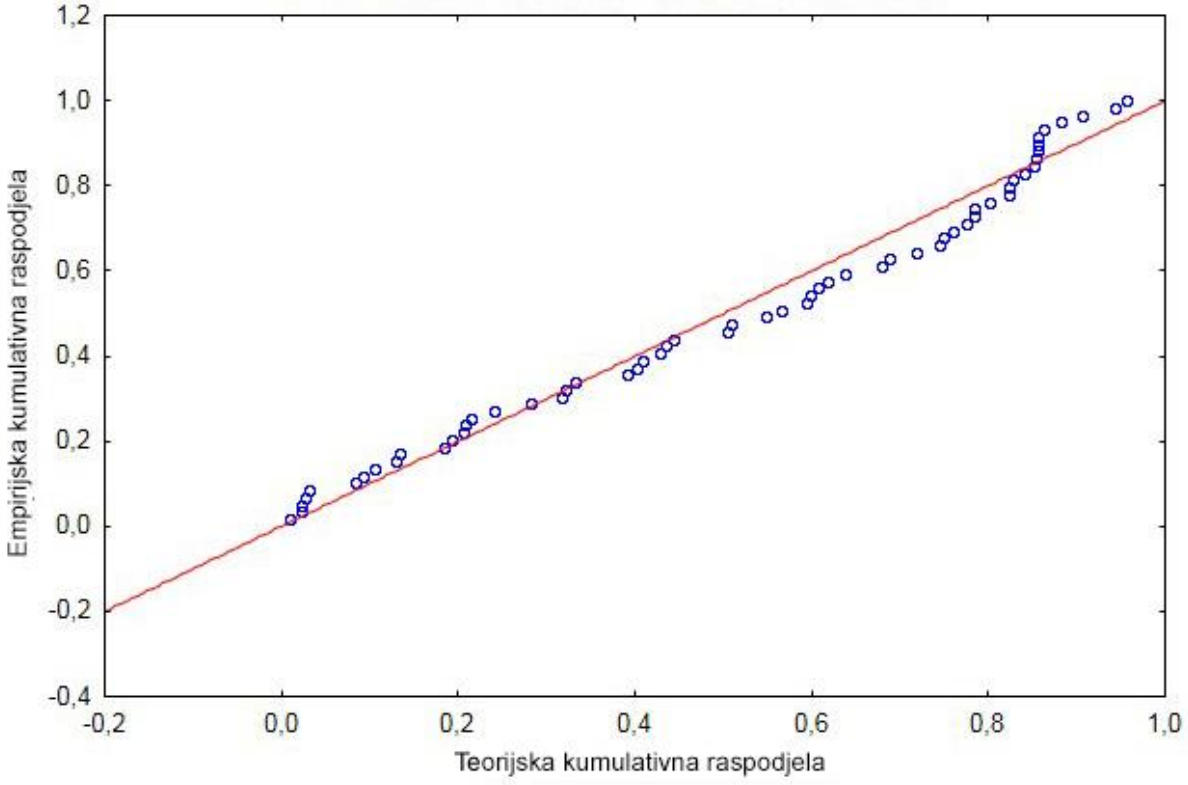
Iz literature je poznato da ako se onečišćenja lebdećih čestica u zraku mjere kroz duži vremenski period, onda se njihove masene koncentracije uglavnom raspodjeljuju prema log-normalnoj raspodjeli. U sklopu ovog rada, pretpostavljeno je da masene koncentracije PM_1, TC, EC i OC izmjerene u lebdećim česticama u zraku u mjernoj postaji također slijede log-normalnu raspodjelu. Navedena pretpostavka ispitana je pomoću grafičkog prikaza empirijske nasuprot teorijskoj raspodjeli za oba protokola; *Quartz* i *Eusaar 2*.



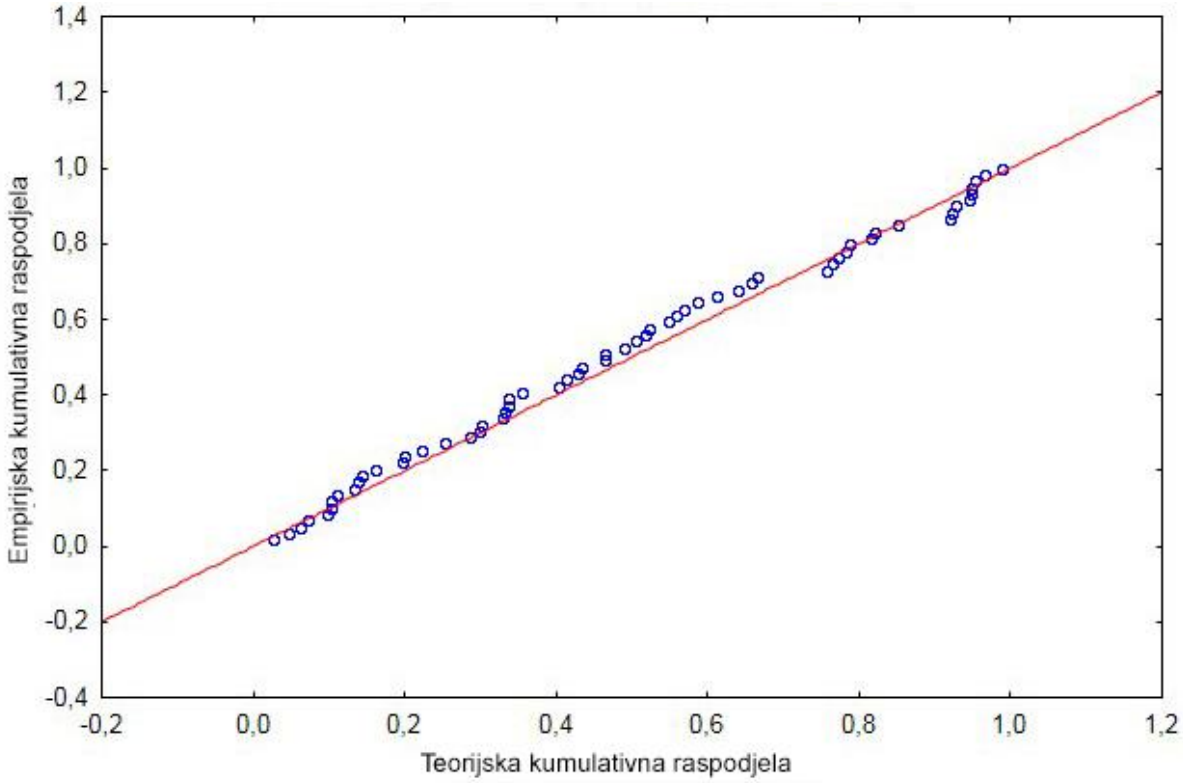
Slika 34. PM_1



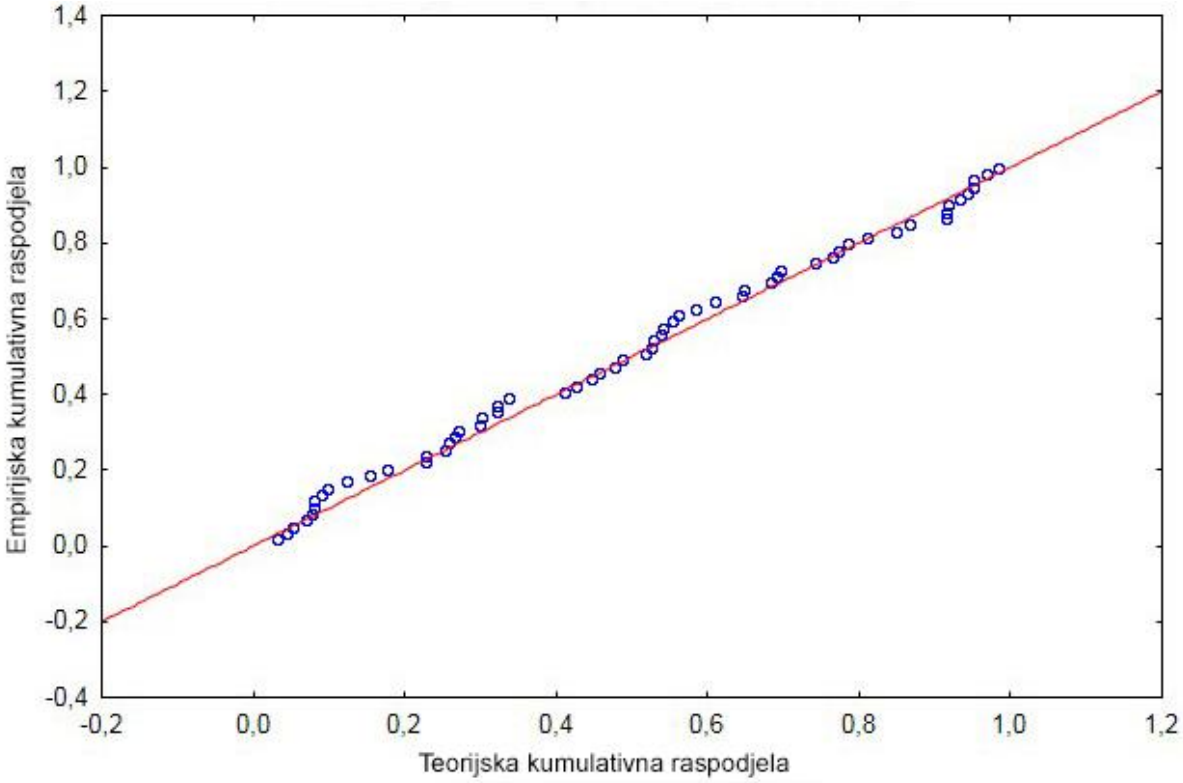
Slika 35. TC: *Quartz* protokol



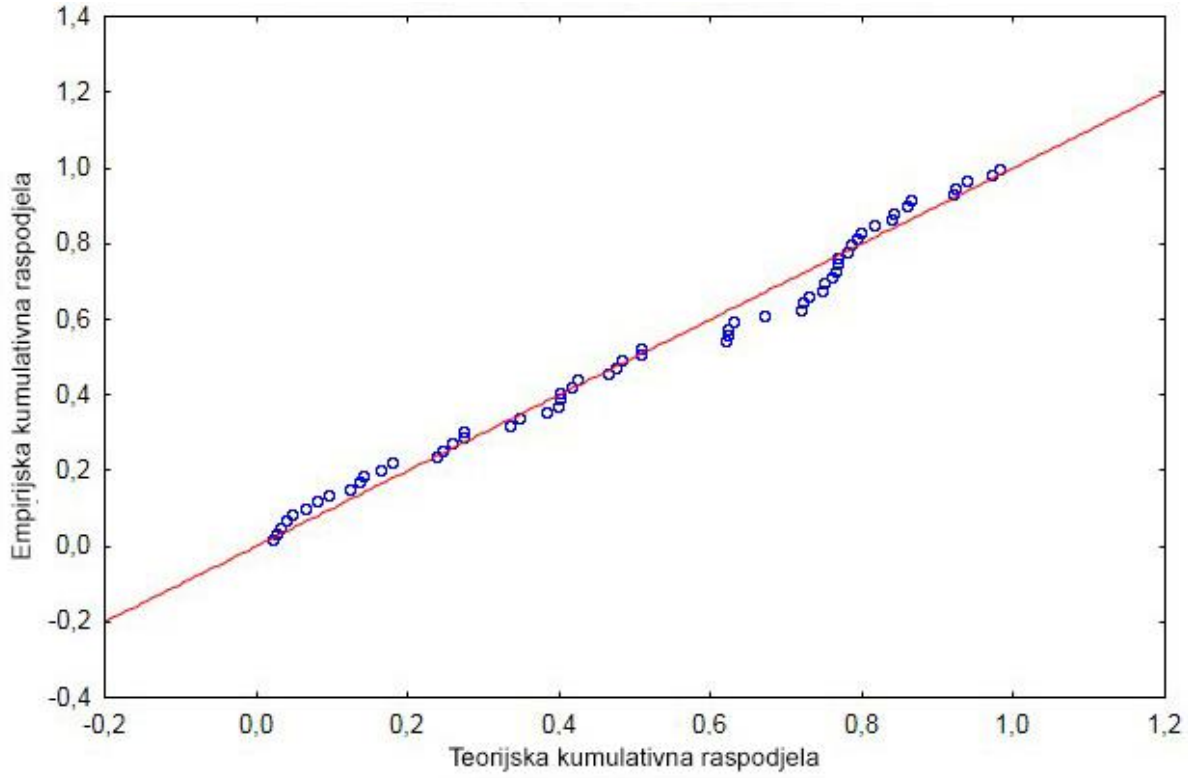
Slika 36. EC: *Quartz* protokol



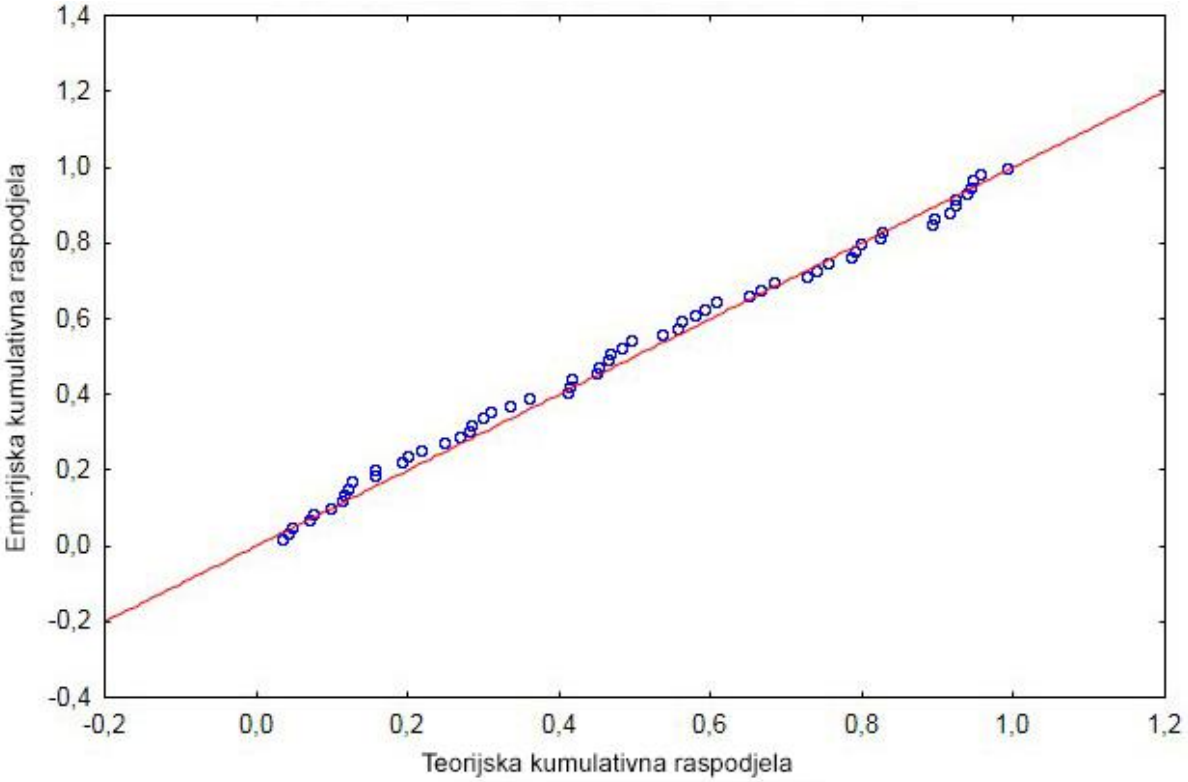
Slika 37. OC: *Quartz* protokol



Slika 38. TC: *Eusaar 2* protokol



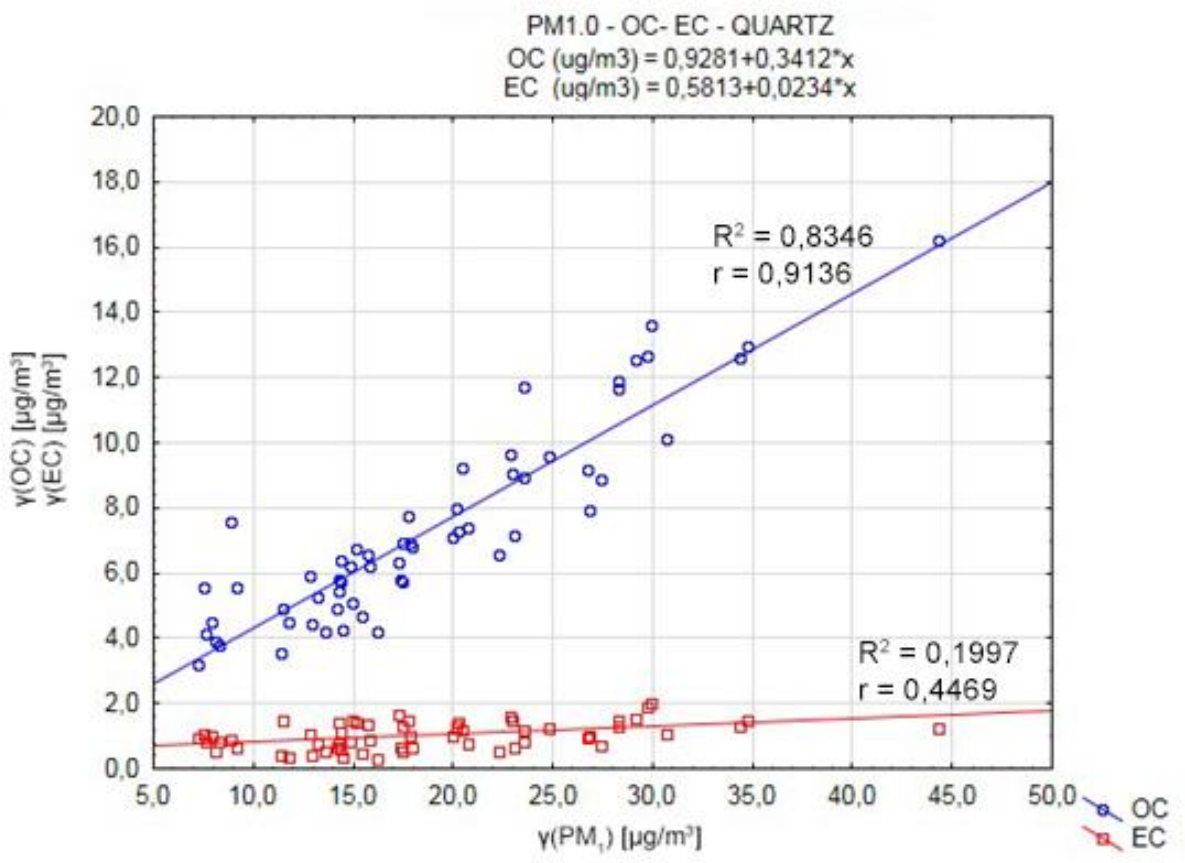
Slika 39. EC: *Eusaar 2* protokol



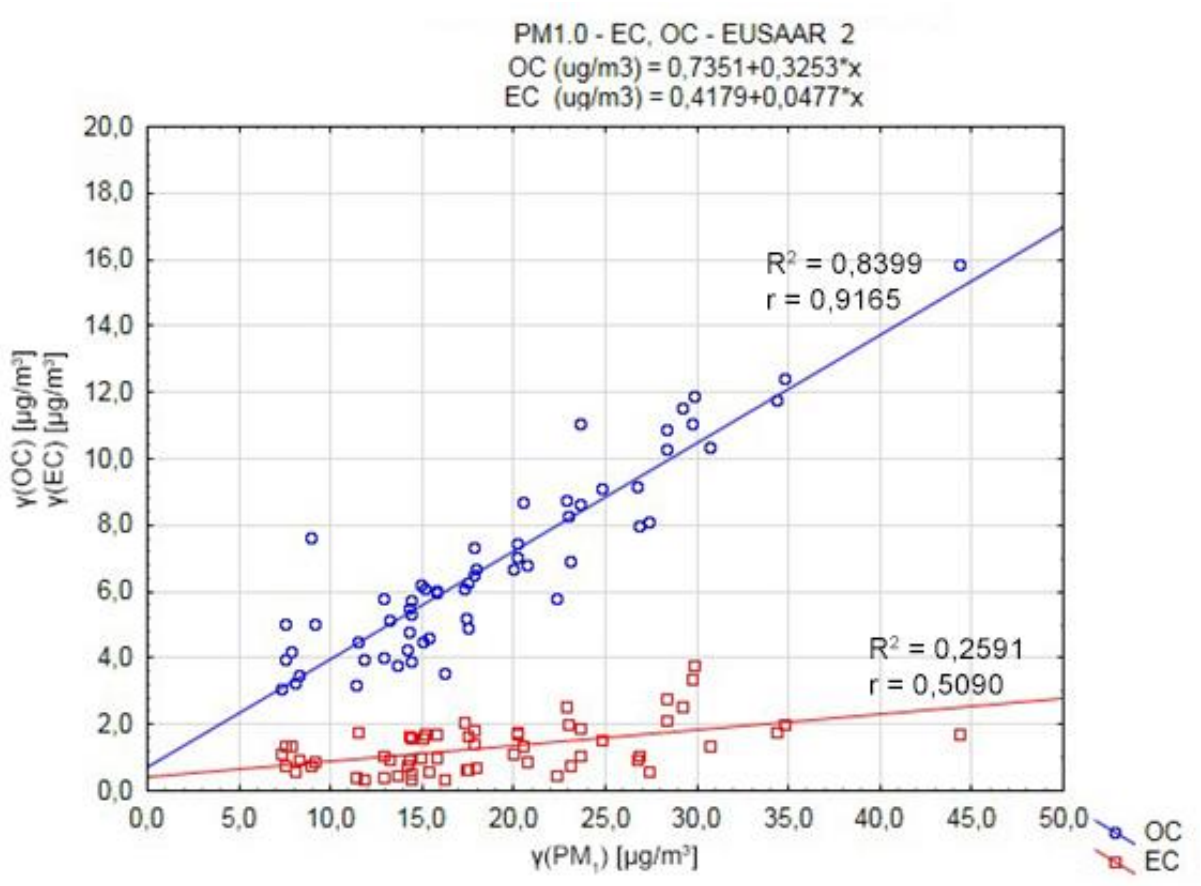
Slika 40. OC: *Eusaar 2* protokol

4. 3. 3. Odnos masenih koncentracija PM_1 i ugljika u tim česticama u zraku

Na slikama 41 i 42 prikazan je odnos između masenih koncentracija organskog, odnosno elementnog ugljika u lebdećim česticama frakcije PM_1 i masenih koncentracija lebdećih česticama frakcije PM_1 za dva korištena protokola, *Quartz* i *Eusaar 2*.



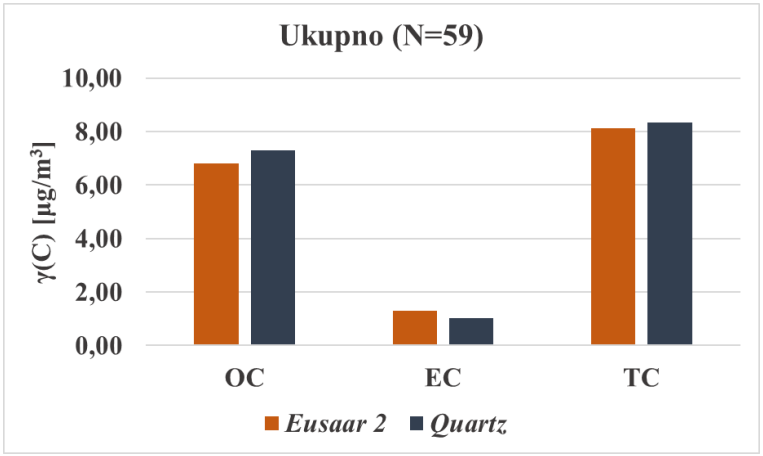
Slika 41. Korelacija između masenih koncentracija OC odnosno EC i PM_1 za protokol *Quartz*



Slika 42. Korelacija između masenih koncentracija OC odnosno EC i PM_1 za protokol *Eusaar 2*

4. 3. 4. Usporedba raspodjele masenih koncentracija ugljika u PM_1 za oba protokola

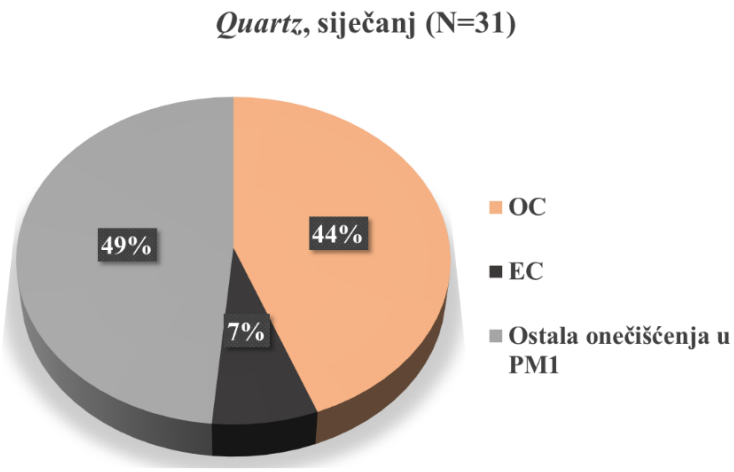
Na slici 43. dana je usporedba srednjih masenih koncentracija OC, EC i TC izmjerenih za oba mjeseca prema protokolima *Eusaar 2* i *Quartz.*



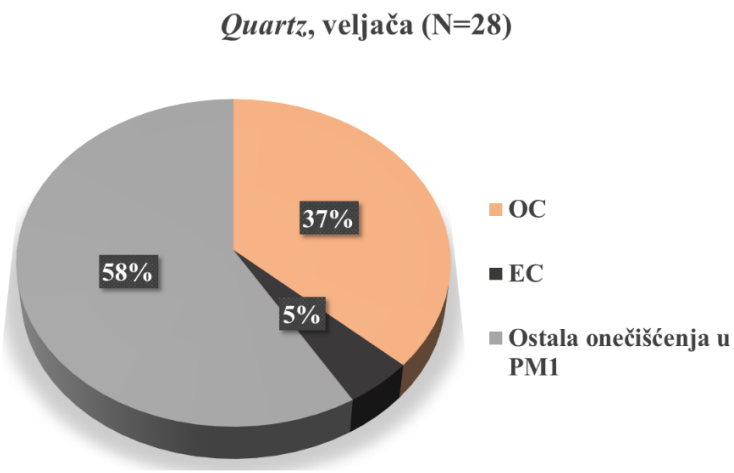
Slika 43. Usporedba srednjih ukupnih masenih koncentracija OC, EC i TC prema protokolima *Eusaar 2* i *Quartz*

4. 3. 5. Usporedba srednjih vrijednosti masenih udjela ugljika u frakciji PM_1 dobivenih prema oba protokola

a)

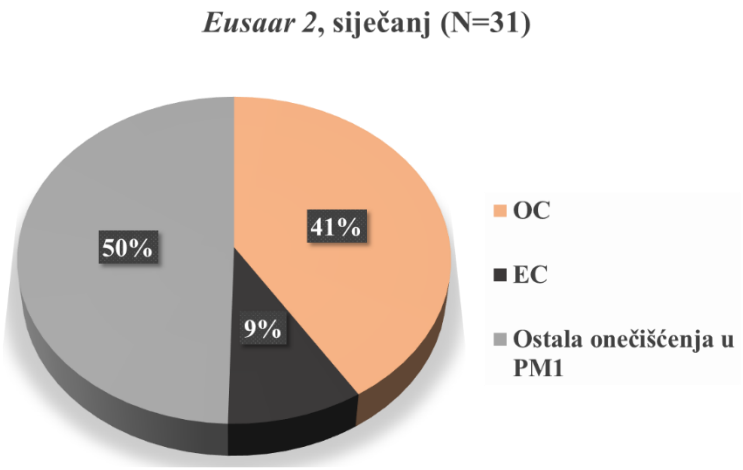


b)

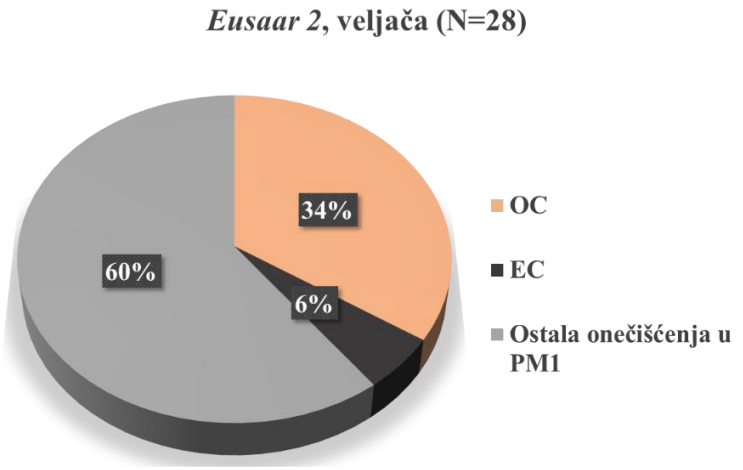


Slika 44. Srednje vrijednosti masenih udjela ugljika u frakciji lebdećih čestica PM_1 dobiveni *Quartz* protokolom, tijekom: a) siječnja i b) veljače 2018. godine

a)



b)



Slika 45.Srednje vrijednosti masenih udjela ugljika u frakciji lebdećih čestica PM_1 dobiveni *Eusaar 2* protokolom, tijekom: a) siječnja i b) veljače 2018. godine

4. 4. Usporedba s literaturnim podacima

Literaturnim pretraživanjem nije pronađeno mnogo članaka vezanih uz tematiku analize uzoraka frakcije PM_1. U tablici 17 prikazana je prostorna usporedba masenih koncentracija PM_1 frakcije, OC i EC prema nekoliko pronađenih literaturnih podataka za različita područja svijeta u zimskom vremenskom periodu uzorkovanja te vremenska usporedba masenih koncentracija dobivenih analizom prema *Quartzu* i sakupljanjem PM_1 frakcije lebdećih čestica na istoj mjernoj postaji, odnosno urbanoj pozadinskoj postaji IMI u zimi 2009. i 2018. godine.

Tablica 17. Usporedba ukupnih prosječnih masenih koncentracija PM_1 i ugljika u frakciji PM_1

Mjesto uzorkovanja	PM_1	OC	EC	OC/EC	Literatura
IMI, 2018., N=59	18,7	7,3	1,02	7,8	ovo istraživanje
IMI, 2009. N=63	27,3	5,48	1,09	5,35	[27]
Brno, Češka, 2010.	33,4	9,97	2,42	4,11	[69]
Šlapanice, Češka, 2010.	35,1	8,74	2,16	4,05	
Brno, Češka, 2009.	19,9	4,73	1,53	3,09	
Šlapanice, Češka, 2009.	19,2	6	1,13	5,31	
Hong Kong, Kina, 2005.	52,9	12,2	15,3	0,80	[70]

5. RASPRAVA

Posljedice onečišćenja zraka predstavljaju sve veći ekološki problem današnjice uslijed sve učestalijih neželjenih emisija onečišćujućih tvari u koje se ubrajaju i lebdeće čestice. Sve više provedenih istraživanja dokazuje štetno djelovanje lebdećih čestica na okoliš i ljudsko zdravlje. Naime, lebdeće čestice u atmosferi se pojavljuju u različitim oblicima, sastavima i koncentracijama te imaju sposobnost apsorbiranja ili adsorbiranja toksičnih organskih molekula i metalnih iona, od kojih su mnogi već pri vrlo malim koncentracijama potencijalni inicijatori i promotori mnogih bolesti, pa tako i raka. Upravo zbog njihovog složenog i primjenljivog kemijskog sastava lebdeće čestice predstavljaju svojevrstan izazov u analizi i utvrđivanju izvora emisije. Naime, zbog sposobnosti njihovog dispergiranja daleko od prvotnog izvora emisija i podložnost fotokemijskim reakcijama u atmosferi rezultiraju primjenom njihovih svojstava, a time i intezitet štetnoga djelovanja na okoliš i ljudsko zdravlje. Osim kemijskog sastava, značajan parametar štetnosti za ljudsko zdravlje je i veličina lebdećih čestica. Najopasnijima se smatraju fine lebdeće čestice frakcije PM_1 koje mogu prodrijeti duboko u donji respiratorni trakt gdje ne postoje prirodni mehanizmi uklanjanja čestica iz organizma. Upravo je u ovom radu provedena analiza ugljika na navedenoj frakciji lebdećih čestica, koja je još uvijek nedovoljno istražena, za razliku od frakcija PM_{10} i $PM_{2,5}$, a u prilog tome govori mali broj objavljenih radova na tu temu, kako u svijetu, tako i u Hrvatskoj. Cilj ovog rada je, osim znanstvenog doprinosa i uvođenje novog protokola *Eusaar 2* te usporedba rezultata analize ugljika u lebdećim česticama s onima dobivenim protokolom *Quartz* koji se do sada koristio kao referentni protokol u Hrvatskoj.

Prije svega, bilo je potrebno provesti validaciju metode za određivanje masenih koncentracija elementnog i organskog ugljika u lebdećim česticama u zraku termičko-optičkom transmisijom prema novo uvedenom temperaturnom protokolu *Eusaar 2*. Rezultati dobiveni validacijom metode (tablica 18) pokazuju da je metoda prihvatljiva za određivanje EC i OC u PM_1 frakciji lebdećih čestica u zraku.

Tablica 18. Zadovoljenost kriterija prihvatljivosti

Parametar	Kriterij prihvatljivosti	Izmjerene vrijednosti	
Linearnost	$r \geq 0,999$	$r = 0,9998$	
Ponovljivost mjerenja standarda povrat	$RSD \leq 10\%$	$RSD = 1,0\ \%$	
Povrat mjerenja standarda	informacija	$100,4\ \% \pm 1,1\ \%$	
Ponovljivost mjerenja kontrolnog filtera	$RSD \leq 5\%$	$RSD = 0,7\ \%$	
Stabilnost uzoraka	OC i TC: $RSD \leq 10\%$ EC: $RSD \leq 15\%$	$RSD_{OC} = 1,8\ \%$ $RSD_{TC} = 1,2\ \%$ $RSD_{EC} = 6,6\ \%$	
Granica detekcije metode	informacija	EC = 0,01 $\mu g/cm^2$	OC = 0,17 $\mu g/cm^2$
		EC = 0,002 $\mu g/m^3$	OC = 0,04 $\mu g/m^3$
Granica kvantifikacije metode	informacija	EC = 0,03 $\mu g/cm^2$	OC = 0,53 $\mu g/cm^2$
		EC = 0,01 $\mu g/m^3$	OC = 0,13 $\mu g/m^3$

Iz dane tablice vidljivo je kako su granice detekcije i kvantifikacije metode za OC više od one za EC. Razlog tomu je prisutnost OC u filtru u tragovima te su se detektirale vrlo niske koncentracije, iako su prethodno slijepe probe prošle postupak žarenja da bi se smanjio udio OC. S druge strane, EC ne bi trebao biti prisutan u filtru, jer potječe isključivo iz primarnih izvora.

Nadalje, jedni od postupaka koji se provode u svrhu kontrole provedbe ispitivanja i osiguranja kvalitete rezultata su dnevne karte. Na slikama 32 i 33 vidljivo je da su izmjerene vrijednosti unutar zadanih granica u dnevnim kartama kontrolnog standarda i filtra te se može zaključiti da su promjene izmjerenih koncentracija prihvatljive i da je uređaj bio ispravan za rad.

Analiza ugljika (OC, EC i TC) u uzorcima lebdećih čestica frakcije PM_1 sakupljenim u urbanom području na pozadinskoj mjernoj postaji u gradu Zagrebu (IMI) tijekom siječnja i veljače u 2018. godini provedena je metodom termičko-optičke transmisije. Vrijednosti masenih koncentracija frakcije lebdećih čestica PM_1 i ugljika u tim česticama u zraku i udjela

ugljika u lebdećim česticama dobivenih analizom prema oba protokola dane su u tablicama 15 i 16. Rezultati masenih koncentracija lebdećih čestica frakcije PM_1, određenih gravimetrijski (kao što je opisano u poglavlju 3.2.3. eksperimentalnog dijela rada), prikazani su u spomenutim tablicama radi lakše usporedbe s ostalim rezultatima. Ukupne masene koncentracije lebdećih čestica prikupljane za oba mjeseca kreću se od minimalne vrijednosti 7,3 izmjerene u siječnju do maksimalne 44,3 $\mu g/m^3$ izmjerene u veljači. Nadalje, uspoređujući srednje mjesečne vrijednosti frakcije PM_1, tijekom dvomjesečnog razdoblja na mjernoj postaji IMI, vidljivo je da su bile više tijekom veljače (20,2), nego tijekom siječnja (17,3) 2018. godine. Naime, poskupljenje prirodnog plina dovelo je do većeg udjela krutih goriva u grijanju domaćinstava, što se posebno odrazilo na hladniju veljaču (tablica 19) u godini i najvjerojatnije dovelo do povećanih emisija lebdećih čestica. Tablicom 19 prikazane su vrijednosti maksimalnih i minimalnih temperatura te srednja vrijednost temperatura u siječnju i veljači, kao i količina oborina. Vidljivo je da je veljača bila znatno hladnija od siječnja uz prisustvo veće količina oborina.

Tablica 19. Temperature i količine oborina u siječnju i veljači

Mjesec	T_{max} [°C]	T_{min} [°C]	$T_{sr.}$ [°C]	Količina oborina [l/m^2]
Siječanj	17,6	1,0	5,2	5,0
Veljača	13,6	-6,0	0,2	6,1

Također, na tablicama 15 i 16 može se uočiti da je najviša dnevna vrijednost masene koncentracije OC zabilježena tijekom veljače za oba protokola, dok je najniža vrijednost zabilježena u siječnju. Najviša dnevna vrijednost EC utvrđena je za siječanj prema oba protokola.

Općenito je iz obje tablice vidljivo da su srednje koncentracije OC-a više od srednjih koncentracija EC-a. Dok EC potječe samo iz primarnih izvora (koji su bolje kontrolirani i stoga manje pridonose onečišćenju), OC potječe kako iz primarnih, tako i iz sekundarnih izvora koji se ne mogu kontrolirati do te razine, jer u atmosferi nastaju slučajno. Da bi se to svelo na najmanju moguću razinu, potrebno je regulirati izvore plinova prekursora.

Kako bi se razlike u tim koncentracijama vizualno bolje uočile, na slici 43 uspoređene su srednje ukupne masene koncentracije OC, EC i TC prema primijenjenim protokolima *Eusaar 2* i *Quartz*. Na navedenoj slici može se uočiti da postoje male razlike u srednjim

koncentracijama TC prema oba protokola, međutim razlike se mogu zanemariti s obzirom da nisu statistički značajne.

Sukladno tome, literaturnim pretraživanjem nađeno je da se iz omjera OC/EC može zaključiti potječe li OC samo iz primarnog ili i iz sekundarnog onečišćenja. Naime, omjer OC/EC manji od 2 upućuje na to da sav OC potječe isključivo iz primarnih izvora, odnosno iz istog izvora kao i EC. S druge strane, ukoliko je omjer veći od 3, zaključuje se da dio OC-a potječe i iz sekundarnih izvora [27]. Iz tablica 15 i 16 vidljivo je da su sve srednje vrijednosti omjera izračunatih za oba mjeseca veće od 3, što upućuje na to da dio OC-a svakako potječe od sekundarnog onečišćenja.

Izmjerene srednje vrijednosti EC su prema protokolu *Quartz* vidljivo niže od vrijednosti izmjerenih prema protokolu *Eusaar 2*, što se može najbolje uočiti na slici 43. Sukladno tomu, usporedbom omjera OC/EC danih u tablicama 15 i 16, uočeno je da su dobivene manje vrijednosti prema protokolu *Eusaar 2* u odnosu na protokol *Quartz*. Razlog tome su različiti temperaturni programi prema kojima se provode analize, odnosno činjenica da se u protokolu *Eusaar 2* inertna faza provodi pri puno nižim temperaturama i pri dužim koracima od onih u *Quartz* protokolu, što favorizira desorpciju OC u odnosu na njegovu pirolizu te se time općenito više ugljika pripisuje EC-u. Sukladno tome, *Quartzom* će biti izmjerene više vrijednosti za OC, u odnosu na *Eusaar 2*.

Nadalje, srednja vrijednost i medijan dani u tablicama 15 i 16, u pravilu imaju vrlo bliske vrijednosti, što upućuje da nema većih ekstrema u raspodijeli masenih koncentracija, kako PM_1 tako i ugljika u PM_1.

Koncentracije lebdećih čestica mjerene kroz duži vremenski period u teoriji bi se trebale raspodijeliti prema log-normalnoj raspodjeli. U okviru ovog rada, na slikama 34 do 40 potvrđeno je da masene koncentracije PM_1, TC, EC i OC-a izmjerene u lebdećim česticama u zraku u mjernoj postaji prema oba protokola zaista slijede log-normalnu raspodjelu.

U ovom radu prikazan je i odnos između masenih koncentracija organskog, odnosno elementnog ugljika u lebdećim česticama frakcije PM_1 i masenih koncentracija lebdećih čestica frakcije PM_1 za dva korištena protokola, *Quartz* i *Eusaar 2*. Na slikama 41 i 42 uočava se trend rasta masenih koncentracija OC i EC s porastom masene koncentracije PM_1 u zraku za oba protokola, iako odnos nije strogo linearan već je prisutno značajno rasipanje. Uočljivo je da su korelacije između masenih koncentracija OC i PM_1 bolje nego korelacije između masenih koncentracija EC i PM_1, što se najbolje uočava prilikom primjene protokola *Eusaar 2* budući

da su vrijednosti R^2 bliže 1. Nadalje, zanimljivo je uočiti da se masene koncentracije OC-a značajnije mijenjaju nego masene koncentracije EC-a s porastom masene koncentracije PM_1, odnosno pravac ovisnosti OC-PM_1 strmijeg je nagiba nego pravac ovisnosti EC-PM_1. Razlog tome je što OC može potjecati i iz primarnog i iz sekundarnog onečišćenja, stoga će ga biti više i u većem rasponu koncentracija ukoliko je u zraku prisutna veća koncentracija lebdećih čestica.

Na slikama 44 i 45 dane su usporedbe srednjih vrijednosti masenih udjela ugljika u frakciji PM_1 dobivenih prema oba protokola, kroz dva mjeseca u godini. Manji udio OC i EC utvrđen je u veljači u odnosu na siječanj 2018. prema oba protokola. Razlog tome su niže temperature i više oborina u veljači (tablica 19). Naime, obilnije zasoljavanje cesta u veljači uvjetovalo je više resuspendiranih čestica i veći udio ostalih onečišćujućih tvari u lebdećim česticama. Također je vidljivo da je veći udio OC-a izmjeren *Quartzom,* dok je veći udio EC-a izmjeren *Eusaarom 2,* za oba mjeseca zbog razlika u temperaturnim programima.

Vremenskom usporedbom masenih koncentracija dobivenih analizom prema *Quartzu* zaključuje se da se koncentracije EC-a vrlo malo razlikuju, dok su veće razlike vidljive između koncentracija PM_1, OC i omjera OC/EC. Naime, u 2018. godini zabilježeno je smanjenje masene koncentracije PM_1 i povećanje masene koncentracije OC te omjera OC/EC u odnosu na 2009. godinu.

Prostornom usporedbom vidljivo je da su rezultati dobiveni u ovom radu najsličniji rezultatima dobivenim uzorkovanjem na ruralnoj postaji u manjem gradu Šlapanicama te na urbanoj postaji u Brnu, a najviše se razlikuju s onima iz Hong Konga čije su koncentracije izuzetno visoke s obzirom da se radi o urbanoj mjernoj postaji jako opterećenoj prometom. Vidljivo je da su koncentracije EC svugdje podjednake, uz Hong Kong kao izuzetak. Slično vrijedi i za koncentracije OC uz manje odstupanje rezultata dobivenih iz Hong Konga.

Uspoređivanjem vrijednosti omjera OC/EC iz mjernih postaja u europskim gradovima zaključuje se kako dio OC-a potječe i iz stacionarnih izvora jer su omjeri veći od 3. Dotično ne vrijedi i za Hong Kong čiji je omjer značajno manji od 2, što upućuje da OC potječe iz istih izvora kao i EC, odnosno iz primarnih izvora.

Prema tome, može se zaključiti da su rezultati dobiveni analizom u ovom radu usporedivi s rezultatima iz ostalih dijelova Europe.

6. ZAKLJUČAK

Na temelju teorijskog razmatranja i dobivenih rezultata prikazanih u ovom radu, moguće je zaključiti sljedeće:

- Uspješno je validirana metoda za određivanje masenih koncentracija elementnog (EC) i organskog ugljika (OC) u lebdećim česticama u zraku termičko-optičkom transmisijom prema novo uvedenom temperaturnom protokolu *Eusaar 2*.
- Usporedbom rezultata analize ugljika TOT -metodom u lebdećim česticama frakcije PM_1 prema protokolu *Eusaar 2* s onima dobivenim protokolom *Quartz*, može se zaključiti da postoje statistički značajne razlike u koncentracijama OC i EC.
- Razlike u srednjim masenim koncentracijama TC-a dobivenim primjenom navedenih protokola nisu statistički značajne, što je u skladu s ostalim literaturnim istraživanjima.
- Prednost protokola *Eusaar 2* je u tome što su izmjerene srednje vrijednosti EC-a, prema protokolu *Eusaar 2* statistički značajno više od vrijednosti izmjerenih prema protokolu *Quartz*, upravo zbog razlika u temperaturnim programima prema kojima se provode analize. Sukladno tome, *Quartzom* će biti izmjerene više vrijednosti za OC, a njegova prednost je u tome što analize kraće traju te se dnevno može analizirati više uzoraka.
- Uočene su značajno više koncentracije OC u odnosu na EC za oba mjeseca, a kako su sve srednje vrijednosti omjera izračunatih za oba mjeseca veće od 3, zaključuje se da dio OC-a svakako potječe od sekundarnog onečišćenja.
- Iz uspoređenih srednjih mjesečnih vrijednosti frakcije PM_1 tijekom dvomjesečnog razdoblja na mjernoj postaji IMI, zaključuje se da su bile statistički značajno više tijekom veljače u odnosu na siječanj 2018. godine.

7. POPIS KRATICA I SIMBOLA

Kratice:

BC	čađa (crni ugljik)
CAA	analizator ugljika
DDT	diklor-difenil-trikloretan
EC	elementni ugljik
GVE	granične vrijednosti emisija
IMI	Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada
LAC	ugljik koji apsorbira svjetlost
OC	organski ugljik
PAH, PAU	policiklički aromatski ugljikovodici
PBDE	polibromirani difenil-eteri
PCB	poliklorirani bifenili
PCDD	poliklorirani dibenzo-p-dioksini
PCDF	poliklorirani dibenzofurani
PM	lebdeće čestice
PM_1	lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 1 μm
PM_{10}	lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm
$PM_{2,5}$	lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 μm
POA	primarni organski aerosol
POP	postojana organska onečišćivala
RSD	relativna standardna devijacija
SOA	sekundarni organski aerosol
TC	ukupni ugljik
TOT	termičko-optička transmisija
TSO	temeljna standardna otopina
VOC	hlapljivi organski spojevi

Simboli:

a	površina mrlje na filtru s uzorkom [cm^2]
B	izmjerena vrijednost C na alikvotu filtra umanjena za izmjerenu koncentraciju terenske slijepe probe [$\mu g/cm^2$]
c_1	koncentracija C u zraku [$\mu g/m^3$]

d	promjer mrlje na filtru za uzorkovanje [cm]
D_m	Martinov promjer [μm]
D_f	Ferretov promjer [μm]
D_p	aerodinamički promjer [μm]
G_D	granica detekcije [μg/cm^2]
G_K	granica kvantifikacije [μg/cm^2]
m(C)	masa ugljika [μg]
N	broj mjerenja
$\bar{x}$, x_{avg}	srednja vrijednost
x_{min}	najmanja vrijednost
x_{max}	najveća vrijednost
r	koeficijent korelacije
R^2	koeficijent višestruke determinacije
V	volumen zraka prosisanog kroz filtar [m^3]
α	korekcijski faktor
ρ	električna otpornost [MΩcm]
σ	standardna devijacija

8. LITERATURA

[1] D. Ašperger, S. Babić, T. Bolanča, R. M. Darbra, S. Ferina, A. Ginebreda, A. J. M. Horvat, M. K. Macan, G. Klobučar, J. Macan, D. M. Pavlović, M. Petrović, R. S. Klobučar, A. Štambuk, V. Tomašić, Š. Ukić, Analitika okoliša, Hinus, Zagreb, 2013., str. 97.

[2] U. Pöschl, Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health effects, Angew. Chem. Int., **44** (2005) 7520 – 7540.

[3] R. M. Harrison, Key pollutants—airborne particles, Sci. Total Environ., (3–8) (2004) 334–335.

[4] M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, Environ. Pollut.,**151** (2008) 362-367.

[5] K. Donaldson, N. Mills, W. MacNee, S. Robinson, D. Newby, Role of inflammation in cardiopulmonary health effects of PM, Toxicol. Appl. Pharmacol., **207** (2005) 483 – 488.

[6] http://apps.sepa.org.uk/spripa/pages/substanceinformation.aspx?pid=125 (pristup 10. srpnja 2018.)

[7] http://www.pmetro.it/eng/effects-of-particulate-matter-on-the-environment_7.html (pristup 10. srpnja 2018.)

[8] https://www.epa.gov/acidrain/effects-acid-rain#materials (pristup 10.srpnja 2018.)

[9] https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-05/documents/biomonitoring-pbdes.pdf (pristup 27. kolovoza 2018.)

[10] J. Schauer, Evaluation of elemental carbon as a marker for diesel particulate matter, Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, **13** (2003) 443–453.

[11] L.W. A.Chen, J. C. Chow, J. G. Watson, H. Moosmuller, W. P. Arnott, Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis, Aerosol Sci., **35** (2004) 765-780.

[12] http://www.ecn.nl/docs/library/report/2008/e08060.pdf (pristup 20. kolovoza 2018)

[13] K. Šega, Lebdeće čestice (Aerosoli), Gospodarstvo i okoliš, **66** (2004) 11-16.

[14] K. Šega, Lebdeće čestice u okolišu, III radionica Sekcije za primijenjenu i industrijsku fiziku Hrvatskog fizikalnog društva, Institut za fiziku, Zagreb, 2012.

[15] K. Šega, I. Bešlić, Masene koncentracije frakcije lebdećih čestica PM1 u atmosferi grada Zagreba, Šesti hrvatski znanstveno - stručni skup ZAŠTITA ZRAKA '09, Zadar, 2009.

[16] K.T. Whitby, On the multimodal nature of atmospheric aerosol size distributions, Particle Technology Lab. Publication No. 218, University of Minesota, Minneapolis, 1973.

[17] https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics (pristup 1. srpnja 2018.)

[18] N. d. Nevers, Air Pollution Control Engineering, McGraw - Hill International Editions, Singapore, 2000., str. 240.

[19] https://bib.irb.hr/datoteka/783913.Tahir_Sofili_ZDRAVLJE_I_OKOLI_recenzirano.pdf (pristup 1.srpnja 2018.)

[20] R. Godec, Vremenska i prostorna razdioba ugljika u lebdećim česticama u zraku, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2013.

[21] R. M. Harrison, J. Yin, Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?, Sci Total Environ., **249** (1-3) (2000) 85-101.

[22] https://www.epa.gov/pm-pollution/health-and-environmental-effects-particulate-matter-pm (pristup 8. srpnja 2018.)

[23] L. A. Jimoda, Effects of Particulate Matter on Human Health, the Ecosystem, Climate and Materials: a Review, Working and Living Environmental Protection, **9** (1) (2012) 27-44.

[24] http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf (pristup 7. srpnja 2018.)

[25] http://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/2012/mono105-info.php (pristup 8. srpnja 2018.)

[26] C. Baird, M. Cann, Environmental Chemistry, Particulates as Health Risks, W. H. Freeman and Company, New York, 2012, str. 150-151.

[27] R. Godec, M. Čačković, K. Šega, I. Bešlić, Winter Mass Concentrations of Carbon Species in PM10, PM2.5 and PM1 in Zagreb Air, Croatia, Bull Environ Contam Toxicol, **89** (2012)1087–1090.

[28] J. Lin, H. S. Tai, Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan., Atmos Environ, **35** (2001) 2627-2636.

[29] L. Husain, V. Dutkiewicz, A. Khan, B. Ghauri, Characterization of carbonaceous aerosols in urban air, Atmos Environ, **41** (2007) 6872-83.

[30] W. Wilson, J. Chow, C. Claiborn, W. Fusheng, J. Engelbrecht, J. Watson, Monitoring of particulate matter outdoors, Chemosphere, **49** (2002) 1009-43.

[31] A. Sanchez de la Campa, C. Pio, J. de la Rosa, X. Querol, A. Alastuey, Y. Gonzalez-Castanedo, Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Donana National Park (SW Spain), Environmental Research, **109** (2009) 671–681.

[32] Y. Han, J. Cao, J. Chow, J. Watson, Z. An, Z. Jin, K. Fung, S. Liu, Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot- EC, Chemosphere, **69** (2007) 569-574.

[33] T. Nguyen, R. Brown, W. Ball, An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment, Org Geochem, **35** (2004) 217-234.

[34] B. Turpin, P. Saxena, E. Andrews, Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, Atmos. Environ., **34** (2000) 2983-3013.

[35] https://ojs.uniroma1.it/index.php/CISB-BBL/article/download/8876/8846 (pristup 25. kolovoza 2018.)

[36] R. Godec, Ugljik u lebdećim česticama u zraku, Arh. Hig. Rada Toksikol., **59** (2008) 309-318.

[37] A. O. Rusu, E. Dumitriu, Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalytic Oxidation, Environmental Engineering and Managment Journal, **4** (2) (2003) 273 – 302.

[38] J. Kesselmeier, M. Staudt, Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology, **33** (1999) 23-88.

[39] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, Chem. Rev., **103** (2003) 4605-4638.

[40] J. B. K. Zemankova, Estimation of biogenic VOC emissions from ecosystems in the Czech Republic, Hrvatski meteorološki časopis, **43** (2008) 448-452.

[41] S. Kim, W. Shim, Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide, Appl. Catal. B: Environ., **98** (2010) 180-185.

[42] T. Horinouchi, T. Higashi, Y. Mazaki, S. Miwa, Cabonyl compounds in the gas phase of cigarette mainstream smoke and their pharmacological properties, Biol. Pharm. Bull., **39** (2016) 909-914.

[43] R. Barro, J. Regueiro, M. Llompart, C. Garcia-Jares, Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls, J. Chromatogr. A, **1216** (2009) 540-566.

[44] K. E. Farsalinos, G. Gillman, Carbonyl Emissions in E-cigarette Aerosol: A Systematic Review and Methodological Considerations, Front Physiol., **8** (2017) 1119.

[45] K. K.C. Jones, P. de Voogt, Persistent organic pollutants (POPs): state of the science, Environmental Pollution, **100** (1999) 209–221.

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

[47] D. Belpomme, P. Irigaray, L. Hardell, R. Clapp, L. Montagnier, S. Epstein, A. Sasco, The multitude and diversity of environmental carcinogens, Environ. Res., **105** (2007) 414-429.

[48] D. Phillips, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet, Mutation Research, **443** (1999) 139–147.

[49] M. Choi, Y. Kang, X. Peng, K. Ng, M. Wong, Stockholm Convention organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Hong Kong air, Chemosphere, **77** (2009) 714-719.

[50] I. Kmetič, T. Murati, K. Kvakan, M. Ivanjko, B. Šimić, Poliklorirani bifenili – toksičnost i rizici, Croat. J. Food Sci. Technol., **4** (1) (2012) 71-80.

[51] S. Ozcan, M. Aydin, Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in urban air of Konya, Turkey, Atmos. Res., **93** (2009) 715–722.

[52] D. Kožul, S. Herceg Romanić, Analiza polikloriranih dibenzo-p-dioksina i polikloriranih dibenzofurana u tlu i sedimentu, Arh Hig Rada Toksikol, **60** (2009) 243-257.

[53] C. Mahugo Santana, Z. Sosa Ferrera, M. Esther Torres Padrón, J. Juan Santana Rodríguez, Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: New Approaches, Molecules, **14** (2009) 298-320.

[54] http://www.mfe.govt.nz/publications/hazards/executive-summary/appendix-b-polybrominated-diphenyl-ether-pbde-structure-and (pristup 28. kolovoza 2018.).

[55] https://en.wikipedia.org/wiki/DDT (pristup 28. kolovoza 2018.).

[56] https://www.zakon.hr/z/269/Zakon-o-za%C5%A1titi-zraka (pristup 29. kolovoza 2018.).

[57] https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX%3A02008L0050-20150918&from=EN (pristup 29. kolovoza 2018.).

[58] https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX%3A02004L0107-20150918&from=EN (pristup 30. kolovoza 2018.).

[59] T. Brinkmann, G. G. Santonja, H. Yükseler, S. Roudier, L. D. Sancho, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Integrated Pollution Prevention and Control, 2016., str. 420, 429, 446.

[60] A. C. Hoffmann, L. E. Stein, Gas Cyclones and Swirl Tubes - Principles, Design and Operation, Springer, Berlin, 2008, str. 46.

[61] D. Green, R. Perry, Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, New York, 2008., str. 17-42.

[62] Z. Li, E. N. Porter, A. Sjodin, L. L. Needham, S. Lee, A. G. Russell, J. 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.

[63] A. Šišović, I. Bešlić, K. Šega, V. Vađić, PAH mas concentrations measured in PM10 particle fraction, Environ. Int., **34** (2008) 580-584.

[64] http://www.thomsongroup.com.au/products/sunset-labs-ocec-aerosol-analyser/ (pristup 5. srpnja 2018.).

[65] A. T. Bautista, P. C. B. Pabroa, F. L. Santos, L. L. Quirit, J. L. B. Asis, M. A. K. Dy, J. P. G. Martinez, Intercomparison between NIOSH, IMPROVE_A, and EUSAAR_2 protocols: Finding an optimal thermal–optical protocol for Philippines OC/EC samples, Atmosferic Pollution Research, **6** (2015) 334-342.

[66] M. Birch, R. A. Cary, Elemental Carbon- Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, Aerosol Science and Tehnology, **25** (1996) 221-241.

[67] A. Karanasiou, M. C. Minguillón, M. Viana, A. Alastuey, J. Putaud, W. Maenhaut, P. Panteliadis, G. Močnik, O. Favez, T. A. J. Kuhlbusch, Thermal-optical analysis for the

measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in ambient air a literature review, Atmos. Meas. Tech. Discuss. **8** (2015) 9649–9712.

[68] A. T. Bautista, P. C. B. Pabroa, F. L. Santos, L. L. Quirit, J. L. B. Asis, M. A. K. Dy, J. P. G. Martinez, Intercomparison between NIOSH, IMPROVE_A, and EUSAAR_2 protocols: Finding an optimal thermal–optical protocol for Philippines OC/EC samples, Atmosferic Pollution Research, **6** (2015) 334-342.

[69] K. Krumal, P. Mikuška, Z. Večera, Monosaccharide anhydrides, monocarboxylic acids and OC/EC in PM1 aerosols in urban areas in the Czech Republic, Atmospheric Pollution Research , **6** (6) (2015) 917-927.

[70] Y. Cheng, S. Zou, S. Lee, J. Chow, K. Ho, J. Watson, Y. Han, R. Zhang, F. Zhang, P. Yau, Y. Huang, Y. Bai, W. Wu, Characteristics and source apportionment of PM1 emissions at a roadside station, Journal of Hazardous Materials, **195** (2011) 82-91.

[71] M. Hraste, Mehaničko procesno inženjerstvo, Hinus, Zagreb, 2003.

[72] http://cpcb.nic.in/uploads/News_Letter_Phenols_Phenolic_Compounds_2017.pdf (pristup 27. kolovoza 2018.).

[73] https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115.pdf (pristup 27. kolovoza 2018.).

[74] S. Manahan, Environmental chemistry, CRC Press, Boca Raton, 2010., str. 177-178.

[75] T. Murati, B. Šimić, J. Kniewald, J. Pleadin, I. Kmetič, Organoklorovi insekticidi – mehanizmi toksičnog djelovanja, Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition , **9** (3-4) (2014) 97-109.

9. ŽIVOTOPIS

Linda Kuzmanovski [redacted] Osnovnu školu i VIII. Gimnaziju Tituš Brezovački završila je u Zagrebu. 2016. godine završila je preddiplomski studij Ekoinženjerstvo s obranom završnog rada na temu „Fizikalna svojstva i primjena eutektičkih smjesa“ na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, na kojemu iste godine upisuje diplomski studij Ekoinženjerstvo. Tijekom studija obavljala je demonstrature iz laboratorijskih vježbi na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo te Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu. Sudjelovala je u izradi posterskog izlaganja „Priprema i testiranje keramičkih monolitnih katalizatora za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva“ za XII. susret mladih kemijskih inženjera održanog 2018. godine u Zagrebu, kojemu je dodijeljena nagrada za najbolje postersko priopćenje. U srpnju 2018. godine dodijeljena joj je Rektorova nagrada za rad na temu „Razvoj naprednih keramičkih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena“.