



HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA  
CROATION AIR POLLUTION PREVENTION ASSOCIATION

DVANAESTI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA 2021**

TWELFTH CROATIAN SCIENTIFIC  
AND PROFESSIONAL CONFERENCE  
**AIR PROTECTION 2021**

Medulin, 15. - 17. rujna 2021.  
Medulin, Croatia, September 15-17, 2021



**ZBORNİK RADOVA**  
PROCEEDINGS



ISSN 2975-4968

#### IZDAVAČ

HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA  
Zagreb, Ksaverska c. 2

#### ZA IZDAVAČA

Dr.sc. Ranka Godec

#### UREDNIK

Dr. sc. Gordana Pehneć

#### TEHNIČKI UREDNICI

Zdravka Sever Štrukil  
Dr. sc. Jasmina Rinkovec

#### RECENZENTI

Znanstveno-stručni odbor

#### GRAFIČKO OBLIKOVANJE

Andrijana Marković

#### PERIODIKA IZDANJA

Jednom u 2 godine

#### POKROVITELJ:

Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja  
Ministarstvo znanosti i obrazovanja

#### ZNANSTVENO-STRUČNI ODBOR:

Gordana Pehneć - predsjednica  
Ivan Bešlić  
Darijo Brzoja  
Zdenko Franić  
Ivana Hrga  
Željko Linšak  
Željka Zgorelec  
Silva Žužul

#### ORGANIZACIJSKI ODBOR:

Ranka Godec - predsjednica  
Elvis Čiliga  
Silvije Davila  
Ivona Igrec  
Ivana Jakovljević  
Bruno Kostelić  
Jasmina Rinkovec  
Zdravka Sever Štrukil  
Vedran Vađić  
Nina Zovko

#### SAVJETODAVNI ODBOR:

Ana Lucić Vrdoljak  
Branka Ivančan Picek  
Dunja Mazzocco Drvar  
Andrzej Jagusiewicz  
Thomas Reichert  
Richard Mills  
Vladimira Vađić  
Krešimir Šega  
Mirjana Čačković

Objavljeni radovi izvorno su autorski te nisu podlijegali lekturi.



Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka  
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada  
Državni hidrometeorološki zavod  
European Federation of Clean Air and Environmental Protection Associations - EFCA  
International Union of Air Pollution Prevention and Environmental  
Protection Associations - IUAPPA

DVANAESTI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA 2021**



**ZBORNİK RADOVA**

Medulin, 15. - 17. rujna 2021.  
Medulin, Croatia, September 15-17, 2021





## ◆ KAZALO

◆ UVODNA RIJEČ.....	8
◆ UVODNA PREDAVANJA	
Vedranka Bobić: <b>Sudska praksa i vještačenje faktora okoliša koji nisu obuhvaćeni zakonskim propisima - mirisi.....</b>	<b>12</b>
◆ UPRAVLJANJE KVALITETOM ZRAKA – INSPEKCIJA I NADZOR	
Valentina Jagić, Vesna Gugec: <b>Izrada višekorisničke baze podataka kvalitete zraka u GIS sustavu za područje Republike Hrvatske.....</b>	<b>19</b>
Mirela Poljanac, Elvira Horvatić Viduka, Nirvana Franković Mihelj, Iva Švedek, Vladimir Jelavić, Valentina-Delija Ružić: <b>Synergy of Policies for a More Efficient Tackling of Climate Change and Air Pollution in Croatia .....</b>	<b>25</b>
Vedran Vačić, Iva Baček, Predrag Hercog: <b>Pravilo zaokruživanja i relevantni percentili.....</b>	<b>32</b>
◆ EMISIJE ONEČIŠĆENJA U ATMOSFERU	
Darijo Brzoja, Velimir Milić: <b>Analiza odziva ADMS-Urban i Lotos-Euros modela na smanjenje emisija na području zagrebačke regije .....</b>	<b>41</b>
◆ ONEČIŠĆENJE VANJSKE ATMOSFERE	
Ivan Bešlić, Silvije Davila, Ranka Godec, Ivana Jakovljević, Zdravka Sever Štrukil, Silva Žužul, Jasmina Rinkovec, Valentina Gluščić: <b>Procjena dominantnih izvora onečišćenja zraka u Zagrebu primjenom PMF receptorskog modela.....</b>	<b>52</b>
Darijo Brzoja, Astrid Manders, Velimir Milic, Vesna Gugec: <b>Uspostava sustava za modeliranje kvalitete zraka u gradu Zagrebu .....</b>	<b>57</b>
Valentina Gluščić, Iva Šimić, Gordana Pehneć: <b>Prostorna raspodjela iona u ukupnoj taložnoj tvari na području grada Zagreba .....</b>	<b>66</b>
Ranka Godec, Martina Šilović Hujčić, Valentina Gluščić, Ivana Hrga, Marko Marić: <b>Ekološka karta Grada Zagreba - osvrt na ugljik.....</b>	<b>73</b>
Gordana Pehneć, Ivan Bešlić, Silvije Davila, Ivana Jakovljević, Zdravka Sever Štrukil, Valentina Gluščić: <b>Utjecaj mjera za suzbijanje Covid-19 na kvalitetu zraka u gradu Zagrebu .....</b>	<b>81</b>
Jasmina Rinkovec, Magdalena Vincetić, Gordana Pehneć, Silva Žužul, Silvije Davila, Ivan Bešlić: <b>Platina, paladij i rodij u zraku Zagreba.....</b>	<b>88</b>
Suzana Sopčić, Gordana Pehneć: <b>Razine anhidridnih šećera u PM<sub>10</sub> lebdećim česticama kroz četiri godišnja doba 2020. godine .....</b>	<b>94</b>
Stipica Šarčević, Irena Katanec: <b>Ocjena kvalitete zraka na području Republike Hrvatske na osnovi rezultata mjerenja 2016.-2020. s obzirom na onečišćenja lebdećim česticama PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> te NO<sub>2</sub> i ozonom ....</b>	<b>101</b>
Magdalena Vincetić, Jasmina Rinkovec, Silva Žužul, Ivan Bešlić, Ivana Hrga, Adela Krivohlavek, Vesna Vugec: <b>Metali u PM<sub>10</sub> frakciji lebdećih čestica u zimskom razdoblju na različitim lokacijama u Zagrebu.....</b>	<b>108</b>



## ◆ RAZVOJ I PROVJERA MJERNIH METODA

Anka Ozana Čavlović, Ivan Bešlić, Stjepan Pervan, Silvana Prekrat, Miljenko Klarić:

**Primjena fotometrije pri određivanju masene koncentracije čestica termički modificiranog tvrdog drva ..... 116**

Silvije Davila, Gordana Peh nec, Ivan Bešlić:

**Iskustva s radom elektrokemijskih senzora za praćenje kvalitete zraka od 2014. do 2021. .... 124**

Ivana Jakovljević, Zdravka Sever Štrukil, Gordana Peh nec:

**Usporedba ultrazvučne ekstrakcije i ubrzane ekstrakcije otapalom pri određivanju PAU u lebdećim česticama ..... 131**

## ◆ PROCJENA IZLOŽENOSTI ONEČIŠĆENJIMA U ZRAKU I UČINCI NA ZDRAVLJE

Zdravka Sever Štrukil, Ivana Jakovljević, Ranka Godec, Gordana Peh nec:

**Kancerogena aktivnost policikličkih aromatskih ugljikovodika u PM<sub>1</sub> frakciji lebdećih čestica u Zagrebu ..... 139**

Zdenka Šušić, Mirta Eberhard, Hrvoje Mrkonjić, Ivan Damjanović:

**Dvadeset godina mjerenja koncentracije peluda ambrozije (*Ambrosia artemisiifolia* L.) u Osječko-baranjskoj županiji..... 146**

## ◆ ZAŠTITA ZRAKA U SUSTAVU PROSTORNOG UREĐENJA, GRADITELJSTVA I ZAŠTITE OKOLIŠA

Iva Šimić, Gordana Mendaš Starčević, Ranka Godec, Martina Šilović Hujić, Gordana Peh nec:

**Organske onečišćujuće tvari u ukupnoj taložnoj tvari na području Zagreba i okolice južno od rijeke Save ..... 155**

Silva Žužul, Valentina Gluščić, Iva Šimić, Abra Penezić, Andrea Milinković, Sanja Frka:

**Teški metali u taložnoj tvari u okolici Šibenika ..... 161**



## UVODNA RIJEČ

Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka od 1997. godine svake druge godine organizira znanstveno-stručni skup na temu zaštite zraka. Usprkos brojnim izazovima koje je pred nas postavila pandemija COVID-19, u razdoblju od 15. do 17. rujna 2021. godine u Medulinu je održan dvanaesti po redu skup „Zaštita zraka 2021“. Skup se po prvi puta odvijao istovremeno uživo i u virtualnom okruženju, a prisustvovalo je više od 130 sudionika, od kojih 96 uživo. Velik broj sudionika iz Hrvatske i inozemstva, kao i 54 održana izlaganja, ukazuju na zainteresiranost javnosti za problematiku onečišćenja zraka, ali i na domaću i međunarodnu prepoznatljivost samog Skupa.

Na skupu „Zaštita zraka 2021“ sudionici su prezentirali svoja iskustva kroz sljedeće teme:

1. Upravljanje kvalitetom zraka – inspekcija i nadzor
2. Emisije onečišćenja u atmosferu
3. Onečišćenje vanjske atmosfere
4. Razvoj i provjera mjernih metoda
5. Procjena izloženosti onečišćenjima u zraku i učinci na zdravlje
6. Zaštita zraka u sustavu prostornog uređenja, graditeljstva i zaštite okoliša
7. EFCA sekcija “Air pollution from shipping emissions
8. IUAPPA and Global Forum special session: “Respiratory pandemics and air pollution: exploring the links“

EFCA sekcija se po peti puta za redom održala u suorganizaciji Europske federacije udruženja za čisti zrak i zaštitu okoliša (European Federation of Clean Air and Environmental Protection Associations), a po drugi puta održana je IUAPPA sekcija u suradnji s Međunarodnom unijom udruženja za zaštitu zraka i okoliša (International Union of Air Pollution Prevention and Environmental Protection Associations).

Kao i ranijih godina, sažeci svih izlaganja XII. hrvatskog znanstveno-stručnog skupa s međunarodnim sudjelovanjem „Zaštita zraka 2021“ objavljeni su u Knjizi sažetaka. Ovog puta, po završetku Skupa, autori su pozvani da svoja izlaganja predaju i kao cjelovite radove za Zbornik radova „Zaštita zraka 2021“ ili u časopis Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, koji je službeni glasnik Hrvatskog udruženja za zaštitu zraka. Želja nam je bila obnoviti izdavanje knjige cjelovitih radova Skupa, koja je redovito izlazila do „Zaštita zraka“ 2009 godine. Stoga nam je iznimno zadovoljstvo predstaviti ovu knjigu cjelovitih radova koja sadrži 21 rad prezentiran na Skupu u Medulinu.

Uspješno održavanje skupa „Zaštita zraka 2021“ i tiskanje ovog Zbornika ne bi bilo moguće bez velikog truda članova Organizacijskog, Znanstveno-stručnog i Savjetodavnog odbora. Posebno se zahvaljujemo pokroviteljima, Ministarstvu gospodarstva i održivog razvoja i Ministarstvu znanosti i obrazovanja, suorganizatorima i našim sponzorima te svima koji su svojim radom omogućili održavanje ovog Skupa.

*Gordana Pehnc i Ranka Godec*



## FOREWORD

Ever since 1997, the Croatian Air Pollution Prevention Association organizes scientific and professional conferences on air protection every odd year. In spite of numerous challenges posed by the COVID-19 pandemic, the 12<sup>th</sup> Croatian scientific and professional conference with international participation Air Protection 2021 was held between the 15<sup>th</sup> and 17<sup>th</sup> September in Medulin. The Conference was for the first time organized simultaneously as a live and virtual meeting. There were more than 130 participants, 96 of whom participated at the conference venue in person. The large number of participants from Croatia and abroad, as well as 54 presentations, shows not only that the public is interested in the topic of air pollution, but also that the Conference itself is well recognized at home and abroad.

The participants of Air Protection 2021 presented their experiences through the following topics:

1. Managing air quality – inspection and control
2. Atmospheric emissions of pollutants
3. Monitoring ambient air pollution
4. Developing and testing measuring methods
5. Estimating exposure to air pollutants and impact on health
6. Air Protection in physical planning, construction, and environmental protection
7. EFCA session “Air pollution from shipping emissions
8. IUAPPA and Global Forum special session: “Respiratory pandemics and air pollution: exploring the links“

The EFCA session was organised for the fifth time under the auspices of the European Federation of Clean Air and Environmental Protection Associations (EFCA). This year, for the second time, we organized an IUAPPA session in cooperation with the International Union of Air Pollution Prevention and Environmental Protection Associations.

As in previous years, abstracts of all presentations of the 12<sup>th</sup> Croatian scientific and expert conference with international participation “Air Protection 2021” were published in the Book of Abstracts. This time, at the end of the Conference, all of the authors were invited to submit their presentations as full papers for the Proceedings of “Air Protection 2021”, or to the journal Archives of Industrial Hygiene and Toxicology, the official journal of the Croatian Air Pollution Prevention Association. Our wish was to renew the publication of the Conference proceedings, which was published regularly up to “Air Protection 2009”. Therefore, it is our great pleasure to present to you these Proceedings, which contain 21 full paper manuscripts presented at the Medulin Conference.

The successful organization of the “Air Protection 2021” Conference and the publishing of these Proceedings would not have been possible without the great effort of the members of the Organizing, Scientific-Expert and Advisory Committee. We are particularly grateful to the Ministry of Economy and Sustainable Development and the Ministry of Science and Education, and express great appreciation to our co-organizers and sponsors, as well as to all who helped the organization of the Conference.

*Gordana Pehmec and Ranka Godec*



# UVODNA PREDAVANJA







Usmeno priopćenje

Vedranka Bobić<sup>1</sup>

## SUDSKA PRAKSA I VJEŠTAČENJE FAKTORA OKOLIŠA KOJI NISU OBUHVAĆENI ZAKONSKIM PROPISIMA – MIRISI

### SAŽETAK

Prekomjerne posredne imisije mirisa ili dodijavanje mirisima pojam je koji je prepoznat u svijetu te se njime bavi i Svjetska zdravstvena organizacija koja smatra da dodijavanje mirisom utječe na kvalitetu života ali i na zdravlje čovjeka. Indirektni potencijalni utjecaj prekomjernog mirisa na zdravlje ljudi očituje se kao stres i smanjenje kvalitete života. Mirisi, odnosno, dodijavanje mirisom u mnogim gradovima svijeta odgovorno je za 70 % pritužbi na kvalitetu zraka jer ometa svakodnevni život i korištenje imovine. U tom smislu danas je velik broj zemalja svijeta i Europske unije uveo niz propisa koji reguliraju problematiku dodijavanja mirisom. U Republici Hrvatskoj zakon ne regulira za sada problem dodijavanja mirisom iako je ulaskom u Europsku uniju kroz obavezu normizacije niza područja prihvaćena i europska norma EN 13725 2003: Air Quality-Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry (Kvaliteta zraka-Određivanje koncentracije mirisa dinamičkom olfaktometrijom), Comitée Européen de Normalisation, Brussels koja se još ne primjenjuje. U radu se navode metode i načini rješavanja utvrđivanja intenziteta i trajanja mirisa te moguće metode u više europskih zemalja i moguća rješenja, a s naglaskom na pozitivnu primjenu u sudskoj praksi. U Hrvatskoj sve više građana javlja se s tužbama sudovima kako ih u svakodnevnom životu ometaju mirisi koji dolaze iz raznih uređenih ili neuređenih odlagališta otpada, kompostana ili proizvodnih pogona za proizvodnju ili pripremu hrane. Sud, naravno, u tim procesima nema osnove na temelju kojih će ocjenjivati opravdanost tužbe jer konkretan predmet nije obuhvaćen zakonskim propisom. Kod mirisa je još veći problem u činjenici da zagađivači često osporavaju intenzitet, trajanje izloženosti mirisu te ugodu/neugodu mirisa. Vještak obično upućuje sud na EU propise u nedostatku hrvatskih, no to, nažalost, ostaje dobrovoljni izbor pojedinog suca.

**Ključne riječi:** faktori okoliša, mirisi, sudska praksa, vještačenje, zakonodavstvo

### UVOD

Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (SZO) definicija zdravlja nije samo odsustvo bolesti već stanje potpunog fizičkog, mentalnog i socijalnog blagostanja (WHO). Prekomjerne posredne imisije mirisa ili dodijavanje mirisom pojam je koji je prepoznat u svijetu te se njime bavi i Svjetska zdravstvena organizacija koja smatra da dodijavanje mirisom utječe na kvalitetu života, ali i na zdravlje čovjeka. Indirektni potencijalni utjecaj prekomjernog mirisa na zdravlje ljudi očituje se kao stres i smanjenje kvalitete života. Neugodni mirisi su drugi uzrok žalbi na okolišne uvjete nakon buke te je dodijavanje mirisom u mnogim radovima svijeta odgovorno za 70 % pritužbi na kvalitetu zraka jer osim što ometa svakodnevni život, ometa i korištenje imovine.

Dugo se smatralo da su mirisi neugodni, ali bezopasni. Međutim, postoje dokazi da dugotrajna izloženost mirisima može imati štetne učinke koji nadilaze puke neugodnosti. Ljudi u pogođenim zajednicama mogu patiti od glavobolje, iritacije grla i očiju, mučnine, nesanice, anksioznosti, stresa ili čak i problema s disanjem (Aatamila i sur., 2011; ADEME, 2005).

Mirisi utječu i na druge aspekte kvalitete života kao što su društveni učinci te imaju moguće ekonomske utjecaje kao što su utjecaj na turizam ili gubitak vrijednosti imovine. Zemlje Europske unije u različitoj mjeri imaju reguliran problem mirisa i dodijavanja mirisom. U svijetu je također vrlo raznolik pristup i regulacija problema dodijavanja mirisom (Brancher i sur., 2017; Izquierdo i sur., 2020; Bokowa i sur., 2021).

Dopisni autor: [ved.bobic@gmail.com](mailto:ved.bobic@gmail.com)

<sup>1</sup> Sudski vještak za zaštitu okoliša, ekološke akcidente i zaštitu na radu



## RASPRAVA

Prvi zakoni o regulaciji mirisa u Europi javljaju se 1970. godine sa zakonskim određivanjem minimalne udaljenosti od područja poljoprivrednih djelatnosti. Tijekom 1980-tih u Europi se postavljaju standardi u olfaktometriji (mjerenje mirisa): Francuska AFNOR X-43-101, Njemačka VDI 3881, Nizozemska NVN 2820.

Primjena Direktive EU o industrijskim emisijama (Directive 2010/75) trebala bi spriječiti i ograničiti zagađenje zraka, tla i vode kao i ostale negativne utjecaje na okoliš kao što su mirisi. Većina europskih zemalja uglavnom koristi srednji satni (98. percentil) pristup (npr. Nizozemska, Francuska, Italija, Irska, Velika Britanija), dok Njemačka i Austrija koriste metrički pristup 'sat vremena neugodnog mirisa' kako bi pokušale obračunati kratkoročne vrhove (jačine) mirisa (Izquierdo i sur., 2020). Njemačka ima propise o kontroli zagađenja zraka: 'Tehničke upute za kontrolu kakvoće zraka' - obično poznate kao 'TA Luft'. Koristi se pojam 'sat mirisa' koji ima za cilj uzeti u obzir kratkoročne vrhove koncentracije (unutar sata). Sati neugodnog mirisa definiraju se kao sati koji imaju prepoznatljiv miris najmanje 10 % vremena (6 minuta), a procjena mirisa uključuje broj pojava „sati mirisa“ u roku od godine dana.

Granična vrijednost dodijavanja mirisom definira se kao koncentracija kod koje manji dio populacije (manje od 5 %) doživljava dodijavanje mirisa u kratkom vremenu (manje od 2 %). Nužno je procijeniti koncentraciju, učestalost i lokaciju. Indirektni potencijalni utjecaji očituju se kao stres i smanjenje kvalitete života. Pri procjeni dodijavanja mirisom uzima se u obzir skup pojmova koji se označava engleskom kraticom FIDOL (Frekvencija/učestalost; Intenzitet/Jačina; Trajanje; Karakter mirisa; i Lokacija) te su na temelju tih parametara u nekim zemljama utvrđene granične vrijednosti te definirane grupe djelatnosti koje emitiraju mirise različitih intenziteta (neugode).

Kada je riječ o smjesi tvari, koncentraciju je adekvatnije izraziti u jedinici  $ouE/m^3$  (europska standardna jedinica po prostornom metru). U skladu s Europskim standardom dinamičke olfaktometrije jedinica mirisa govori koliko puta neki miris treba razrijediti da ga 50 % ispitanika može osjetiti. Koncentracija od  $1 ouE/m^3$  je prag osjeta mirisa,  $5 ouE/m^3$  odgovara vrlo slabom mirisu, a pri koncentraciji od  $10 ouE/m^3$  miris je moguće jasno razaznati. Karakter mirisa opisuje u kojoj je mjeri miris neugodan.

Dodijavanje mirisom u Hrvatskoj spominje se u Uredbi o onečišćujućim tvarima u zraku (NN 117/12, 84/17 i 77/20) u Prilogu 1. Uredbe u naslovu: Granične i ciljne vrijednosti s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi i kvalitetu življenja (dodijavanje mirisom), ali kvaliteta življenja nije obrađena i razrađena u smislu tumačenja kao što je to u slučaju propisa Europske unije. U Uredbi su definirane granične vrijednosti samo za identificirane kemijske tvari.

Također, u Hrvatskoj, ulaskom u Europsku uniju i obavezu prihvaćanja raznih tehničkih standarda prihvaćena i norma EN 13725:2003. Određivanje koncentracije mirisa dinamičkom olfaktometrijom (CEN, 2003., EN 13725:2003).

U Zakonu o vlasništvu i drugim stvarnim pravima NN91/96...143/12 u članku 110. Toč. 1-5 uređen je odnos vlasništva nad nekretninama i prekomjernih posrednih emisija (dim, neugodni mirisi, čađa, otpadne vode...). Pravna definicija je da su imisije fizičke smetnje koje dolaze s jedne nekretnine i ometaju služenje ili korištenje drugom nekretninom. To



moгу biti dim, neugodni mirisi, buka, otpadne vode, i sl. (Gavella i sur., 2007). Općenito, imisija (latinski immissio), je unošenje neke tvari, osobito plinovitih onečišćenja, najčešće iz nepoznatih, udaljenih izvorišta u neki medij, npr. u atmosferu iznad nekoga teritorija (naselja, grada, države).

Napredak je u pravnoj sferi svakako što se predmet „Pravo okoliša“ podučava kroz tri katedre na Pravnom fakultetu u Zagrebu: na Katedri za građansko pravo kroz predmet Građanskopravna zaštita okoliša, Katedri za upravno pravo kroz Upravnopravnu zaštitu okoliša i na Katedri za financijsko pravo i financijsku znanost kroz Okoliš s poreznopravnog stajališta. Kroz predmet podučavaju se budući pravnici, suci, odvjetnici o povijesnom razvitku zaštite okoliša, o sudskoj praksi domaćih i međunarodnih sudova, nadležnostima i ovlastima agencija i državnih tijela, zakonskim i podzakonskim aktima vezanih za zaštitu okoliša, biološkoj raznolikosti i zaštiti tla, voda, zraka kao i pravni problemi zaštite okoliša te još niz aspekata o okolišu. U Republici Hrvatskoj oštećenici, obično građani pojedinci ili rjeđe, grupe građana, osuđeni su na borbu protiv onečišćivača ne samo zato što ne postoje konkretni zakoni i podzakonski akti kao što je slučaj sa mirisima, već i zbog činjenice da se i postojeći zakoni o okolišu ne provode od strane držanih nadležnih tijela. U zaštiti okoliša suđenje bi trebalo biti konkretnije i brže već i zbog same činjenice da se radi o mjerljivim čimbenicima, graničnim vrijednostima koje su propisane za niz parametara u vodi, zraku i tlu. Uređen je i način na koji se utvrđuju količine štetnih tvari u okolišu, ovlaštena tijela, laboratoriji, akreditacije istih, prihvaćene su stotine međunarodnih normi prema kojima se ta mjerenja obavljaju kako bi se moglo uspoređivati i kontrolirati rezultate. Uređen je i dio u kojem se kontroliraju sredstva kojima se dobivaju rezultati mjerenja. Tu su i hrvatske agencije kao dio mreže agencija u Europi koje nadziru rad i primjenu metoda mjerenja kao što je Hrvatska akreditacijska agencija. No to sve nije dovoljno da građani uspiju u svojim tužbama i obrani svog zdravlja i fizičkog, mentalnog i socijalnog blagostanja, kako SZO definira zdravlje. Postoje slučajevi da se donese zakon, ali se dvanaest godina ne donose Pravilnici s graničnim vrijednostima za pojedine parametre, kao što je bio slučaj sa Zakonom o zaštiti od svjetlosnog onečišćenja, da bi se zatim donio novi zakon, ali opet još uvijek nema jednog od nužnih Pravilnika bez kojih sud može i ne mora donositi mjerodavne odluke. Posao vještaka je, koliko god on bio stručan u području, otežan je jer se i vještak mora pozivati na zakonske i podzakonske akte i na mjerljive činjenice, a granična i ciljna vrijednost određenog parametra kao što je u ovom slučaju miris, nije obuhvaćena propisom Republike Hrvatske. Vještak može uputiti sud na postojeće propise članica Europske unije jer su norme prema kojima se obavljanju mjerenja iste za sve članice. To, međutim, otvara vrata i slobodnoj ocjeni, procjeni suda da li prihvatiti, na primjer, austrijsku ili njemačku graničnu vrijednost, ali i otvara vrata beskrajnom produženju sudskog postupka zbog žalbi svih strana u postupku.

## ZAKLJUČCI

Dodijavanje mirisom problem je kojim se suočava velik broj ljudi koji žive u poljoprivrednim područjima, uz industrijska postrojenja, odlagališta otpada ili kompostana za obradu biootpada. Nakon pritužbi na buku to je drugi faktor onečišćenja na koje se građani žale.



Mogu biti indikator štetnih plinova u blizini industrijskih postrojenja, ali i faktor uzroka stresa kod ljudi ako traju dugo i intenzivno. U različitim zemljama poduzimaju se koraci da se uvedu metode mjerenja i dovedu do stupnja da je moguće koristiti ih na sudu pa je razvoj metoda doveo i do razvoja standarda. Od velike je važnosti nakon prihvaćanja međunarodnih normi i dobrih metoda mjerenja, donijeti i zakonske akte da sud može donositi kvalificirane odluke bez lutanja jer sporovi koji traju desetak godina ne bi trebali biti u interesu pravne i uređene države. Također, uputna bi bila bolja suradnja pravnika, zakonodavca i stručnjaka iz pojedinih područja zaštite okoliša pri donošenju zakona i podzakonskih akata. Nužno je podučavanje budućih pravnika u predmetu Pravo okoliša o načinu provođenja hrvatskog tehničkog zakonodavstva kako bi bilo usklađeno s pravnom stečevinom Europske unije (*Acquis communautaire*) te o načinu provođenja ocjenjivanja stručne i tehničke osposobljenosti laboratorija, certifikacijskih i inspeksijskih tijela, organizatora ispitivanja sposobnosti ako bi unaprijedilo kvalitetu zakonskih propisa kao i sudske postupke. a sve u cilju zaštite zdravlja građana i zaštite okoliša.

## LITERATURA

- ADEME, 2005. *Pollutions olfactives: origine, legislation, analyse, treatment*, Dunod, Paris, XII. p 388.
- Aatamila M, Verkasalo PK, Korhonen MJ, Suominen AL, Hirvonen MR, Viluksela, MK, Nevalainen A. 2011. |Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres, *Environmental Research* 111: 164-170.
- Bokowa A, Diaz C, Koziel JA, McGinley M, Barclay J, Schauburger G, Guillot J-M, Sneath R, Capelli L, Zorich V, Izquierdo C, Bilsen I, Romain A-C, del Carmen Cabeza M, Liu D, Both R, Van Belois H, Higuchi T, Wahe L. 2021. Summary and Overview of the Odour Regulations Worldwide. *Atmosphere* 12(2):206. <https://doi.org/10.3390/atmos12020206>
- Brancher M, Griffith KD, Franco D, de Melo Lisboa H. 2017. A Review of Odour Impact Criteria in Selected Countries around the World. *Chemosphere* 168:1531-1570. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.160>.
- CEN, 2003. EN 13725:2003. Air quality. Determination of odour concentration by dynamic olfactometry.
- Izquierdo C, Diaz C, Capelli L, Arias R, Salas Seoane N (AMIGO) (POLIMI) (Ibercivis). 2019. Analysis of existing regulation in odour pollution, odour impact criteria 2019. Revision: Funded by the Horizon 2020 programme of the European Union.
- Directive 2010/75 of the European Parliament and of the Council of the 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control), OJL 334, 17.12.2010. p 17-119.
- Gavella, N, Josipović, T, Gliha, I, Belaj V, Stipković Z. 2007. *Stvarno pravo*, II. izmijenjeno i dopunjeno izdanje, Narodne novine: Zagreb, svezak 1., str. 662.
- WHO (World Health Organization) <https://www.who.int/>



Oral presentation

Vedranka Bobić<sup>1</sup>

## EXPERT WITNESS EXAMINATION AND COURT PRACTICE OF ENVIRONMENTAL FACTORS NOT REGULATED BY LAW – ODORS

### ABSTRACT

*The legal definition of immission is any physical disturbance that comes from one property and interferes with the service or use of another property. These can be smoke, unpleasant odors, noise, light, wastewater, etc. (1) In general, immission (Latin immissio), the introduction of a substance, especially gaseous pollutants, most often from unknown, distant sources into a medium, e.g. into the atmosphere above a territory (settlement, city, state). Excessive indirect immissions of odors or annoying odors is a term that is recognized in the world and is dealt with by the World Health Organization, which believes that annoying odors affects the quality of life and human health. The indirect potential impact of excessive odor on human health is manifested as stress and reduced quality of life. Odors, that is, the annoyance of odors in many cities around the world is responsible for 70% of complaints about air quality because it interferes with everyday life and the use of property. In this sense, today a large number of countries in the world and the European Union have introduced a number of regulations governing the issue of odor annoyance. In the Republic of Croatia, the law does not currently regulate the problem of odor nuisance, although by entering the European Union through the obligation to standardize a number of areas, the European standard EN 13725 2003: Air Quality-Determination of Odor Concentration by Dynamic Olfactometry was accepted of European Committee for Normization, Brussels, that is not yet applicable. In Croatia, more and more citizens are suing the courts for being disturbed in their daily lives by odors coming from various regulated or unregulated landfills, composting plants or simply production plants for the production or preparation of food. The court, of course, has no basis in the proceedings based on which it will assess the justification of the lawsuit because the specific case is not covered by law. An even bigger problem with odors is the fact that polluters often dispute the intensity, duration of exposure to odors and the pleasantness / unpleasantness of odors. The expert witness usually refers the court to EU regulations in the absence of Croatian ones, but this unfortunately remains the voluntary choice of an individual judge.*

**Keywords:** court practice, environmental factors, expertise, legislation, odors

---

Corresponding author: ved.bobic@gmail.com

<sup>1</sup> Expert witness for environmental protection, occupational safety and environmental



# **UPRAVLJANJE KVALITETOM ZRAKA – INSPEKCIJA I NADZOR**





Postersko priopćenje

Valentina Jagić<sup>1</sup>, Vesna Gugec<sup>1</sup>

## IZRADA VIŠEKORISNIČKE BAZE PODATAKA KVALITETE ZRAKA U GIS-U ZA PODRUČJE REPUBLIKE HRVATSKE

### SAŽETAK

Izrada baze podataka započinje izradom sheme baze, nakon čega se izrađuje fizički model. Fizički model baze podataka mjerenja kvalitete zraka izrađen je u formi ESRI višekorisničkoj geobazi podataka. Baza se sastoji od prostornih slojeva podataka, tablica, relacijskih veza između njih i kataloga. U bazi podataka su podaci mjerenja kvalitete zraka i meteorološka mjerenja. Sami podaci su satni i oni služe kao osnovni podaci iz kojih se izrađuju sve statistike i ostale analize prema potrebi. Podatke je potrebno prije unošenja dobro analizirati i strukturirati kako bi se polja automatski kartirala prilikom unošenja. Višekorisnička baza podataka je sastavni dio GIS-a (engl. geographic information system) i GIS portala gdje se podaci iz baze automatikom mogu vizualno prikazati čime se postiže djelomična automatizacija i ubrza proces izrade različitih znanstvenih i stručnih podloga.

**Ključne riječi:** baza podataka, Geodatabase, GIS

### UVOD

Izrada baze podataka započinje izradom sheme baze, tj. logičkog modela sa svim potrebnim elementima, koju smo napravili prema svim potrebama i zahtjevima korisnika. Fizički model baze podataka mjerenja kvalitete zraka izrađen je u formi ESRI višekorisničkoj geobazi podataka (engl. *Enterprise Geodatabase*). Baza se sastoji od prostornih slojeva podataka (engl. *feature class*), tablica (engl. *tables*), relacijskih veza između njih (engl. *relationship class*) i kataloga (domena). Za sve prostorne slojeve korišten je koordinatni sustav HTRS96\_Croatia\_TM. Program za unos podataka u bazu i njihovo korištenje sastavni su dio ArcGIS programske opreme koji između ostalog sadrži model strukturiran prema zahtjevima INSPIRE direktive.

### MATERIJALI I METODE

Podaci koji su se unosili u bazu podataka su podaci mjerenja kvalitete zraka i meteorološka mjerenja. Mjereni podaci su rezultat mjerenja na postajama Državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka. Sva mjerenja obuhvaćaju onečišćujuće tvari propisane Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 77/20) i Direktivama 2008/50/EK i 2004/107/EK. Onečišćujuće tvari koje se mjere na državnoj mreži za praćenje kvalitete zraka su: dušikov dioksid - NO<sub>2</sub>, dušikovi oksidi - NO<sub>x</sub>, ugljikov monoksid - CO, amonijak - NH<sub>3</sub>, sumporovodik - H<sub>2</sub>S, sumporov dioksid - SO<sub>2</sub>, ozon - O<sub>3</sub>, benzen - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, lebdeće čestice - PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub>. Sami podaci su satni i služe kao osnovni podaci iz kojih se izrađuju sve statistike i ostale analize prema potrebi. Trenutni mjereni podaci koji se stavljaju u GIS (engl. *Geographic Information System*) bazu su podaci od početka mjerenja na državnoj mreži za trajno praćenje kvalitete zraka 2003. godine pa do trenutne godine koja je verificirana. Zadnja godina koja je prošla verifikaciju je 2020. godina. Za cjelokupni sadržaj baze podataka moguće je izraditi podatke o podacima (metadata) koji će dati informacije o svim sastavnim dijelovima baze. Prostorni slojevi podataka su podijeljeni

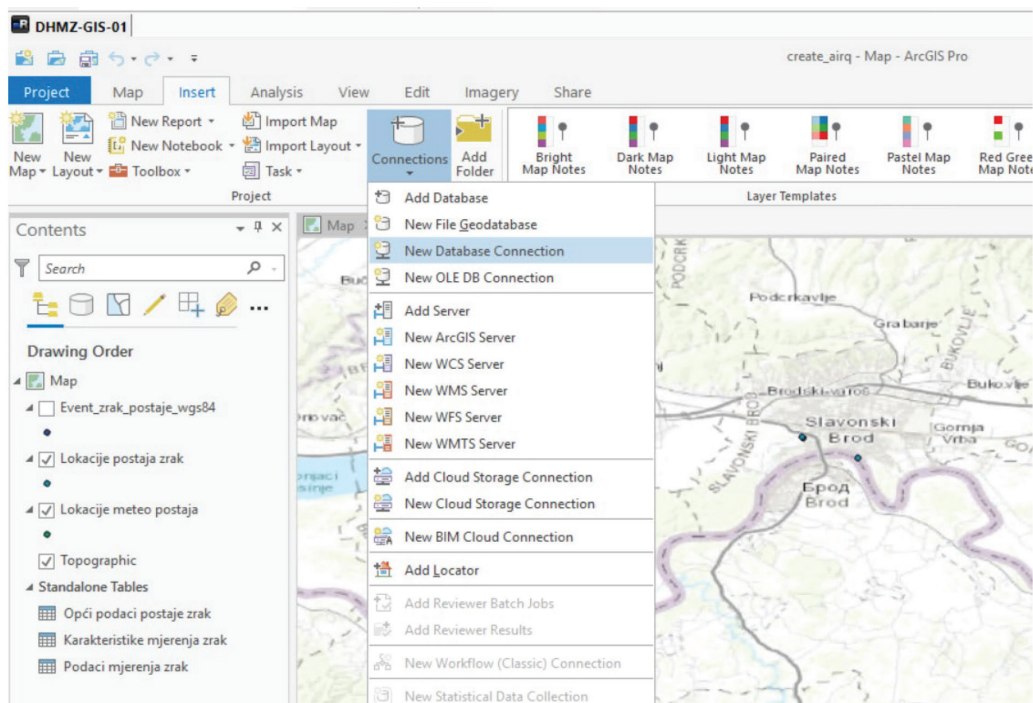
Dopisni autor: [valentina.jagic@cirus.dhz.hr](mailto:valentina.jagic@cirus.dhz.hr)

<sup>1</sup> Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ) Ravnice 48, 10000 Zagreb





u tri sloja podataka. Imamo skup prostornih podataka lokacija mjerenja (MON), lokacije mjerenih postaja zraka (MON\_AIR\_p) i lokacije meteoroloških postaja MON\_MET\_p. Baza podataka mjerenja kvalitete zraka se sastoji od 15 različitih tablica. Relacijske veze između tablica mogu biti između samo dvije tablice, a jednako tako tablica može biti povezana s više drugih tablica. Tako je tablica Opći podaci o postaji u vezi s više drugih tablica kao što su Lokacije postaje, Karakteristike mjerenja, Statistika... Ukupno u cijeloj bazi podataka mjerenja kvalitete zraka postoji 24 relacijske veze. Sama baza podataka mjerenja kvalitete zraka je pod nazivom mon\_airq\_v2 i kreirana je na serveru DHMZ-GIS-DB. Baza sadrži prostorne slojeve i tablice za pohranu podataka mjerenja kvalitete zraka i meteoroloških mjerenja. Za pristup navedenoj bazi podataka treba kreirati konekciju koristeći alat ArcGIS Pro Desktop programske opreme.

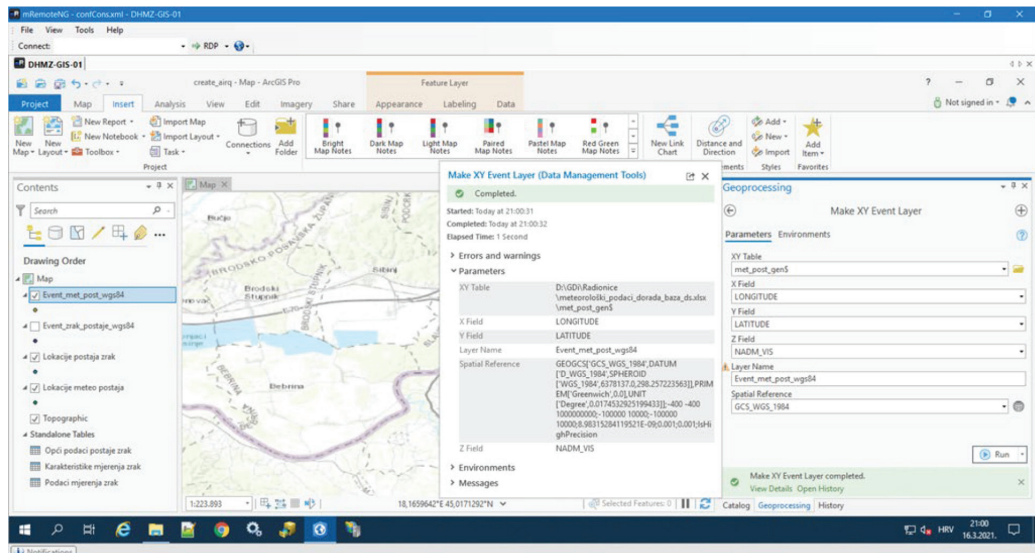


Slika 1. Kreiranje konekcije na bazu

Prije učitavanja podataka u Geodatabase treba pripremiti podatke u tablici kako bi odgovarali strukturi naše baze. Prije unosa te podatke treba analizirati i obratiti pažnju na: kontrolu širine polja (problem bi mogao nastati ako se odreže dio zapisa), usporedbu tipova stupaca u tablici i tipova polja u bazi (brojčani ili tekst format, datum...), kontrolu mjernih jedinica (po potrebi preračunati da bi se uskladilo s onim što je definirano u bazi), kodiranje prema vrijednostima iz domena (ako dodajemo kolone poželjno ih nazvati kako se zovu u bazi i u te nove kolone unosimo kodove onako kako su definirani u domeni), učitavaju se podaci iz jednog lista (a koji spremamo kao .csv file), nazivi stupaca (NE razmaci, ne posebni znakovi (/-.&...) i/ili dijakritički znakovi, mogu se koristiti samo slova i brojevi, bez razmaka, ne broj na prvom mjestu, samo podcrta (\_) ako treba razmak, poželjno ne

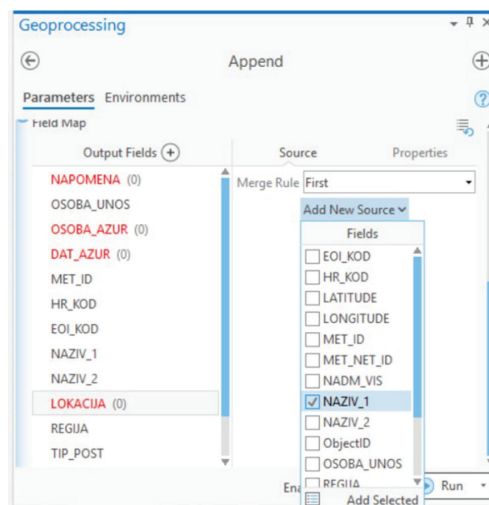


predugački nazivi), poželjno je imenovati listove u tablici kako bi kod učitavanja u bazu bilo razumljivije što treba i kamo učitati. Nakon kontrole podataka kreće se na učitavanje podataka u Geodatabase koristeći sve alate ArcGIS Pro-a. Prvo je potrebno generirati prostorne podatke koristeći alat Make XY Event layer. Treba odrediti koji se stupci koriste za x, y i z koordinate. U našem slučaju to su geografska dužina i širina (kod korištenja decimalnih stupnjeva treba upotrijebiti najmanje 6 decimala) u WGS84 koordinatnom sustavu.



Slika 2. Generiranje prostornih podataka u Event layer-u

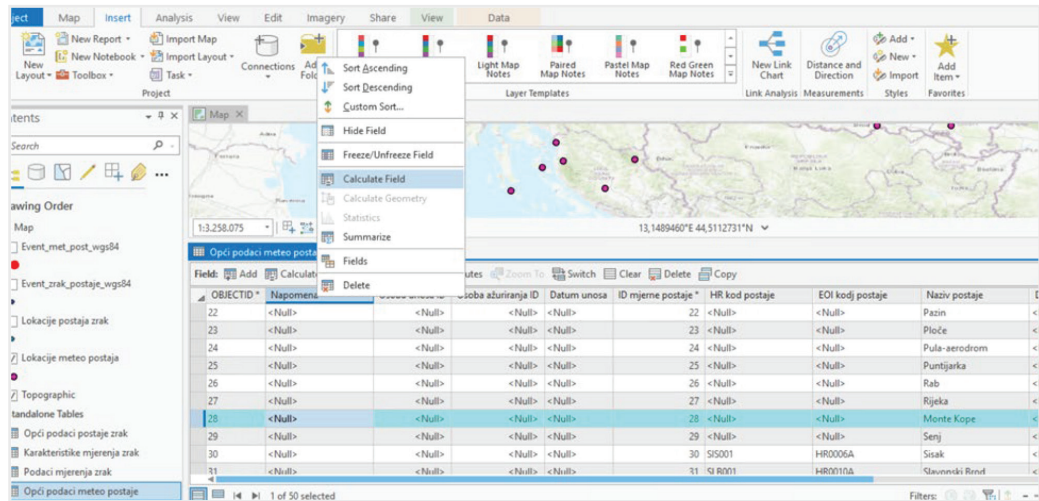
Podaci se pohranjuju u bazu korištenjem alata APPEND gdje se polja automatski kartiraju (eng. mapping). U slučaju da se polja nisu automatski povezala ručno se kartira polje i povezuje s poljem iz tablice.



Slika 3. Kartiranje polja



Daljnja obrada, popunjavanje podataka u bazi, promjene i drugo, mogu se raditi kalkulacijom za odabrana polja u tablici.



Slika 4. Izrada kalkulacije podataka

## REZULTATI

Izradom višekorisničke baze podataka u geografsko informacijskom sustavu povezani su podaci različitih vrsta mjerenja, odnosno parametara kvalitete zraka, meteorološki podaci, podaci gravimetrije i kemijskog sastava oborine te je omogućena njihova lakša međusobna manipulacija i vizualni prikaz. Vizualni prikaz podataka je automatiziran i vidljiv i na GIS portalu. Za automatiziran prikaz potrebno je jednom unaprijed odrediti način izračuna statističkih parametara, graničnih i ciljnih vrijednosti, gornje i donje granice procjene za onečišćujuće tvari kvalitete zraka. Kasnije se dodavanjem novih, verificiranih podataka u bazu te vrijednosti izračunavaju automatski.

## ZAKLJUČCI

Izrada baze podataka u Enterprise Geodatabase okruženju omogućuje povezanost prostornih slojeva (lokacije postaja) i atributnih tablica podataka. Podaci se u bazu mogu unositi preko tablice gdje se polja ako su dobro upisana mogu automatski povezati. Potrebno je puno više pažnje posvetiti strukturiranju podataka u tablici prije samog unošenja kako bi kasniji unos bio što jednostavniji, bez ili sa što manje ručno kartiranih polja. Geodatabase je sastavni dio GIS-a i daje podršku raznim aplikacijama unutar tog sustava, čime se u bilo kojoj GIS aplikaciji mogu koristiti podaci iz baze za izvođenje različitih željenih naredbi. Sastavni dio GIS-a je i GIS portal gdje se podaci iz baze mogu vizualno prikazati. Vizualnim prikazom podataka uz unaprijed određene statističke parametre i razina onečišćujućih tvari u zraku postiže se djelomična automatizacija i ubrzava proces izrade različitih znanstvenih i stručnih podloga.



## LITERATURA

- Direktiva 2004/107/EK Europskog parlamenta i Vijeća o arsenu, kadmiju, živi, niklu i policikličkim aromatskim ugljikovodicima u zraku od 15. prosinca 2004.  
(<https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/dee62cd1-36e5-11ec-8daf-01aa75ed71a1/language-hr/format-PDF/source-search>)
- Direktiva 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o kvaliteti zraka i čišćem zraku za Europu (SL L 152, 11. 6. 2008.). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/ALL/?uri=celex%3A32008L0050> (7. svibnja 2021.)
- Esri (2019). Introduction to GIS Using ArcGIS: Course Workbook. United States of America
- Esri (2019). ArcGIS Pro: Essential Workflows: Course Workbook. United States of America
- Esri (2019). Spatial Analysis with ArcGIS Pro: Course Workbook. United States of America
- Esri (2021). Putting ArcGIS Pro to Use Across Your Organization: Course Workbook. United States of America
- NN 77/2020 - Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku / Regulation on levels of air pollutants ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020\\_07\\_77\\_1465.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020_07_77_1465.html)) (accessed 11.22.21)



Poster presentation

Valentina Jagić<sup>1</sup>, Vesna Gugec<sup>1</sup>

## DEVELOPMENT OF A MULTI-USER DATABASE AIR QUALITY NETWORK IN THE GIS FOR THE TERRITORY OF REPUBLIC OF CROATIA

### ABSTRACT

*The development of the database starts with the development of the conceptual database schema, which after that is creating physical model. The physical model of the air quality measurement database was developed in the form of ESRI Multiuser geobase of data. The database consists spatial layers of data, tables, relations between them and catalogues. Data on air quality measurements, meteorological measurements and precipitation chemistry are included in the database. The measurement data are hourly and serve as basic data from which all statistics and other analyses are made as appropriate. The data must be carefully analyzed and structured before entering so the fields can be mapped automatically when there filling in. The multi-user database is an integral part of the GIS (Geographic Information System) and GIS portal where data from the database can be visually displayed which achieve partial automation and accelerating the process of creating various scientific and expert studies.*

**Keywords:** database, Geodatabase, GIS

Corresponding author: [valentina.jagic@cirus.dhz.hr](mailto:valentina.jagic@cirus.dhz.hr)

<sup>1</sup> Croatian Meteorological and Hidrologycal service, Ravnice 48, 10000 Zagreb





Oral presentation

**Mirela Poljanac<sup>1</sup>, Elvira Horvatić Viduka<sup>1</sup>,**

**Nirvana Franković Mihelj<sup>2</sup>, Iva Švedek<sup>1</sup>, Vladimir Jelavić<sup>1</sup>, Valentina-Delija Ružić<sup>1</sup>**

## **SYNERGY OF POLICIES FOR A MORE EFFICIENT TACKLING OF CLIMATE CHANGE AND AIR POLLUTION IN CROATIA**

### **ABSTRACT**

Air pollution and climate change, although with different physical manifestations, are both closely linked with regard to cause and risks. Fossil fuels and wood biomass burning are the main anthropogenic sources of greenhouse gas and air pollutant emissions that change the composition of the atmosphere. Some pollutants responsible for air quality deterioration are also behind global warming, despite their short lifetimes in the atmosphere. In this regard, black carbon (BC) is highlighted as one of the components of fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) and a short-lived climate pollutant (SLCP). The question is whether current policies to address climate change and air pollution in Croatia are in synergy (e.g. wood biomass combustion in the residential sector). This paper gives an overview of emissions and emission projections of greenhouse gas (GHG) and of some key air pollutants in Croatia, discussing the interconnections and importance of the residential sector and road transport sector as key sources of urban air pollution. An overview of the current state of air quality in the case of particulate matter in Croatia is also given. In addition, several funding mechanisms for implementing climate change and air protection policies in Croatia are considered.

**Keywords:** *air pollution, black carbon (BC), climate change, funding*

### **INTRODUCTION**

Air pollution and climate change are linked in many ways. They have similar causes which can be generated by humans, like burning fossil fuels, cutting down rainforests, farming livestock (EC, 2021.) or natural, like erupting volcanoes, earthquakes, dust storms, forest fires, emissions from vegetation, etc. (Fann, 2016). Although regulated under separated conventions: the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) and UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (CLRTAP), effective tackling that would comprise the synergy of policy and measures (PaMs) in Croatia (MESDa, 2021; MEE, 2019) is needed. Here, in light of that, we present the current and future state of emissions for greenhouse gas (GHG) and chosen key air pollutants in Croatia with the state of air quality. Considering the key sources of emissions on national level, the most effective PaMs for their reduction are observed. The areas with the highest concentrations of chosen parameters in Croatia on national and local level have been detected, considering the PaMs in place to reduce them. Contradictions addressing policy and strategies for climate change and air pollution are observed. Through funding mechanisms, Croatia strives to conduct and intensify implementation of climate change and air protection PaMs and resolve existing contradictions.

### **Climate change and air pollution**

Climate change and air pollution are perceived as two global threats to people's health and the environment (EC, 2010). They are the result of industrialization and excessive consumption of goods. Both are aggravated by burning fossil fuels, increasing livestock farming, deforestation and other human activities, which then result with increasing CO<sub>2</sub>

Dopisni autor: [mirela.poljanac@ekonerg.hr](mailto:mirela.poljanac@ekonerg.hr)

<sup>1</sup> EKONERG Ltd., Koranska 5, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> Environmental Protection and Energy Efficiency Fund, Radnička cesta 80, Zagreb, Croatia



emissions and other GHG (e.g. CH<sub>4</sub>), generating air pollutants (e.g. NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, PM), and forming secondary pollutants (e.g. tropospheric O<sub>3</sub>) which are the main reason of air pollution. They are interconnected because the chemical components in the atmosphere affect both; through complex interactions, changes in one inevitably cause changes in the other. Some components have a warming effect on the climate (e.g. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, BC), other cooling (e.g. SO<sub>2</sub>, mineral dust), while some may have both effects (e.g. NO<sub>x</sub>) (IPPC, 2013). An example of the influence of some components in the atmosphere are presented on Figure 1. The net effect of climate forcers not covered by the Kyoto Protocol is considered global cooling and in the period 1990-2015, the emissions of those climate forcers have decreased in Europe (APCS, 2018).

	Air pollutant	Greenhouse gas	Climate Impacts	Health / Ecosystem impacts	Lifetime in atmosphere	Impact scale
Particulate Matter (PM <sub>2.5</sub> )	✓	✗		✓	Days/weeks	local regional
Nitrogen Oxides (NO <sub>x</sub> )	✓	✗		✓	Days/weeks	local regional
Black carbon (BC)	✓	✗		✓	Days SLCP	local regional
Sulfur Dioxide (SO <sub>2</sub> )	✓	✗		✓	Few days	local regional
Carbon Dioxide (CO <sub>2</sub> )	✗	✓		✗	Years	global

**Figure 1.** An example of the influence of some components in the atmosphere  
Source: (IPCC, 2001, etc.), prepared by Ekoneg Ltd, 2021

CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and BC (on snow) are the top three components of positive radiative forcing – so-called climate forcers (IPCC, 2013; APCS, 2018). Black carbon (BC) (soot, black smoke), a component of PM<sub>2.5</sub>, is an air pollutant that is short-lived climate forcers (SLCP) and contributes directly to global warming in the short term. This SLCP is highlighted due to its harmful effects to people, ecosystems and its impact on the climate. When deposited on ice and snow, it reduces the surface albedo and causes the warming and melting of ice / snow (CCAC, 2021). BC inhalation is associated with health problems, including respiratory and cardiovascular diseases, and cancer (WHO, 2012). The main source of BC in Croatia, according to the IIR 2021 (MESDb, 2021), is the energy sector (96.2 % contribution to the total BC emission in 2019). The key categories are wooden biomass combustion in the residential sector (71.4 %) and the road transport sector (16.8 %).

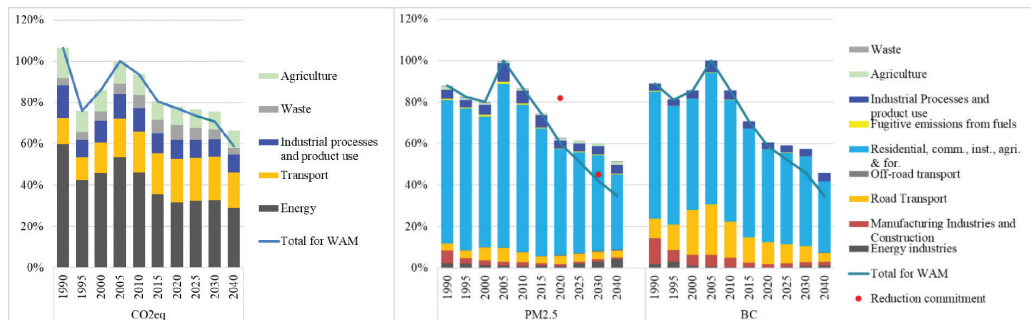
The main causes of climate change are GHG emissions (mostly CO<sub>2</sub> produced by human activities), while the most serious pollutants, in terms of harm to human health, are PM, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> (EEA, 2020). By 2020, the CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere had risen to 48 %, while in 2019 the global average temperature reached 1.1 °C above its pre-



industrial level (before 1750). An increase of 2 °C compared to the temperature in pre-industrial times is associated with serious negative impacts to the natural environment and human health and wellbeing, including a much higher risk that dangerous and possibly catastrophic changes in the global environment will occur. The international community has recognised the need to keep warming well below 2 °C and pursues efforts to limit it to 1.5 °C (EC, 2021).

## The state of emissions and emission projections

National historical emissions of CO<sub>2</sub>, PM and BC in the period 1990 – 2019 and emission projections up to 2040 are presented in Figure 2. In the period 1990 - 2040, the energy sector will be the main contributor to CO<sub>2</sub> emissions, while the residential sector (as part of the energy sector) is the main contributor to PM and BC emissions. It should be noted that biomass burning in the residential sector has the main contribution to PM and BC emissions, but at the same time does not contribute to national CO<sub>2</sub> emissions. National strategic and planning documents (OG 25/2020; OG 63/2021; OG 46/2020; OG 140/2020), assumed a further high consumption of wood biomass in the future, so the most efficient PaM for particulates emissions reduction is the replacement of traditional wood stoves/fireplaces with new technologies that have significantly lower particulate emissions. The transport sector is the second key source of CO<sub>2</sub> and BC emissions.



**Figure 2.** Historical and projected emissions for CO<sub>2</sub>eq, PM<sub>2.5</sub> and BC, for WM and WAM scenarios. Emissions are scaled to the level of total emissions in 2005.

Source: (UNFCCC, 2021; CEIP, 2021), prepared by Ekoneg Ltd.

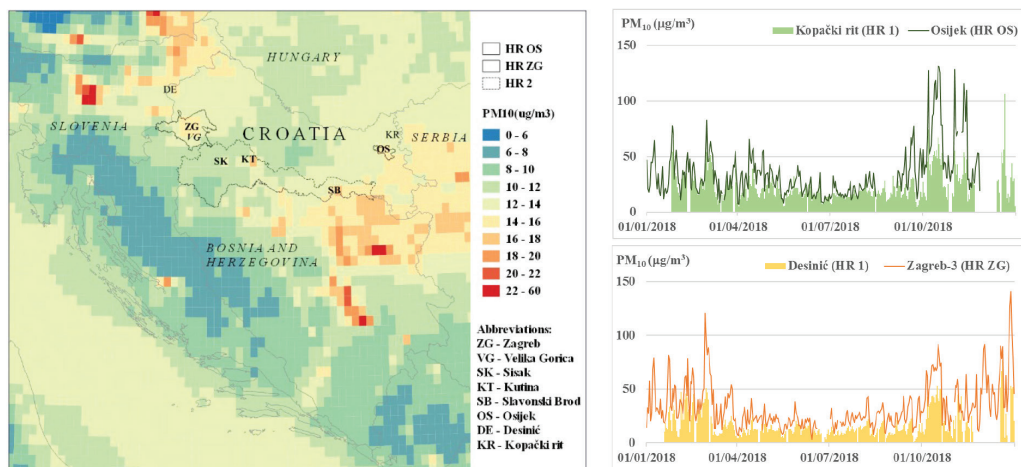
Fossil fuels and wood biomass have a dominant role in the total primary energy supply in Croatia (IEA, 2018). According to inventory files (CEIP, 2021) in 2019, domination in the total fuels consumptions has fossil fuels (78 %), following with biomass (22 %). In the residential sector the most popular fuel is firewood (69 %), commonly used as a primary or secondary home heating fuel. Its popularity comes from a lower price in comparison to other types of energy source, ability to warm a place quickly, market availability, and use in fireplaces and stoves that give homes a cosy feeling. It is the general belief that wood is natural, so wood smoke is a natural substance, and these cannot be harmful. However, it has been scientifically well established that wood burning and wood smoke result in health-harmful pollutants, including several carcinogenic compounds (EIA, 2021).





## Particle air pollution in Croatia

The territory of Croatia is divided into five zones and four agglomerations, according to legal obligations, based on Directive 2008/50/EC. Two agglomerations (HR ZG, HR OS) and one zone (HR 2) were in non-compliance with the  $PM_{10}$  limit value in the year 2018. The agglomeration HR ZG and zone HR 2 were also in non-compliance with the  $PM_{2.5}$  limit value (see Figure 3 right). In the year 2018: Zagreb (HR ZG), Osijek (HR OS), Sisak, Kutina and Slavonski Brod (all in HR 2) had an exceedance of the  $PM_{10}$  daily limit value. Kutina also had an exceedance of the  $PM_{10}$  annual limit value, while Slavonski Brod (HR 2) and Velika Gorica (HR ZG) exceeded the  $PM_{2.5}$  annual limit value (CEAN, 2019). Due to non-compliance with the  $PM_{10}$  or  $PM_{2.5}$  limit values in the period 2013-2016, cities adopted air quality action plans. Air quality action plans stated that the residential sector (domestic heating) and the road transport sector were important sources of particle pollution in all cities. Additionally, the industry sector was an important source of particle pollution in Kutina and Sisak, while Slavonski Brod was significantly exposed to trans-border particle pollution. According to a source apportionment study based on  $PM_{2.5}$  chemical composition at a Zagreb urban background station (Perrone et al. 2018), particles from biomass burning contributed with 48 %, while secondary pollutants contributed with 27 % to the average  $PM_{2.5}$  concentration during the winter months of 2013. Secondary pollutants (sulphates, nitrates) indicate long-range pollution transport, while particles from biomass burning could be of local or cross-border origin.



**Figure 3.** Annual  $PM_{10}$  map (left) and measured  $PM_{10}$  daily concentrations (right), 2018  
 Source: EMEP MSC-W. 2021 (left), MESDc 2021 (right), prepared by Ekoneg Ltd.

Measurements at the rural stations Desinić and Kopački rit (Figure 3 right) show that in the HR 1 zone the background concentrations of  $PM_{10}$  were close to or even exceeded the  $PM_{10}$  limit values in 2018. The EMEP model results for 2018 (Figure 3 left) suggested that background particle pollution is particularly high along the eastern Croatian border with Bosnia and Hercegovina as well with Serbia, also along the northern border with Slovenia. Very high rural background  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  pollution during winter requires



the implementation of very extensive mitigation measures on the local level in the continental parts of Croatia.

### **Local air pollution policy and climate policy**

At the municipality level, air pollution mitigation measures have been set out in the air quality action plan to fulfil the requirements of Directive 2008/50/EC, while measures to reduce GHG emissions are set by voluntary policies and defined in the document Sustainable Energy (and Climate) Action Plan (SE(C)AP). The cities of Sisak, Osijek and Zagreb adopted their SEAPs a few years before they adopted air quality plans (MESD, 2021). Since the residential sector is the main source of PM emission, especially in wintertime, various types of mitigation measures are set to “speed up” emission reductions. There are some discrepancies between mitigation measures in air pollution action plans and overall climate policy. For example, for cutting PM<sub>2,5</sub> and PM<sub>10</sub> emissions from wood burning in households, proposed mitigation measures include the expansion of the natural gas distribution network as well as the expansion of the district heating network. This means that wood, which is a climate neutral fuel, should be replaced with fossil fuel – natural gas. What they have in common is the promotion of energy efficiency in the building sector (apartment buildings and family houses). In the action plans, the focus is on family houses (key source of PM).

### **Funding mechanisms for implementing climate change and air protection policies**

The Republic of Croatia, through the Environmental Protection and Energy Efficiency Fund provides funds for the implementation of air and climate protection policies defined by strategic and planning documents. Funds are provided for key emission sources through several programs in the energy sector and road transport sector. Emissions of air pollutants and GHG are directly and indirectly reduced through the implementation of energy efficiency measures and the implementation of renewable energy sources. Funds provided for the implementation of energy efficiency measures in the building sector for the period 2015 – 2020 are as follows: the Programme of energy renovation of family houses (with a secured amount of HRK 836 million), the Programme of energy renovation of multi-apartment buildings (with the secured amount of HRK 195 million), and the Programme of energy renovation of public buildings (with the secured amount of HRK 204 million). Part of the investment was allocated for co-financing the replacement of the conventional wood-burning stoves and boilers with high particle emissions with new devices that ensure low particle emissions in the burning of biomass, i.e. using better combustion technologies. To ensure the continuity of energy renovation in the building sector, the Government of the Republic of Croatia adopted the Decision on extending the financing of the Programme of energy renovation of family houses up to 2023 with 400 million HRK.

## **CONCLUSIONS**

An overview of the status of air quality, emissions, and emission projections in Croatia shows that the key polluter is the energy sector. The main source of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> and



BC emissions is the residential sector, with domination of wood biomass combustion in household furnaces (stoves, fireplaces, boilers). Croatia has prescribed and set PaMs to meet international and EU obligations, the implementation of which is mandatory, and Croatia will take part in the global effort to reduce GHG emissions, decarbonise its economy and reduce air pollution and improve air quality. The most desirable PaM in the residential sector is the replacement of conventional wood-burning stoves/fireplaces with new technologies with low particulate emissions. Implementation of PaMs related to the energy efficiency measures and promotion of renewables is partly financed through the Environmental Protection and Energy Efficiency Fund. A further step for an efficient tackling of climate change and air pollution in Croatia is to evaluate the results and cost effectiveness of the implementation of PaMs in the residential sector. Geostatistical data on the change of fuel type and/or fuel combustion technology type are needed for this evaluation. The result of this evaluation should clarify the connection of PaMs on the local and national levels.

## LITERATURE

- APCS (Air Pollution & Climate Secretariat). 2018. Acid News: Climate forcers that increase or decrease warming, Göteborg, Sweden.
- CAEN (Croatian Agency for Environment and Nature). 2019. Izvješće o praćenju kvalitete zraka na području Republike Hrvatske za 2018. godinu, Zagreb, Hrvatska.
- CCAC (The Climate and Clean Air Coalition to Reduce Short-Lived Climate Pollutants). 2021. Black carbon. United Nations Environment Programme. <https://www.ccacoalition.org/en/slcps/black-carbon>. 3.9.2021.
- CEIP (EMEP Centre on Emission Inventories and Projections). 2021. Inventory files: NFR 1990–2019, Annex IV Projections, <https://www.ceip.at/status-of-reporting-and-review-results/2021-submissions>. 12.7.2021.
- EC (European Commission). 2010. Science for Environment policy, DG Environment News Alert Service, Special Issue: Air Pollution and Climate Change, Reducing black carbon emissions benefits both climate and health.
- EC (European Commission). 2021. Causes of climate change [https://ec.europa.eu/clima/change/causes\\_en](https://ec.europa.eu/clima/change/causes_en) (11.9.2021.).
- EEA (European Environment Agency). 2020. Air quality in Europe — 2020 report, EEA Report No 9/2020.
- EIA (U.S. Energy Information Administration). 2021. Wood Smoke and Your Health. <https://www.epa.gov/burnwise/wood-smoke-and-your-health>. 5.7.2021.
- EMEP MSC-W (European Monitoring and Evaluation Programme, Meteorological Synthesizing Centre - West). 2021. Modelled air concentrations and depositions.
- Fann, N., T. Brennan, P. Dolwick, J.L. Gamble, V. Ilacqua, L. Kolb, C.G. Nolte, T.L. Spero, and L. Ziska. 2016: Ch. 3: Air Quality Impacts. The Impacts of Climate Change on Human Health in the United States: A Scientific Assessment. U.S. Global Change Research Program, Washington, DC: 69–98
- IEA (International Energy Agency). 2018. Bioenergy: Croatia – 2018 update. Bioenergy policies and status of implementation.
- Integrated Energy-Climate Plan of the Republic of Croatia for the period from 2021 to 2030
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the



- Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, UK and NY, USA, pp. 1535.
- MEE (Ministry of Environment and Energy). 2019. National Air Pollution Control Programme (NAPCP), final version for the Republic of Croatia, Zagreb, Croatia.
- MESDa (Ministry of Economy and Sustainable Development). 2021. Report on implementation of policies and measures that reduce greenhouse gas emissions by sources or enhance removals by sinks, Republic of Croatia, Zagreb, Croatia.
- MESDb (Ministry of Economy and Sustainable Development). 2021. Republic of Croatia 2021 Informative Inventory Report (1990-2019) IIR2021, Zagreb, Croatia.
- MESDc (Ministry of Economy and Sustainable Development). 2021. Portal Air Quality in the Republic of Croatia. <http://iszz.azo.hr/iskzl> (7.9.2021).
- OG 25/2020 - Energy Development Strategy of the Republic of Croatia until 2030 with a view to 2050
- OG 46/2020 - Climate change adaptation strategy in the Republic of Croatia for the period up to 2040 with a view to 2070
- OG 140/2020 - Long-term strategy for the renovation of the national building stock of the Republic of Croatia until 2050
- OG 63/2021 - Low-Carbon Development Strategy of the Republic of Croatia until 2030 with a view to 2050
- Perrone M., Vratolis, S., Georgieva, E., Torok, S., Segal, K., Veleva, B., Osan, J., Beslic, I., Kertesz, Z., Pernigotti, D., Eleftheriadis, K. and Belis, C. 2018. Sources and geographic origin of particulate matter in urban areas of the Danube macro-region: the cases of Zagreb (Croatia), Budapest (Hungary) and Sofia (Bulgaria), Science Of The Total Environment, ISSN 0048-9697, 619-620, 2018, p. 1515-1529, JRC107486. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.092>
- UNFCCC. 2021. Projection tables for Croatia. <https://unfccc.int/BRs>. CRF tables for Croatia. <https://unfccc.int/ghg-inventories-annex-i-parties/2021>.
- WHO (World Health Organization). 2012. Health effects of black carbon; WHO Copenhagen, Denmark.



Usmeno priopćenje

Vedran Vađić<sup>1</sup>, Iva Baček<sup>2</sup>, Predrag Hercog<sup>1</sup>

## PRAVILO ZAOKRUŽIVANJA I RELEVANTNI PERCENTILI

### SAŽETAK

Pravilnik o praćenju kvalitete zraka (NN 72/2020) u poglavlju VI. Način dostavljanja podataka za potrebe informacijskog sustava zaštite zraka i godišnje izvješće propisuje da podaci o praćenju kvalitete zraka moraju biti dostupni u skladu sa zahtjevima za broj znamenki i zaokruživanje koji su propisani Provedbenom Odlukom IPR (2011/850/EU). IPR u prilogu I, poglavlju (A), odjeljak (2) propisuje da podaci trebaju biti dostupni s jednakim brojem znamenaka kako se koriste u mreži za praćenje, a zaokruživanje treba biti posljednji korak izračuna, tj. neposredno prije usporedbe rezultata s okolišnim ciljem, te se treba izvesti samo jednom slijedeći komercijalna pravila zaokruživanja koja su pojašnjena u vodiču za zajedničko razumijevanje Provedbene odluke IPR. Komercijalna pravila zaokruživanja zahtijevaju da se podaci o koncentracijama onečišćujućih tvari moraju uspoređivati s ciljevima zaštite okoliša (graničnom vrijednošću, ciljanom vrijednošću, itd.) s istom numeričkom točnošću koja se koristi za specifikaciju ciljeva zaštite okoliša u Direktivi. Pravilnik o praćenju kvalitete zraka u članku 23 propisuje da se za svako stalno mjerno mjesto mora za svaku kalendarsku godinu izraditi izvješće o praćenju kvalitete zraka. U stavku (3) istog članka propisano je da Izvješće mora sadržavati između ostalih izračunatih statističkih parametara onečišćenosti zraka i podatke o relevantnom percentilu za relevantna vremena usrednjavanja po pojedinim onečišćujućim tvarima. IPR u Članku 11, stavku 3 navodi da se za onečišćujuće tvari za koje su utvrđeni okolišni ciljevi izračunavaju između ostalih statističkih podataka i podaci o ukupnom broju dana prekoračenja, ako je utvrđena granična vrijednost po danu ili percentil 90,4 za frakciju PM<sub>10</sub> u posebnom slučaju kada se umjesto kontinuiranih mjerenja primjenjuju nasumična mjerenja. Također u vodiču za zajedničko razumijevanje Provedbene odluke IPR, pojašnjava se da u situacijama s vremenskim serijama s malim obuhvatom podataka, odgovarajuća percentilska vrijednost obično daje bolji pokazatelj kvalitete zraka od broja prekoračenja jer su vrijednosti percentila manje osjetljive na podatke koji nedostaju, te se preporučuje da se u takvim okolnostima koristi percentil. U ovom radu na primjerima je prikazano pravilo zaokruživanja kao i odnos između relevantnog broja prekoračenja i percentila za odgovarajuće granične i ciljne vrijednosti.

**Ključne riječi:** kvaliteta zraka, okoliš, percentil, zaokruživanje

### PRAVILO ZAOKRUŽIVANJA

Pravilnik o praćenju kvalitete zraka (NN 72/2020, u daljnjem tekstu: Pravilnik) u poglavlju VI. Način dostavljanja podataka za potrebe informacijskog sustava zaštite zraka i godišnjeg izvješća, u članku 22, stavak (3) i članku 23, stavak (4) propisuje da podaci o praćenju kvalitete zraka moraju biti dostupni u skladu sa zahtjevima za broj znamenki i zaokruživanje koji su propisani Provedbenom odlukom Komisije o utvrđivanju pravila za Direktive 2004/107/EZ i 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća u pogledu uzajamne razmjene informacija i izvješćivanja o kvaliteti zraka (2011/850/EU, u daljnjem tekstu: Provedbena odluka IPR).

Provedbena odluka IPR navodi u PRILOGU I u poglavlju (A) da podaci trebaju biti dostupni s jednakim brojem znamenaka kako se koriste u mreži za praćenje, a da zaokruživanje treba biti posljednji korak izračuna, tj. neposredno prije usporedbe rezultata s okolišnim ciljem, te se treba izvesti samo jednom slijedeći komercijalna pravila zaokruživanja (*commercial rounding rules*). Primjena komercijalnih pravila zaokruživanja pojašnjena su u vodiču za zajedničko razumijevanje Provedbene odluke IPR.

Komercijalna pravila zaokruživanja zahtijevaju da se podaci o koncentracijama

Dopisni autor: [vedran.vadic@ekonerg.hr](mailto:vedran.vadic@ekonerg.hr)

<sup>1</sup> Ekonerg - Institut za energetiku i zaštitu okoliša, Koranska 5, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja, Radnička cesta 80, Zagreb, Hrvatska



onečišćujućih tvari moraju uspoređivati s ciljevima zaštite okoliša (tj. graničnom vrijednošću, ciljanom vrijednošću, itd.) s istom numeričkom točnošću koja se koristi za specifikaciju ciljeva zaštite okoliša u Direktivi o kvaliteti zraka i čistom zraku za Europu (2008/50/EZ, u daljnjem tekstu: CAFE direktiva).

Za ocjenu i izvješćivanje o sukladnosti s okolišnim ciljevima (Skup podataka G) zakonski je zahtjev izvješćivanje s jednakom numeričkom točnošću kao što je navedeno u CAFE direktivi, to znači bez decimalnih znamenki i u slučaju onečišćujućih tvari kao što je benzo(a)piren (BaP). Unatoč tome, države članice potiču se da slijede dobru praksu te dostave barem jednu decimalnu znamenku pri dostavi agregiranih/statističkih podataka o prekoračenjima u skupu podataka G.

Za onečišćujuće tvari bez okolišnog cilja zaokruživanje treba izvršiti prema pravilima opisanim u Tablici 1.

**Tablica 1.** Pravila zaokruživanja za onečišćujuće tvari bez okolišnog cilja

Vrijednost x	Broj decimala	Prije zaokruživanja	Nakon zaokruživanja
$x \geq 10$	Cijeli broj	17,83	18
$1 \leq x < 10$	1 decimala	2,345	2,3
$0,1 \leq x < 1$	2 decimale	0,865	0,87
$0,01 \leq x < 0,1$	3 decimale	0,0419	0,042

Ova tablica se treba primjenjivati i na negativne vrijednosti pri usporedbi negativnih podataka s „negativnom granicom detekcije”.

### Primjeri:

Dnevna vrijednost PM<sub>10</sub> od 50,486 µg/m<sup>3</sup> zaokružuje se na 50 µg/m<sup>3</sup> primjenjujući komercijalna pravila zaokruživanja.

1. Ukoliko se ne primijene komercijalna pravila, mogle bi se dogoditi mnoge različite mogućnosti zaokruživanja (npr. zaokruživanje ove vrijednosti u prvom koraku na jednu znamenku daje 50,5 µg/m<sup>3</sup>, a zaokruživanje u drugom koraku 51 µg/m<sup>3</sup>. Kada se uspoređuje ova vrijednost s dnevnom graničnom vrijednošću od 50 µg/m<sup>3</sup>, rezultat bi bio prekoračenje. Stoga je važno slijediti komercijalnu konvenciju.
2. Satna vrijednost ozona (O<sub>3</sub>) od 180,49 µg/m<sup>3</sup> zaokružuje se na 180 µg/m<sup>3</sup>. Pri usporedbi ove vrijednosti s pragom obavješćivanja od 180 µg/m<sup>3</sup> rezultat nije prekoračenje.
3. Satna vrijednost ozona (O<sub>3</sub>) od 180,50 µg/m<sup>3</sup> zaokružuje se na 181 µg/m<sup>3</sup>. Kada se ova vrijednost uspoređuje s pragom obavješćivanja od 180 µg/m<sup>3</sup>, rezultat je prekoračenje praga obavješćivanja.
4. Godišnja vrijednost benzo(a)antracena od 1,428 ng/m<sup>3</sup> zaokružuje se na 1,4 ng/m<sup>3</sup>. jer je benzo(a)antracen onečišćujuća tvar bez okolišnog cilja, stoga će se koristiti tablica za onečišćujuće tvari bez okolišnog cilja.

Obuhvat podataka (OP) je udio valjanih mjerenja u odnosu na potreban broj dana/sati u kojima se mjerenja moraju provesti (tj. kako zahtijeva cilj vremenske pokrivenosti), a





prikazuje se uvijek u postocima. Obuhvat podataka od 90 % je zadovoljen ako je postotak najmanje 89,5 %, jer se zaokružuje na 90 (odnosno OP od 85 % je zadovoljen ako je postotak najmanje 84,5 %, jer se zaokružuje na 85).

### **Specifičnost za izračun za AEI/PPI**

Odredbe za izračun pokazatelja prosječne izloženosti (PPI, engl. *average exposure indicator*, AEI) propisuju da kako bi se osigurao transparentan i jednoznačan izračun prijavljenog AEI, potrebno je poštivati sljedeći postupak:

Zaokruživanje treba obaviti samo u zadnjem koraku izračuna, a ne u bilo kojem koraku između. Komercijalna pravila zaokruživanja primjenjuju se na isti način kao i za ostale standarde poput graničnih vrijednosti, ali kada se prikazuju vrijednosti AEI brojevi se trebaju zaokružiti na jednu decimalu.

AQUILA (Network of Air Quality Reference Laboratories) je preporučila da početni pragovi koncentracije AEI budu predstavljeni jednom decimalom (8,5, 13,0, 18,0 i 22,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) te numeričku točnost AEI-a dobivenu u praksi u državi članici treba zaokružiti na jednu (1) decimalu.

### **Specifičnost za vrijednosti ispod granice detekcije i negativne vrijednosti - Postupanje s vrijednostima ispod granice detekcije:**

- Za sva mjerenja, osnovne vrijednosti koje su veće ili jednake negativnoj granici detekcije (-DL), prihvaćaju se onakve kakve jesu, (uz oznaku) i koriste se za daljnje procjene i u sva zbrajanja i izračune
- Primjer: Granica detekcije je 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- Vrijednost -3,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ispod je negativne granice detekcije i mora se odbaciti
- Vrijednost od -2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  jednaka je negativnoj granici detekcije i stoga se mora smatrati valjanom mjernom vrijednošću (uz oznaku (flag) - vrijednost ispod granice detekcije)
- U slučaju -2,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , -2,1 je manja od -2, tako da vrijednost treba odbaciti – jer vrijednost se zaokružuje na jedno decimalno mjesto sukladno tablici 1 ( $1 \leq | -2,1 | < 10$ ) i mora se odbaciti (ta vrijednost se ne uspoređuje s ciljevima zaštite okoliša pa se ne zaokružuje na broj znamenki kojim je propisana granična vrijednost (GV) ili ciljna vrijednost CV)

### **RELEVANTNI PERCENTILI**

Pravilnik o praćenju kvalitete zraka (NN 72/2020) u članku 23. propisuje da se za svako stalno mjerno mjesto mora za svaku kalendarsku godinu izraditi izvješće o praćenju kvalitete zraka. U stavku 3. navedenog članka propisano je da Izvješće mora sadržavati između ostalih izračunatih statističkih parametara onečišćenosti zraka i podatke o relevantnom percentilu za relevantna vremena usrednjavanja po pojedinim onečišćujućim tvarima.

Percentili su jedna od vrijednosti statističkih nizova, koji uređeni brožčani ili redosljedni niz dijele na jednake dijelove. Medijan dijeli niz na dva jednaka dijela, kvartili dijele niz na četiri, decili na deset, a percentili na stotinu jednakih dijelova.



U području praćenja kvalitete zraka percentili se primarno koriste kao dodatni pokazatelj broja prekoračenja određenog okolišnog cilja, a ne kao relevantan parametar koji se koristi za provjeru usklađenosti s okolišnim ciljem. Percentile treba koristiti za provjeru sukladnosti tamo gdje se primjenjuje Napomena 1. iz Priloga I.A CAFE direktive, odnosno ista napomena iz Priloga 8. Ciljevi kvalitete podataka iz Pravilnika, a odnosi se na nasumična mjerenja na stalnim mjernim mjestima.

Mogu se koristiti nasumična mjerenja umjesto neprekinutih mjerenja za benzen, olovo i lebdeće čestice, ako se Europskoj komisiji može dokazati da nesigurnost, uključujući i nesigurnost uzrokovanu nasumičnim uzorkovanjem, zadovoljava cilj kvalitete od 25% i da je vremenski obuhvat još uvijek veći od minimalnog vremenskog obuhvata za indikativna mjerenja. Nasumično uzorkovanje mora biti ravnomjerno raspoređeno tijekom godine, kako bi se izbjegla nesimetričnost rezultata. Nesigurnost uzrokovana nasumičnim uzorkovanjem može se odrediti postupkom iz HRN ISO 11222, Kvaliteta zraka – Određivanje nesigurnosti vremenskog srednjaka parametara kvalitete zraka (ISO 11222).

Ako se za procjenu zahtjeva granične vrijednosti koriste nasumična mjerenja, treba procijeniti 90,4 percentil (niže ili jednako  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) umjesto broja prekoračenja na koji znatno utječe pokrivenost podataka.

Također percentile treba koristiti kao parametar za provjeru sukladnosti s okolišnim ciljem pri indikativnim mjerenjima.

CAFE Direktiva (ANNEX 1), Pravilnik (Prilog 8) i Provedbena odluka IPR (čl. 11., st. 3.) propisuju da, ako se za procjenu zahtjeva granične vrijednosti za  $\text{PM}_{10}$  koriste nasumična mjerenja, treba procijeniti 90,4 percentil (niže ili jednako  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) umjesto broja prekoračenja na koji znatno utječe pokrivenost podataka. Također, u vodiču za zajedničko razumijevanje Provedbene odluke IPR, pojašnjava se da u situacijama s vremenskim serijama s malim obuhvatom podataka, odgovarajuća percentilska vrijednost obično daje bolji pokazatelj kvalitete zraka od broja prekoračenja (de Leeuw, 2012) jer su vrijednosti percentila manje osjetljive na podatke koji nedostaju, te se preporučuje da se u takvim okolnostima koristi percentil.

Osim za onečišćujuće tvari koje su propisane CAFE direktivom, Uredbom je propisan dozvoljen broj prekoračenja i za onečišćujuće tvari koje nisu propisane direktivama, a koje imaju propisane GV s obzirom na kvalitetu življenja (dodijavanje mirisom), a to su sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ), amonijak ( $\text{NH}_3$ ) i merkaptani.

**Tablica 3.** Odnosi između relevantnog broja prekoračenja i percentila za onečišćujuće tvari  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  i merkaptani

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Max broj dozvoljenih prekoračenja	Percentil
$\text{H}_2\text{S}$	dan	7	98,1 percentil
	sat	24	99,73 percentil
$\text{NH}_3$	dan	7	98,1 percentil
Merkaptani	dan	7	98,1 percentil





## Način izračuna relevantnog percentila

Y-percentil treba odabrati iz mjernih vrijednosti (validirane satne/dnevne /dnevni maksimalne 8-h koncentracije) navedenim u rastućem redosljedu:  $X_1 \leq X_2 \leq X_3 \leq \dots \leq X_k \leq \dots \leq X_{N-1} \leq X_N$

Y-ti percentil je koncentracija  $X_k$ , pri čemu se vrijednost k izračunava na sljedeći način:

$$k = q * N \quad (1)$$

gdje su  $q = Y/100$  i  $N =$  ukupan broj vrijednosti

Vrijednost ( $q*N$ ) treba zaokružiti na najbliži rang: vrijednosti  $<0,499999$  zaokružuju se na 0, a vrijednosti  $= 0,5$  zaokružuju se na 1). Do relevantnog percentila dolazi se na način da se traži jedan od brojeva u rastućem nizu, za satna mjerenja niz od 8760 brojeva, a za 24-satna niz od 365 brojeva.

Na primjer, satna GV za  $SO_2$  ne smije se prekoračiti više od 24 sata godišnje, stoga 25. najviša satna vrijednost mora biti manja ili jednaka  $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

U nizu od 8760 satnih uzoraka (za godinu dana) poredanih po rastućem redosljedu, k-broj 25. najveće vrijednosti je 8736. Treba imati na umu da ovaj percentil odgovara 25. najvišoj satnoj vrijednosti samo ako postoji puni (tj. 8760) ili gotovo puni skup podataka. Sukladno tome, prema formuli, relevantni percentil je:

$$q = \left(\frac{k}{N}\right) * 100 \quad (2)$$

ili u gore navedenom slučaju  $99,73 : \left(\frac{8736}{8760}\right) * 100 = 99,7260$

Percentil bi trebao biti određen na broj decimalnih mjesta potreban za jedinstveno prepoznavanje relevantne k-vrijednosti. U praksi to obično znači jedno decimalno mjesto za dnevne vrijednosti i dva decimalna mjesta za satne vrijednosti.

### Primjer korištenja percentila:

Ako se provode nasumična odnosno indikativna mjerenja  $PM_{10}$  (mjerenja koja se izvode manje redovito, ali koja ispunjavaju ostale ciljeve za kvalitetu podataka), npr. 4x15 dana (ravnomjerno raspoređeno tijekom godine u četiri različite sezone), za procjenu zahtjeva granične vrijednosti treba procijeniti 90,4 percentil umjesto broja prekoračenja na koji znatno utječe pokrivenost podataka.

Ako je 90,4 percentil veći od 50, to ukazuje da bi s punim opsegom mjerenja od 365 dana GV vjerojatno bila prekoračena više od dozvoljenih 35 puta. Ako je 90,4 percentil manji ili jednak 50 ukazuje nam da bi s punim opsegom mjerenja od 365 dana GV vjerojatno bila prekoračena manje od dozvoljenih 35 puta.

## ZAKLJUČCI

Podaci o koncentracijama onečišćujućih tvari moraju se uspoređivati s ciljevima zaštite okoliša (tj. graničnom vrijednošću, ciljanom vrijednošću, itd.) s istom numeričkom točnošću koja se koristi za specifikaciju ciljeva zaštite okoliša u Direktivi odnosno Uredbi sljedeći komercijalna pravila zaokruživanja.



Percentili se primarno koriste kao dodatni pokazatelj broja prekoračenja određenog okolišnog cilja, a ne kao relevantan parametar koji se koristi za provjeru usklađenosti. Percentili se, međutim, koriste za provjeru sukladnosti tamo gdje se koriste nasumična odnosno indikativna mjerenja umjesto neprekinutih mjerenja.

## LITERATURA

- Direktiva 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća. o kvaliteti zraka i čistom zraku za Europu od 21. svibnja 2008 (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050>)
- ISO 11222 - Air quality - Determination of the uncertainty of the time average of air quality measurements(<https://www.en-standard.eu/iso-11222-air-quality-determination-of-the-uncertainty-of-the-time-average-of-air-quality-measurements/>)
- de Leeuw F. 2012. AirBase: a valuable tool in air quality assessments at a European and local level. Bilthoven, ETC/ACM Technical Paper 2012/ 4.
- NN 72/2020 - Pravilnik o praćenju kvalitete zraka ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020\\_06\\_72\\_1410.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_06_72_1410.html)) (accesses 11.22.21)
- NN 77/2020 - Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku / Regulation on levels of air pollutants ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020\\_07\\_77\\_1465.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020_07_77_1465.html)) (accessed 11.22.21)
- Provedbena odluka Komisije o utvrđivanju pravila za Direktive 2004/107/EZ i 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća u pogledu uzajamne razmjene informacija i izvješćivanja o kvaliteti zraka (2011/850/EU)



Oral presentation

Vedran Vadić<sup>1</sup>, Iva Baček<sup>2</sup>, Predrag Hercog<sup>1</sup>

## COMMERCIAL ROUNDING RULES AND PERCENTILES

### ABSTRACT

*The Ordinance on monitoring air quality (OG 72/2020) in Chapter VI. Delivery of information for the purposes of the air quality Information system and annual reporting, stipulates that data should be made available with the same number of digits and rounding as prescribed by the Commission Implementing Decision (2011/850/EU) (IPR). The IPR in Annex I in Chapter (A), Section (2), prescribes that data should be made available with the same number of digits as they are used in the monitoring network. Rounding has to be the very last step of any calculation, i.e. immediately before comparing the result with the environmental objective and has to be done only once following the commercial rounding rules explained in the guide for a common understanding of the Commission Implementing Decision IPR. Commercial rounding rules require that assessment data regarding pollutant concentrations have to be compared to the environmental objectives (i.e. limit value, target value, etc.) in the same numerical accuracy as used for the specification of the environmental objective in the Directive. The Ordinance on monitoring air quality in Article 23 prescribes that for every fixed measurement site an annual air quality monitoring report must be made each year. Paragraph (3) of the same article prescribes that the Report must contain data on the relevant percentile for the relevant averaging times by pollutants, among other calculated statistical parameters of air pollution. The IPR in Article 11, paragraph 3 states that statistical data shall be calculated for pollutants with defined environmental objectives, and among other calculated statistical parameters, the total days in exceedance where a daily limit value is defined, or the 90.4 percentile for PM<sub>10</sub> in particular cases when random measurements are applied instead of continuous measurements.*

*In the guide for a common understanding of the IPR Implementing Decision, it is clarified that in situations with time series with a low data capture, the corresponding percentile value will normally give a better indication of the air quality than the number of exceedances where percentile values were shown to be less sensitive to missing data. It is recommended that in these circumstances the percentile is used.*

*Commercial rounding rules and the relationships between the relevant number of exceedances and percentiles for the relevant limit and target values is presented with used of examples.*

**Keywords:** *air quality, environment, percentile, rounding*

Corresponding author: [vedran.vadic@ekonerg.hr](mailto:vedran.vadic@ekonerg.hr)

<sup>1</sup> Ekonerg - Energy and Environment Protection Institute, Koranska 5, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Ministry of Economy and Sustainable Development, Radnička cesta 80, Zagreb, Hrvatska



# EMISIJE ONEČIŠĆENJA U ATMOSFERU





Usmeno priopćenje

Darijo Brzoja<sup>1</sup>, Velimir Milić<sup>1</sup>

## ANALIZA ODZIVA ADMS-URBAN I LOTOS-EUROS MODELA NA SMANJENJE EMISIJA NA PODRUČJU ZAGREBAČKE REGIJE

### SAŽETAK

Modeli za kvalitetu zraka osnovni su alat u planiranju budućih strategija za unaprjeđenje kvalitete zraka, uzimajući u obzir, prije svega EU i nacionalno zakonodavstvo. U svrhu istraživanja robusnosti projekcija koje daju, na području Zagrebačke regije primjenjeni su modeli Lotos-Euros (kemijski transportni model) i ADMS-Urban (disperzijski sustav za modeliranje u urbanim sredinama). Postavljen je eksperiment koji je obuhvaćao 26 različitih simulacija (13 simulacija po pojedinom sustavu za modeliranje): osnovnu simulaciju (BC – base case) s potpunim emisijama te simulacije s 25 % i 50 % reduciranim emisijama odabranih onečišćujućih tvari na domeni: NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NMVOC, NH<sub>3</sub>, PPM i ALL (simulacije u kojima su emisije svih spomenutih onečišćujućih tvari reducirane za 25 % i potom 50 %). Simulacije su postavljene za 2015. godinu. Kao rezultat smanjenja emisija, za svaki pojedini scenarij analizirane su koncentracije lebdećih čestica i ozona. U analizi je upotrijebljen i testiran FAIRMODE-ov novi „Delta“ alat specifično razvijen za potrebe ovakvih istraživanja. Sustavi za modeliranje su međusobno uspoređeni te je ispitana linearnost oba sustava i osjetljivost na smanjenje emisija na području Zagrebačke regije.

**Ključne riječi:** ADMS-Urban, FAIRMODE, kvaliteta zraka, Lotos-Euros, smanjenje emisija, Zagreb

### UVOD

Jedna od glavnih prednosti modela za kvalitetu zraka je njihova uporaba u planiranju budućih strategija za unaprjeđenje kvalitete zraka, uzimajući u obzir EU i nacionalno zakonodavstvo (npr. National Emissions reduction Commitments (NEC) Direktivu 2016/2284/EU). Budući da svaki matematički model za proračun koncentracija onečišćujućih tvari ima određene nesigurnosti, prije izdavanja bilo kakvih preporuka, važno je procijeniti osjetljivost (odziv) modela pri promjeni ulaznih podataka (npr. smanjenja emisija ili/i meteorologije) ili promjeni samog modela. U tu svrhu osnovana je radna skupina CT9 pri FAIRMODE-u (Forum za modeliranje kvalitete zraka), kao dio Joint Research Centra (JRC), pri Europskoj komisiji. Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ) je dugogodišnji član FAIRMODE zajednice i kao takav sudjeluje u raznim eksperimentima u kojima se sustavi za modeliranje ispituju i kontinuirano razvijaju s ciljem boljeg razumijevanja kvalitete zraka i kapaciteta za modeliranje kvalitete zraka. Jedan od naših najnovijih doprinosa bio je upravo u radnoj skupini CT9 gdje se kontinuirano istražuje robusnost projekcija koje daju modeli za kvalitetu zraka.

### METODOLOGIJA

U svrhu procjene osjetljivosti modela na smanjenje emisija, na području Zagrebačke regije primijenjeni su: ADMS-Urban, disperzijski model za procjenu onečišćenja u gradskim područjima i Lotos-Euros, kemijski transportni model. Eksperiment je obuhvaćao 26 različitih simulacija (13 simulacija po pojedinom sustavu za modeliranje): osnovnu simulaciju (BC – base case) s potpunim emisijama te simulacije s 25 % i 50 %

Dopisni autor: [brzoja@cirus.dhz.hr](mailto:brzoja@cirus.dhz.hr)

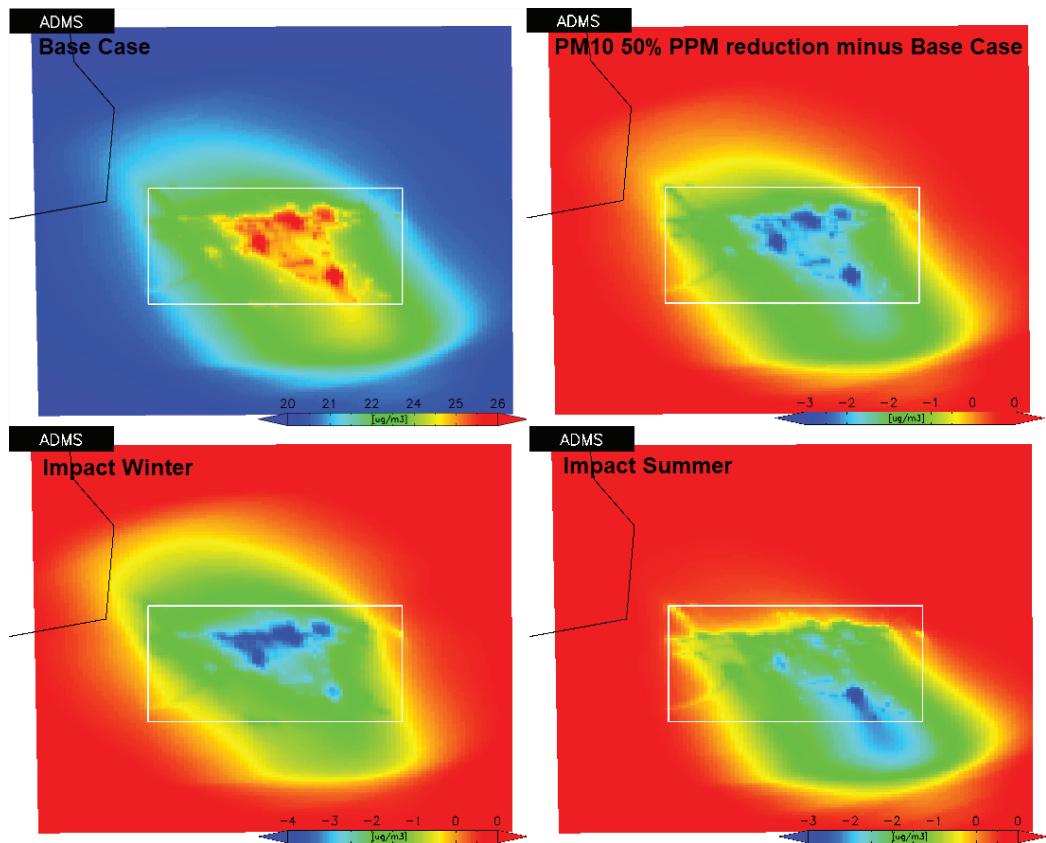
<sup>1</sup> Državni hidrometeorološki zavod, Ravnice 48, 10000 Zagreb



reduciranim emisijama odabranih onečišćujućih tvari na domeni:  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , NMVOC,  $\text{NH}_3$ , PPM i ALL (simulacije u kojima su emisije svih spomenutih onečišćujućih tvari reducirane za 25 % i potom 50 %). Simulacije su postavljene za 2015. godinu. ADMS-Urban model koristi satne meteorološke podatke s meteorološke postaje Zagreb-Maksimir, pozadinske koncentracije s postaje za kvalitetu zraka Desinić te emisije za područje aglomeracije Zagreb na rezoluciji 500 m x 500 m iz službenog katastra emisija (izvor: Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja). Uz emisije raspoređene u mreži, dva velika točkasta izvora modelirana su eksplicitno. Lotos-Euros model pogoni se ECMWF IFS (mreža F1280) meteorološkim podacima, a domena Zagrebačke regije (15,63°E - 16,33°E, 45,56°S - 46,16°N) na rezoluciji lon-lat: 0,1° x 0,05° ugniježđena je unutar Europske domene (10°W - 45°E, 30°N - 60°N) s rezolucijom lon-lat: 0,5° x 0,25°. U ovim simulacijama korištena je specifičnost Lotos-Euros kemijskog transportnog modela - shema „5 vertikalnih slojeva“ te CAMS-AP-v2.2 (2015.) emisijski inventar.

## REZULTATI I RASPRAVA

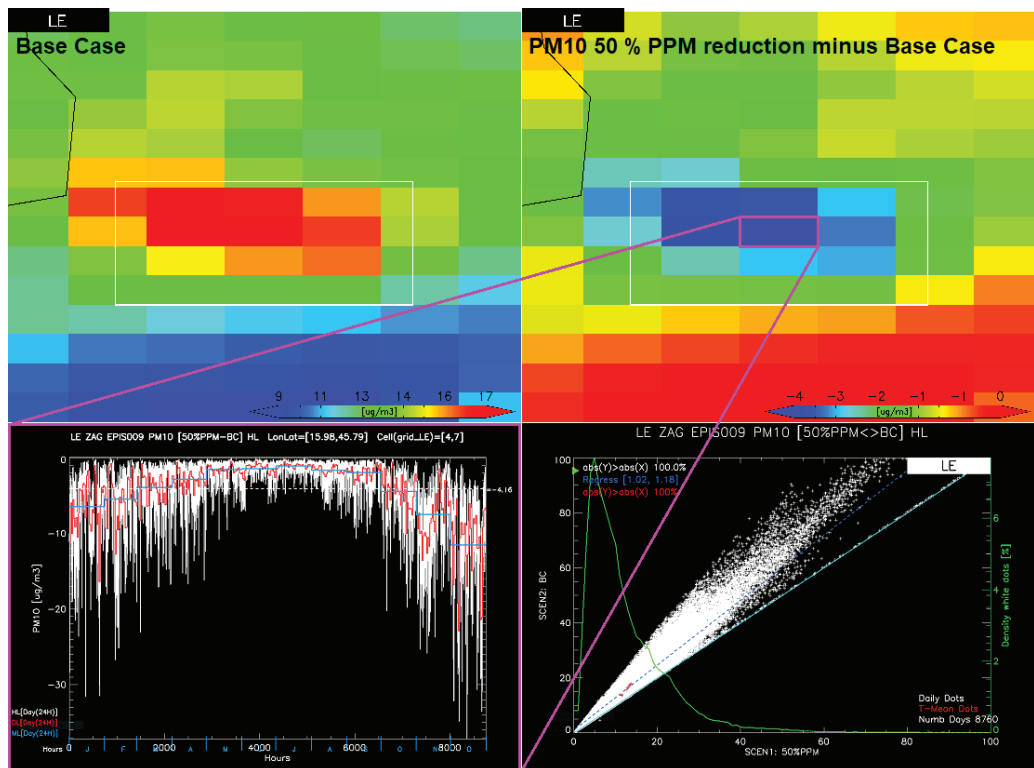
ADMS-Urban disperzijski model omogućava proračun koncentracija onečišćujućih tvari na visokoj rezoluciji, detaljno ukazujući na područja u aglomeraciji s najvećim onečišćenjem. Smanjenje emisija lebdećih čestica za 50 % na području domene najveći utjecaj ima na lokacije s najvećim prosječnim godišnjim koncentracijama (Slika 1 – gore). Pri tom utjecaj smanjenja emisija na koncentracije iznosom i položajem ovisi o godišnjem dobu, meteorološkim uvjetima (Slika 1 – dolje). Zimi je najveći efekt na sam grad (šire središte), a tijekom ljeta na jugoistočni dio domene (područje Velike Gorice). Slika 2. prikazuje isti scenarij gdje je za proračun upotrijebljen Lotos-Euros kemijski transportni model na rezoluciji 0,1° x 0,05°. I prema proračunu Lotos-Eurosa, najveći utjecaj smanjenje emisija ima na središte grada gdje je onečišćenje općenito najviše. Za ćeliju s najvećim godišnjim utjecajem efekt smanjenja na satne koncentracije  $\text{PM}_{10}$  je u rasponu od 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  do 37  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , a na dnevne koncentracije  $\text{PM}_{10}$  od 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  do 22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Prema Europskoj Direktivi o kvaliteti zraka i čistijem zraku za Europu (2008/50/EZ) prenesenoj u hrvatsku legislativu kroz Zakon o zaštiti zraka (NN127/19, 57/22), te druge propise i, specifično Uredbu o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 77/2020) jedna od graničnih vrijednosti za lebdeće čestice odnosi se upravo na srednju dnevnu koncentraciju  $\text{PM}_{10}$  koja ne bi smjela prekoračiti 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  više od 35 puta u kalendarskoj godini. Granična vrijednost za srednju godišnju koncentraciju je 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Onečišćenje zraka lebdećim česticama u Hrvatskoj prvenstveno je vezano uz zimski dio godine, stabilne atmosferske uvjete i snažan pritisak emisija iz malih kućnih ložišta. Zato je i II kategorija kvalitete zraka (obzirom na  $\text{PM}_{10}$ ) u najvećoj mjeri posljedica prekoračenja broja dozvoljenih dnevnih vrijednosti, a ne prekoračenja srednje godišnje koncentracije.



**Slika 1.** Srednja godišnja koncentracija lebdećih čestica ( $PM_{10}$ ) na području Zagrebačke regije dobivena proračunom ADMS-Urban modela – osnovna referentna simulacija (gore lijevo), utjecaj smanjenja emisija PPM za 50 % na srednju godišnju koncentraciju  $PM_{10}$  (gore desno), utjecaj smanjenja PPM na koncentracije  $PM_{10}$  tijekom zime (dolje lijevo), utjecaj smanjenja emisija PPM na koncentracije  $PM_{10}$  tijekom ljeta (dolje desno)

Prema analizi (Slika 2 – dolje lijevo), utjecaj smanjenja emisija na području grada ima mnogo veći efekt upravo na dnevne koncentracije lebdećih čestica ( $1 - 22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), i to osobito u zimskom dijelu godine kad je onečišćenje najveće i prekoračenja granične vrijednosti najučestalija, nego na srednju godišnju koncentraciju za koju je efekt smanjenja PPM za 50 % na području domene za ćeliju s maksimalnim utjecajem nekoliko puta manji ( $4.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Ovaj pozitivan zaključak osobito je važan u pogledu izrade akcijskih planova za smanjenje onečišćenja na nekom području, jer je efekt smanjenja emisija najveći upravo na mjestima i u razdobljima kad je onečišćenje najveće i broj nedozvoljenih prekoračenja najučestaliji.



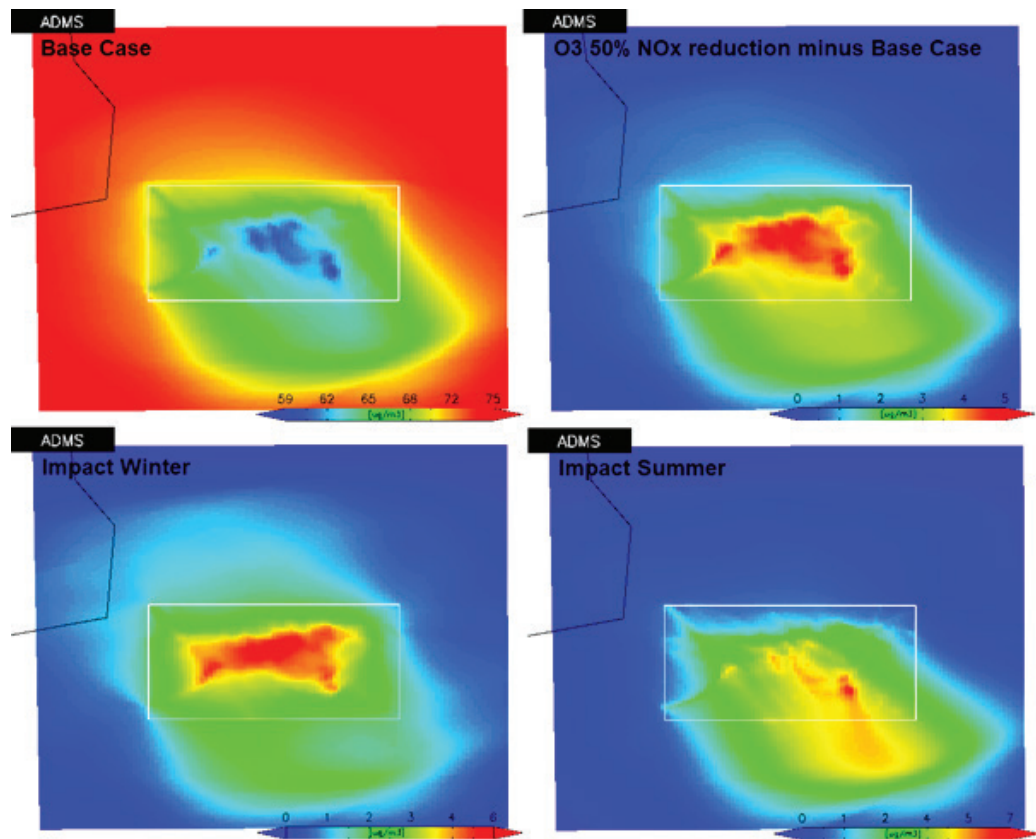


**Slika 2.** Srednja godišnja koncentracija lebdećih čestica ( $PM_{10}$ ) na području Zagrebačke regije dobivena proračunom Lotos-Euros modela – osnovna referentna simulacija (gore lijevo), utjecaj smanjenja emisija PPM za 50 % na srednju godišnju koncentraciju  $PM_{10}$  (gore desno), utjecaj smanjenja PPM na satne koncentracije  $PM_{10}$  za čeliju mreže u centru grada s najvećim godišnjim utjecajem (dolje lijevo), dijagram raspršenja vrijednosti BC simulacije i 50 % PPM simulacije (dolje desno)

Onečišćenje zraka prizemnim ozonom kompleksan je problem, obzirom da je ozon sekundarna onečišćujuća tvar, nastaje kemijskim reakcijama atmosferskih prekursora, ponajprije dušikovih oksida i lako hlapivih organskih spojeva uz prisustvo sunčeva zračenja. Uz to, značajno onečišćenje ozonom može biti i prekogranično obzirom da se u zraku zadržava od nekoliko sati do nekoliko tjedana pri čemu se može transportirati stotinama kilometara daleko od mjesta nastanka. Koncentracija ozona u pravilu je niža u centru urbanog područja zbog efekta titracije, odnosno zbog dinamike raspada molekula ozona koji se javlja na mjestima gdje je koncentracija dušikovih oksida i drugih onečišćujućih tvari u višku. Slika 3 pokazuje srednju godišnju koncentraciju  $O_3$  na području Zagreba proračunatu ADMS-Urban modelom te promjenu koncentracije ozona koja se događa kad se emisije dušikovih oksida na području domene smanje za 50 % (Slika 3 – gore desno). Na godišnjoj razini koncentracija ozona se smanjenjem emisija  $NO_x$  u centru grada povećava, no efekt povećanja za veći dio grada značajniji je zimi, nego ljeti kad je koncentracija viša i potencijalno prekoračuje ciljnu vrijednost. Ovakav rezultat sugerira da smanjenje prometa (kao najznačajnijeg izvora dušikovih oksida, ugljikovog monoksida i lako hlapivih organskih spojeva koji sudjeluju u formaciji prizemnog ozona) u centru grada djeluje u pravom smjeru kad je riječ o smanjenju onečišćenja ozonom jer ne povećava

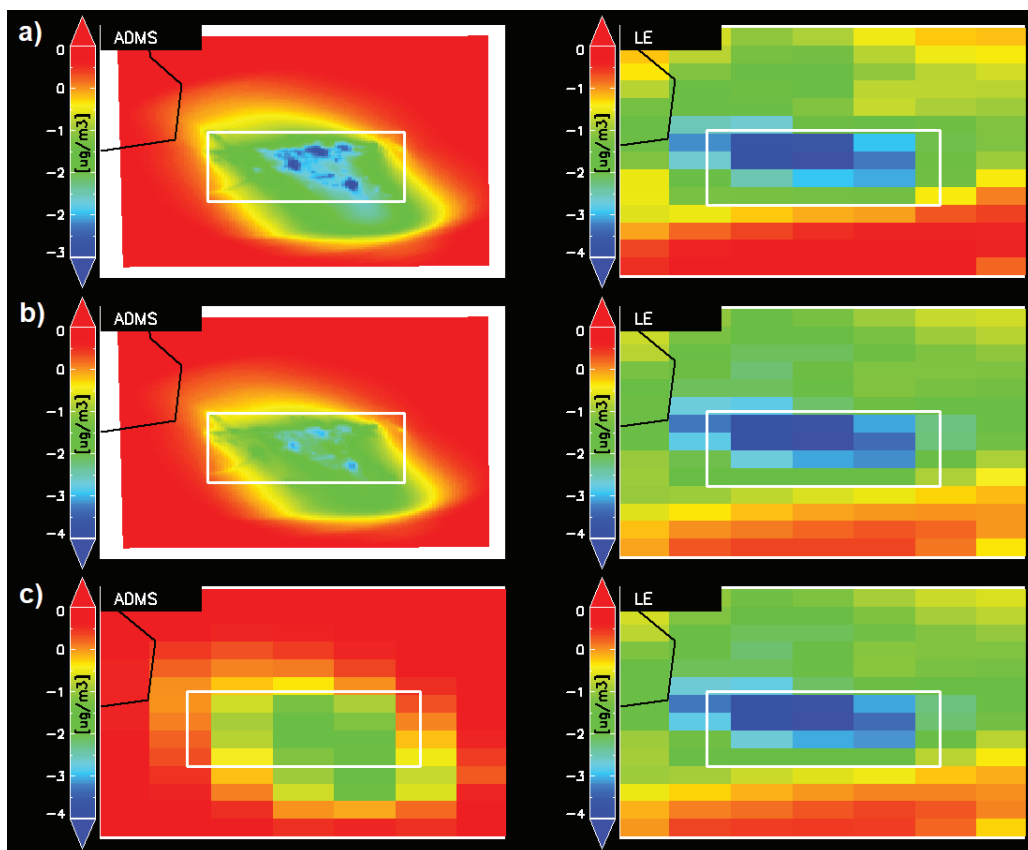


značajno koncentraciju ozona u razdoblju kad je produkcija prizemnog ozona, zbog velike količine sunčeva zračenja, najviša (Slika 3. – dolje).



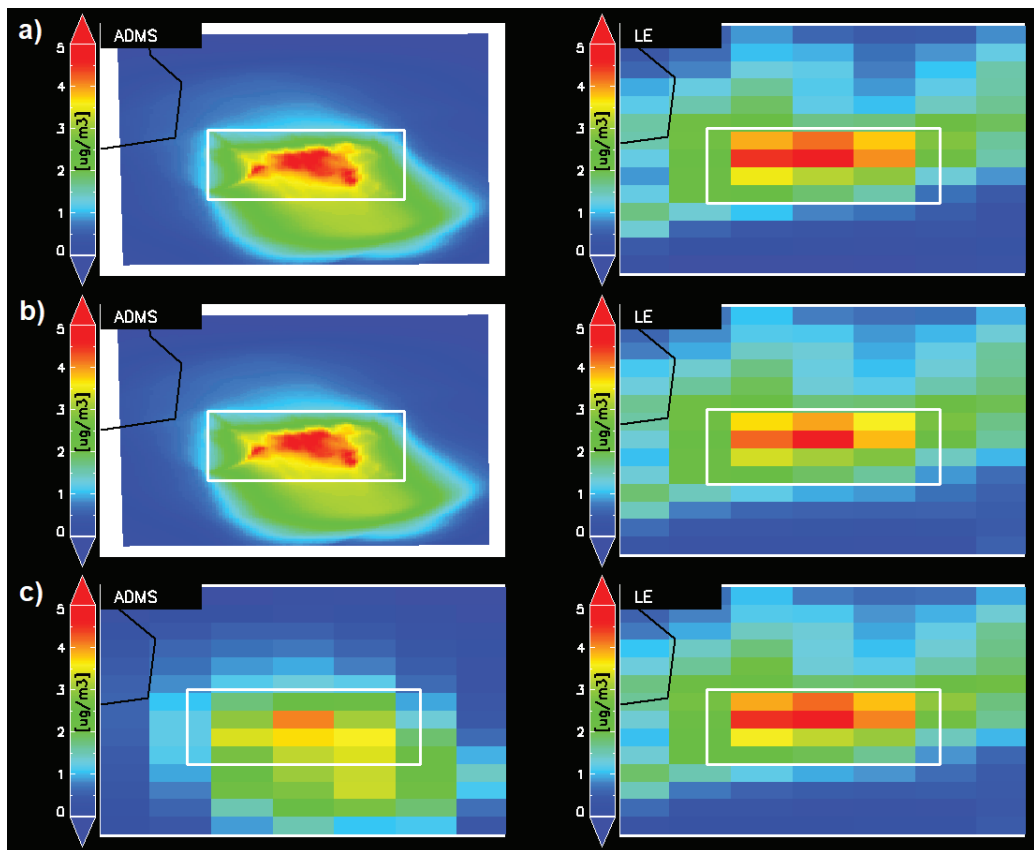
**Slika 3.** Srednja godišnja koncentracija ozona ( $O_3$ ) na području Zagrebačke regije dobivena proračunom ADMS-Urban modela – osnovna referentna simulacija (gore lijevo), utjecaj smanjenja emisija  $NO_x$  za 50 % na srednju godišnju koncentraciju  $O_3$  (gore desno), utjecaj smanjenja  $NO_x$  na koncentracije  $O_3$  tijekom zime (dolje lijevo), utjecaj smanjenja emisija  $NO_x$  na koncentracije  $O_3$  tijekom ljeta (dolje desno)

Slike 4 i 5 prikazuju isti scenarij - usporedbu proračuna dvaju modela, ADMS-Urban (disperzijski, visoka rezolucija, jednostavna kemija, izmjerene satne vrijednosti pozadinskih koncentracija i meteoroloških parametara) te Lotos-Euros (kemijski transportni model, niža rezolucija, više stotina kemijskih reakcija, advekcija i drugi fizikalni procesi). Svaki model ima svoje posebnosti i prednosti pri čemu je važno razumjeti da model može reproducirati stanja atmosfere najviše u onoj mjeri u kojoj su procesi u njemu ugrađeni, pa se od pojedinog modelarskog sustava zahtjeva da je „fit for purpose“, odnosno da odgovara svrsi. Prednost ADMS-Urbana je visoka rezolucija i mogućnost preciznije detekcije lokalnog onečišćenja, dok je kod Lotos-Eurosa naglasak na transportu i kemijskoj transformaciji onečišćujućih tvari. Svođenje proračuna modela na istu skalu i rezoluciju sugerira kako kemijski transportni model u ovom slučaju kod proračuna koncentracije lebdećih čestica daje snažniji efekt smanjenja koncentracija na smanjenje emisija, što je i logično, uvažavajući kompleksnost i princip samog modela (Slika 4. – c).



**Slika 4.** Usporedba modela – utjecaj smanjenja emisija PPM za 50 % na srednju godišnju koncentraciju  $PM_{10}$  na području Zagrebačke regije dobiven proračunom ADMS-Urban modela (lijevo) i Lotos-Euros modela (desno): a) različita rezolucija i različita skala, b) različita rezolucija i ista skala, c) ista rezolucija i ista skala

Na Slici 5 koja prikazuje usporedbu modela za ozon, razlike su manje, što se može potkrijepiti tezom o prevladavajućoj prekograničnoj karakteristici onečišćenja prizemnim ozonom. Drugim riječima, modeli su više usporedivi u slučajevima u kojima njihove suštinske razlike (a ovdje je su to fizikalni i kemijski procesi) manje doprinose proračunu.



Slika 5. Usporedba modela – utjecaj smanjenja emisija  $\text{NO}_x$  za 50 % na srednju godišnju koncentraciju  $\text{O}_3$  na području Zagrebačke regije dobiven proračunom ADMS-Urban modela (lijevo) i Lotos-Euros modela (desno): a) različita rezolucija i različita skala, b) različita rezolucija i ista skala, c) ista rezolucija i ista skala

## ZAKLJUČCI

Za svaki pojedini scenarij smanjenja emisija analizirane su koncentracije lebdećih čestica i ozona. U analizi je upotrijebljen i testiran FAIRMODE-ov novi „Delta“ alat specifično razvijen za potrebe ovakvih istraživanja. Smanjenje emisija lebdećih čestica na području domene najučinkovitije djeluje na smanjenje satnih i dnevnih koncentracija  $\text{PM}_{10}$ , osobito u zimskom dijelu godine, kad su prekoračenja dnevne granične vrijednosti najučestalija. Smanjenje emisija dušikovih oksida za posljedicu ima povećanje koncentracije ozona u središtu grada, no ono je značajnije u zimskom razdoblju nego ljeti kad je produkcija prizemnog ozona prirodno pojačana. Sustavi za modeliranje (ADMS-Urban i Lotos-Euros) su međusobno uspoređeni gdje su vidljive prednosti svakog pojedinog modela. Sinergija oba sustava uparivanjem, u kojem se koristi prednost kemijskog transportnog modela – potpunija fizika i kemija atmosfere te advekcija onečišćenja iz drugih regija, i prednost disperzijskog modela – visoka rezolucija, u pripremi je kao idući korak razvoja modelarskog sustava za kvalitetu zraka u Hrvatskoj.



## LITERATURA

- Direktiva 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća. o kvaliteti zraka i čistijem zraku za Europu od 21. svibnja 2008 (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050>)
- Direktiva 2016/2284/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o smanjenju nacionalnih emisija određenih atmosferskih onečišćujućih tvari, o izmjeni Direktive 2003/35/EZ i stavljanju izvan snage Direktive 2001/81/EZ od 14. prosinca 2016. (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016L2284&from=HR>)
- Hood C., MacKenzie I., Stocker J., Johnson K., Carruthers D., Vieno M., and Doherty R. 2018. Air quality simulations for London using a coupled regional-to-local modelling system, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18: 11221–11245.
- JRC (Joint Research Centre), FAIRMODE 2021. User's guide on how to use the dynamic indicators in the Delta tool, (14.07.2021.)  
<https://fairmode.jrc.ec.europa.eu/document/fairmode/WG4/PlanningIndicatorsNoteV4.pdf>
- Manders, A. M. M. at al. 2017. Curriculum vitae of the LOTOS–EUROS (v2.0) chemistry transport model, *Geosci. Model Dev.*, 10, 4145–4173. <https://doi.org/10.5194/gmd-10-4145-2017>, 2017.
- NN 77/2020 - Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku / Regulation on levels of air pollutants ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020\\_07\\_77\\_1465.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020_07_77_1465.html)) (accessed 11.22.21)
- NN 127/2019 - Zakon o zaštiti zraka  
([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2019\\_12\\_127\\_2553.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2019_12_127_2553.html)) (accessed 11.22.21)
- NN 58/2022 - Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti zraka  
([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2022\\_05\\_57\\_808.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2022_05_57_808.html)) (accessed 11.22.22)



Oral presentation

Darijo Brzoja<sup>1</sup>, Velimir Milić<sup>1</sup>

## INVESTIGATION OF ADMS-URBAN AND LOTOS-EUROS MODEL RESPONSES TO EMISSION REDUCTIONS IN THE ZAGREB REGION

### ABSTRACT

One of the main advantages of air quality models is their usage in planning future strategies for air quality, considering EU and national legislation (e.g., the National Emission Ceilings Directive) and at the same time meeting local compliance. Since every mathematical air quality model comes with uncertainties, before giving any recommendations on the methods to assess the robustness attached to the potential impact of a modelled measure, it is important to assess the sensitivity of the model's responses to emission reductions when input data (such as emissions or/and meteorology) or the model itself is changed. For that purpose, the CT9 group was formed at FAIRMODE (Forum for Air Quality Modelling), as part of the Joint Research Centre (JRC), the European Commission's science and knowledge service. Croatian Meteorological and Hydrological Service is a part of the FAIRMODE community, and as such, we participate in various exercises and experiments where modelling systems are tested and continuously developed with the aim of gaining a better understanding of air quality and air quality modelling capacities. One of our latest contributions was to the CT9 group, within which we continuously investigate the robustness of air quality projections. For this purpose, the ADMS-Urban dispersion model and Lotos-Euros chemical transport model were used over the Zagreb region domain. The experiment included 26 different simulations (13 simulations per modelling system): base case (BC) scenario (with full emissions), and 25 % and 50 % emission reductions over the domain for pollutants: NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NMVOC, NH<sub>3</sub>, PPM, and ALL (simulations where all these pollutants were reduced to 25 % and 50 % respectively). Simulations were set for the year 2015. The ADMS-Urban model uses meteorological data from the Zagreb-Maksimir meteo-site (hourly sequential met-data), background data from the Desinić rural-background site (hourly sequential air quality data), and emission on 500 m x 500 m resolution obtained from the Croatian National Emission Inventory (source: Ministry of Economy and Sustainable Development). Two large point sources were explicitly modelled. The Lotos-Euros model uses ECMWF IFS (F1280 grid) meteorological data. The Zagreb region domain (15.63°E – 16.33°E, 45.56°N – 46.16°N) with resolution lon-lat: 0.1° x 0.05° was nested within the European domain (10°W – 45°E, 30°N – 60°N) with the resolution being lon-lat: 0.5° x 0.25°. The LE CTM uses a 5-level mix layer scheme and the CAMS-AP-v2.2 (2015.) emission inventory. Concentrations of PM and O<sub>3</sub> were investigated as a result of these reductions for every scenario performed. For analysis, FAIRMODE's new „Delta“ benchmarking tool was used and tested. The linearity of the modelling systems was investigated and performances of the two modelling systems were compared and analyzed.

**Keywords:** ADMS-Urban, emission reductions, FAIRMODE, Lotos-Euros, urban air quality, Zagreb

---

Corresponding author: [brzoja@cirus.dhz.hr](mailto:brzoja@cirus.dhz.hr)

<sup>1</sup> Croatian Meteorological and Hydrological Service, Ravnice 48, 10000 Zagreb, Croatia





# ONEČIŠČENJE VANJSKE ATMOSFERE





Usmeno priopćenje

Ivan Bešlić<sup>1</sup>, Silvije Davila<sup>1</sup>, Ranka Godec<sup>1</sup>, Ivana Jakovljević<sup>1</sup>,  
Zdravka Sever Štrukil<sup>1</sup>, Silva Žužul<sup>1</sup>, Jasmina Rinkovec<sup>1</sup>, Valentina Gluščić<sup>1</sup>

## PROCJENA DOMINANTNIH IZVORA ONEČIŠĆENJA ZRAKA U ZAGREBU PRIMJENOM PMF RECEPTORSKOG MODELA

### SAŽETAK

Cilj ovog istraživanja bio je procijeniti dominantne izvore onečišćenja zraka pomoću PMF (eng. *Positive Matrix Factorization*) receptorskog modela primijenjenog na jednogodišnju bazu podataka o onečišćenju zraka na području grada Zagreba. Uzorkovanje  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  frakcije lebdećih čestica provedeno je svaki treći dan u razdoblju od 1.7.2018. do 1.7.2019. godine na mjernoj postaji Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu. Određene su masene koncentracije 36 onečišćujućih tvari sadržanih u uzorcima lebdećih čestica. Upotrebom PMF receptorskog modela prepoznato je 8 dominantnih izvora onečišćenja zraka. Zamijećen je visoki udio sekundarnog onečišćenja (sekundarni sulfati i nitrati) te značajni doprinosi prometa i gorenja biomase. Upotrebom modela prepoznate su epizode soljenja prometnica u gradu Zagrebu i epizode donosa morskog aerosola. Dominantni udio sekundarnog onečišćenja navodi na zaključak kako u gradu Zagrebu ne postoje dominantni primarni antropogeni izvori onečišćenja te kako su meteorološki uvjeti i položaj Zagreba bitan čimbenik za nastanak epizoda povišenih masenih koncentracija lebdećih čestica.

**Ključne riječi:** kemijski sastav,  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  frakcije lebdećih čestica

### UVOD

Nagli industrijski razvoj u prošlom stoljeću te emisije produkata izgaranja i tehnoloških procesa izravno u okoliš, za posljedicu su imali pojačano onečišćenje atmosfere koje se može pripisati ljudskoj djelatnosti. Urbana područja obilježena su specifičnim izvorima onečišćenja, njegovim raspršenjem i zadržavanjem u atmosferi. Mikroklimatski uvjeti u gradovima i daljinski transport onečišćujućih tvari dodatno utječu na razine onečišćujućih tvari u zraku.

U svrhu procjene dominantnih izvora onečišćenja zraka razvijeno je više statističkih modela zajedničkog naziva receptorski modeli (EUR 22349 EN, 2006). Primjena receptorskih modela zahtijeva određivanje masenih koncentracija velikog broja onečišćujućih tvari u duljem razdoblju. Praćenjem trendova razina pojedinih onečišćujućih tvari na nekom području receptorskim modelom pokušavaju se procijeniti dominantni izvori onečišćenja zraka. Pri tome trebaju u većoj mjeri biti ispunjene sljedeće pretpostavke:

Sastav onečišćujućih tvari pojedinog izvora je stalan tijekom razdoblja mjerenja

- Onečišćujuće tvari međusobno kemijski ne reagiraju
- Broj izvora ili kategorija mora biti jednak ili manji broju onečišćujućih tvari
- Potencijalni izvori moraju biti prepoznati kao i njihova emisija
- Izvori su međusobno neovisni
- Mjerne nesigurnosti su slučajne, ne-korelirane i normalno raspodijeljene

Model na osnovi utvrđivanja međusobnih korelacija velikog broja onečišćujućih tvari provodi grupaciju u manji broj faktora koji predstavljaju dominantne izvore (Almeida i sur., 2020).

Dopisni autor: [ibeslic@imi.hr](mailto:ibeslic@imi.hr)

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10 000 Zagreb



## MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub> frakcije lebdećih čestica provedeno je svaki treći dan u razdoblju od 1.7.2018. do 1.7.2019. godine na mjernoj postaji Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada. Dinamika svaki treći dan odabrana je iz razloga kako bi se izbjegla bimodalnost razdiobe rezultata uzrokovana različitom aktivnošću potencijalnih izvora onečišćenja tijekom radnog dijela tjedna i vikenda. Uzorci su sakupljeni referentnim sakupljačem LVS SEQ 47/50 na različitim filtarskim podlogama, ovisno o naknadnoj kemijskoj analizi sastava. Korišteni filtri bili su promjera 47 mm. Priprema filtera, vaganje i sakupljanje uzoraka provedeno je u skladu sa zahtjevima referentne ispitne metode HRN EN 12341:2014. Određene su masene koncentracije 36 onečišćujućih tvari koje uključuju ionski sastav, organski i elementni ugljik te 15 elemenata sadržanih u uzorcima lebdećih čestica u PM<sub>2,5</sub> frakciji te policikličke aromatske ugljikovodike u PM<sub>10</sub> frakciji. Sadržaj onečišćujućih tvari određen je pripadajućim mjernim tehnikama (Jakovljević i sur., 2020; Godec i sur., 2016) kako je prikazano u Tablici 1.

**Tablica 1.** Pregled analitičkih tehnika i analiziranih onečišćujućih tvari

Sastav	Mjerna tehnika	Sadržaj
Ionski	IC	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
PAU	HPLC	BaA, BiF, BbF, BkF, DahA, BghiP, IP, BaP, Flu, Pyr, Chry
Ugljik	TOT	OC, EC
Elementni	ED-XRF	Al, Si, P, S, Cl, K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, As, Cd, Pb

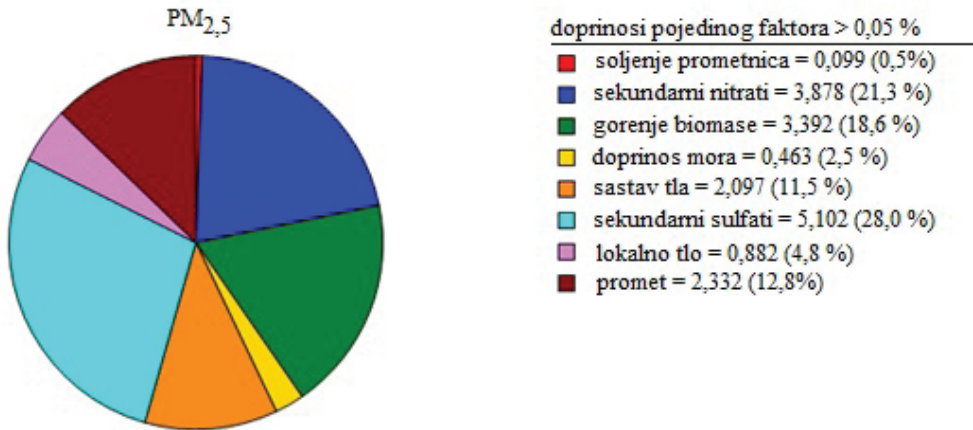
U ovom radu korišten je PMF (eng. *Positive Matrix Factorisation*) receptorski model za procjenu dominantnih izvora onečišćenja zraka. Za pouzdan rad modela bili su ispunjeni sljedeće zahtjeve:

- Uključene su samo pozitivne vrijednosti masenih koncentracija uz određenu mjernu nesigurnost svakog pojedinog rezultata
- Broj uzoraka (122) bio je tri puta veći od broja onečišćujućih tvari (36)
- Korišteni su dnevni uzorci jednoliko raspoređeni tijekom godine dana

Korištena je osnovna postavka modela sa 20 iteracija.

## REZULTATI

Modelom je pronađeno osam faktora koji predstavljaju dominantne izvore onečišćenja. Na Slici 1 prikazani su doprinosi pojedinog faktora/izvora onečišćenja tijekom promatranog razdoblja.



Slika 1. Doprinosi pojedinog faktora/izvora onečišćenja tijekom promatranog razdoblja

## RASPRAVA

Kao najdominantniji izvori zamijećeni su sekundarni sulfati s udjelom od 28 % i bili su prisutni tijekom cijele godine. Daljinski transport vjerojatno značajno doprinosi tom izvoru. Sekundarni nitrati bili su zastupljeni s 21,3 % i javljaju se pretežno tijekom hladnog dijela godine. Razlog tome vjerojatno su emisije iz plinskih kućnih ložišta i toplana koji su najaktivniji u tom dijelu godine. Gorenje biomase također ima značajan udjel od 18,6 % te se javlja tijekom hladnog dijela godine. Na području grada Zagreba zadnjih godina je zamijećeno učestalo korištenje krutih goriva i peleta kao zamjena za plin, što je vjerojatno razlog značajnog udjela ovog faktora u onečišćenju zraka. Niži udjeli u ukupnom onečišćenju pronađeni su za promet (12,8 %), sastav tla (11,5 %) te lokalno tlo sa izraženim udjelom kalcija (4,8 %). Navedeni izvori jednoliko su zastupljeni tijekom cijele godine. Doprinos mora (2,5 %) prepoznat je kroz povišene koncentracije Na<sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup> iona u razdobljima jakih vjetrova iz južnih smjerova u prvoj polovici ožujka i krajem travnja 2019. godine. Soljenje prometnica, karakterizirano povišenim koncentracijama Cl<sup>-</sup> iona, javlja se kao izvor onečišćenja tijekom tri zimske epizode s ukupnim udjelom od 0,5 %.

## ZAKLJUČCI

Preliminarna procjena udjela pojedinih izvora onečišćenja zraka ukazuje kako na području grada Zagreba kao dominantni izvori nisu prepoznati tipični izvori karakteristični za urbane sredine kao promet ili industrija. Kao dominantni izvori prepoznati su sekundarni nitrati i sulfati, koji su jednim dijelom i posljedica onečišćenja daljinskim transportom. Najznačajniji antropogeni izvor onečišćenja zraka pokazalo se gorenje biomase. S obzirom na odsustvo šumskih požara i paljenja korova koji su učestaliji u ruralnim područjima, ovaj izvor je vjerojatno povezan s korištenjem krutih goriva, uključujući pelete u kućnim ložištima. Navedeni trend zamijećen je zadnjih godina u gradu Zagrebu kao zamjena za korištenje plina zbog povišene cijena plina i dostupnosti krutih goriva. Pretpostavka je kako će to u budućnosti biti jedan od dominantnih izvora, što je zamijećeno i u drugim



dijelovima Europe zadnjih desetak godina.

Promet kao karakterističan izvor onečišćenja u urbanim područjima također je primijećen i u gradu Zagrebu. Zastupljen je tijekom cijele godine uz nešto povišen udio tijekom hladnog dijela godine, no njegov doprinos ukupnom onečišćenju zraka nije značajnu odnosu na ostale izvore. Razlog tomu je vjerojatno položaj Zagreba između Medvednice i korita rijeke Save koji pogoduje provjetravanju i posljedično smanjenom onečišćenju zraka.

Povećanjem broja faktora u modelu zamijećeni su i izvori epizodnog pojavljivanja kao što su doprinos mora i soljenje prometnica. Navedeni izvori ne predstavljaju antropogene izvore duljeg trajanja koji bi potencijalno mogli uzrokovati negativne zdravstvene učinke. U dosadašnjim istraživanjima zamijećene su povišene razine onečišćenja zraka u Zagrebu tijekom nepovoljnih meteoroloških uvjeta kao što je temperaturna inverzija. Duža razdoblja stabilne atmosfere uz povišenu emisiju uslijed pojačanog prometa i grijanja osnovni su uzroci povišenih razina onečišćenja zraka u Zagrebu u hladnom dijelu godine.

## LITERATURA

- Almeida S M, Manousakas M, Diapouli E, Kertesz Z, Samek L, Hristova E, Šega K, Padilla A R, A. Belis C, Eleftheriadis K et al. 2020. Ambient particulate matter source apportionment using receptor modelling in European and Central Asia urban areas // *Environmental Pollution*, 266: 3; 115119, 11. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115119>
- EUR 22349 EN - European Commission, Joint Research Centre, 2006, A review of Source Apportionment Techniques and Marker Substances available for identification of personal exposure, Indoor and Outdoor Sources of Chemicals.
- Godec R, Jakovljević I, Šega K, Čačković M, Bešlić I, Davila S, Pehnek G. 2016. Carbon species in PM<sub>10</sub> particle fraction at different monitoring sites. // *Environmental pollution*. 216: 700-710. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.034>
- HRN EN 12341:2014 - European committee for standardization, 2014. Ambient air Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>10</sub> or PM<sub>2,5</sub> mass concentration of suspended particulate matter (EN 12341:2014)
- Jakovljević I, Sever Štrukil Z, Godec R, Bešlić I, Davila S, Lovrić M, Pehnek G. 2020. Pollution Sources and Carcinogenic Risk of PAHs in PM<sub>1</sub> Particle Fraction in an Urban Area // *International journal of environmental research and public health* 17: 1-22. <https://doi.org/10.3390/ijerph17249587>



Oral presentation

Ivan Bešlić<sup>1</sup>, Silvije Davila<sup>1</sup>, Ranka Godec<sup>1</sup>, Ivana Jakovljević<sup>1</sup>,  
Zdravka Sever Štrukil<sup>1</sup>, Silva Žužul<sup>1</sup>, Jasmina Rinkovec<sup>1</sup>, Valentina Gluščić<sup>1</sup>

## SOURCE APPORTIONEMENT OF AIR POLLUTION IN ZAGREB USING PMF RECEPTOR MODEL

### ABSTRACT

*The aim of this research is to assess the dominant sources of air pollution using the PMF-Positive Matrix Factorization receptor model applied to a one-year database on air pollution in the city of Zagreb. Sampling of the PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> fractions of particulate matter in accordance with the HRN EN 12341:2014 standard was performed every third day in the period from 01.07. 2018 to 01.07. 2019 at the IMROH monitoring station. The mass concentrations of 38 pollutants contained in the samples of particulate matter were determined. Using the PMF receptor model, 8 dominant sources of air pollution in Zagreb were identified. A high share of secondary pollution (secondary sulphates and nitrates) and significant contributions of traffic and biomass combustion were observed. Using the model, episodes of road salting in the city of Zagreb and episodes of sea aerosol were identified. The dominant share of secondary pollution leads to the conclusion that there are no dominant anthropogenic sources of pollution in the city of Zagreb and that meteorological conditions and the position of Zagreb are responsible for episodes of elevated mass concentrations of particulate matter.*

**Keywords:** chemical composition, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> particulate matter fraction

Corresponding author: [ibeslic@imi.hr](mailto:ibeslic@imi.hr)

<sup>1</sup> Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska cesta 2, 10 000 Zagreb



Usmeno priopćenje

Darijo Brzoja<sup>1</sup>, Astrid Manders<sup>2</sup>, Velimir Milić<sup>1</sup>, Vesna Gugec<sup>1</sup>

## USPOSTAVA SUSTAVA ZA MODELIRANJE KVALITETE ZRAKA U GRADU ZAGREBU

### SAŽETAK

Cilj ovog rada je unaprjeđenje kvalitete informacija o kvaliteti zraka u gradu Zagrebu. Fokus analize su  $PM_{10}$  i  $NO_2$  na širem području grada, a uz analizu izmjerenih vrijednosti, važan doprinos su prvi rezultati prostorne distribucije koncentracija onečišćujućih tvari dobiveni ADMS-Urban modelom na visokoj rezoluciji. U radu su analizirani podaci s 14 gradskih, gradskih-pozadinskih i prometnih postaja zajedno s prvim rezultatima ADMS-Urban modela. Analiza je uključivala sezonalnost i dnevni hod koncentracija glavnih onečišćujućih tvari, godišnje srednjake i prekoračenja graničnih vrijednosti prema EU Direktivama (2004/107/EZ, 2008/50/EZ). Primijećen je znatan trend opadanja koncentracija  $PM_{10}$  (oko  $2 \mu\text{g m}^{-3}\text{godina}^{-1}$ ) u razdoblju 2003. – 2018., iako prekoračenja graničnih vrijednosti još uvijek postoje. Ona su vezana uz zimski period godine, stabilne meteorološke situacije, nizak granični sloj te visoke emisije iz malih kućnih ložišta i prometa. Prostorna razdioba koncentracija za 2017. godinu pokazuje visoke gradijente koncentracije uz izvore onečišćenja kao i utjecaj meteorologije specifične za područje grada. Doprinos grada koncentracijama  $PM_{10}$  i  $NO_2$  procjenjuje se na  $6 - 11 \mu\text{g m}^{-3}$  za  $PM_{10}$  i  $22 - 37 \mu\text{g m}^{-3}$  za  $NO_2$ . Modelirane koncentracije  $NO_2$  za 2017. godinu pokazuju visoke koncentracije onečišćujućih tvari karakteristične za prometnu mrežu grada Zagreba.

**Ključne riječi:** ADMS-Urban, disperzijsko modeliranje, kvaliteta zraka u gradu, Zagreb

### UVOD

Prekoračenja graničnih vrijednosti lebdećih čestica  $PM_{10}$  i dušikovog dioksida ( $NO_2$ ) karakteristična su u mnogim krajevima Europske unije upravo za gradska područja gdje je pritisak emisija u atmosferu najjači, a izloženost stanovništva najveća. Gradijenti koncentracija onečišćujućih tvari u gradovima su veliki, posebno uz prometnice, dok su postaje za mjerenje kvalitete zraka reprezentativne tek za nekoliko kvadratnih kilometara, i to u najboljem slučaju, za gradske pozadinske lokacije pa se kao komplement mjerenjima potiče procjena koncentracija disperzijskim modelima na visokoj rezoluciji. Zagreb, glavni grad Hrvatske ima skoro 800000 stanovnika i sadrži 18 % stanovništva cijele zemlje. Stoga su i informacije o kvaliteti zraka u Zagrebu od iznimne važnosti.

### METODOLOGIJA

U ovom radu analizirane su koncentracije lebdećih čestica  $PM_{10}$  i dušikovog dioksida ( $NO_2$ ) s 14 gradskih, gradskih-pozadinskih i prometnih postaja usporedno s podacima s ruralne pozadinske postaje Desinić (Slika 1). Analiza je uključivala sezonalnost i dnevni hod koncentracija, srednje vrijednosti i prekoračenja graničnih vrijednosti prema EU Direktivama (2004/107/EZ, 2008/50/EZ). Određeni su trendovi i doprinos grada ukupnom onečišćenju. Pri analizi i proračunima korišten je programski paket Openair/R. Za prostornu razdiobu koncentracija  $PM_{10}$  i  $NO_2$  primijenjen je ADMS-Urban disperzijski model, verzija 4.1.1. Za modeliranje ADMS-Urban modelom kao pozadinske koncentracije karakteristične za regiju i prekogranično onečišćenje korištene su izmjerene satne vrijednosti koncentracija lebdećih čestica i dušikovog dioksida s mjerne postaje Desinić.

Dopisni autor: [brzoja@cirus.dhz.hr](mailto:brzoja@cirus.dhz.hr)

<sup>1</sup> Državni hidrometeorološki zavod, Ravnice 48, 10000 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> Netherlands Organisation for Applied Scientific Research TNO, PO Box 80015, 3508 TA Utrecht, The Netherlands



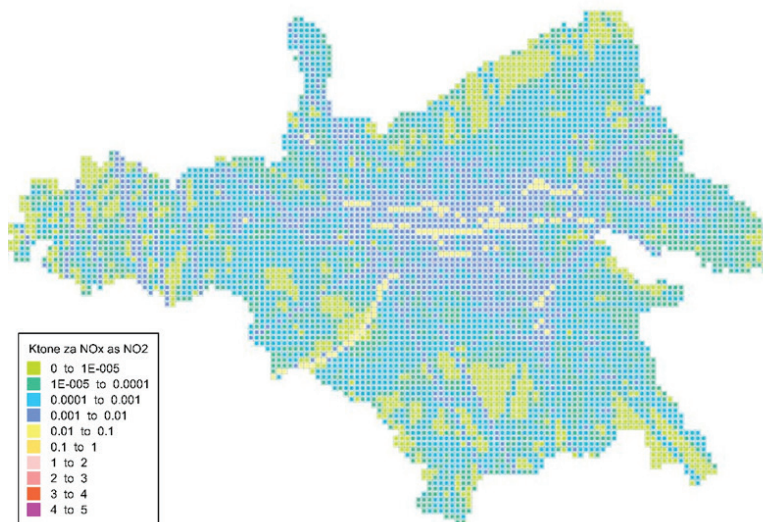


**Slika 1.** Geografski smještaj pozadinske postaje Desinić u odnosu na aglomeraciju Zagreb, te položaj gradskih prometnih postaja Zagreb-1 (prometni centar grada) i Zagreb-3 (izvan prometnog centra grada) u gradu Zagrebu

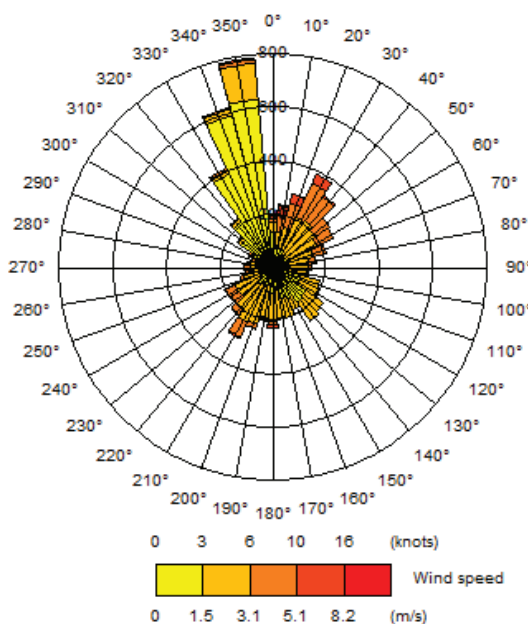
Službeni emisijski inventar za aglomeraciju Zagreb na rezoluciji 500 m x 500 m (Slika 2.) izradilo je Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja, a detaljne emisije iz prometa procijenjene su ekspertno. Dva velika točkasta izvora (LPS – *large point source*) na području grada, TE-TO (Termoelektrana-toplana Zagreb) i EL-TO (Elektrana-toplana Zagreb) modelirana su eksplicitno, uz dostupne godišnje vrijednosti emisija (izvor: Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja), dok su svi ostali potrebni parametri i



za ove točkaste izvore ekspertno procijenjeni. Meteorološki podaci za 2017. godinu za koju je izračun napravljen, preuzeti su s postaje Zagreb-Maksimir te se smatraju reprezentativnima za cijelu domenu (Slika 3).



**Slika 2.** Emisije dušikovih oksida ( $\text{NO}_x$ , izražen kao  $\text{NO}_2$ ) u aglomeraciji Zagreb prema službenom emisijskom inventaru za 2015. godinu (rezolucija 500 m x 500 m).

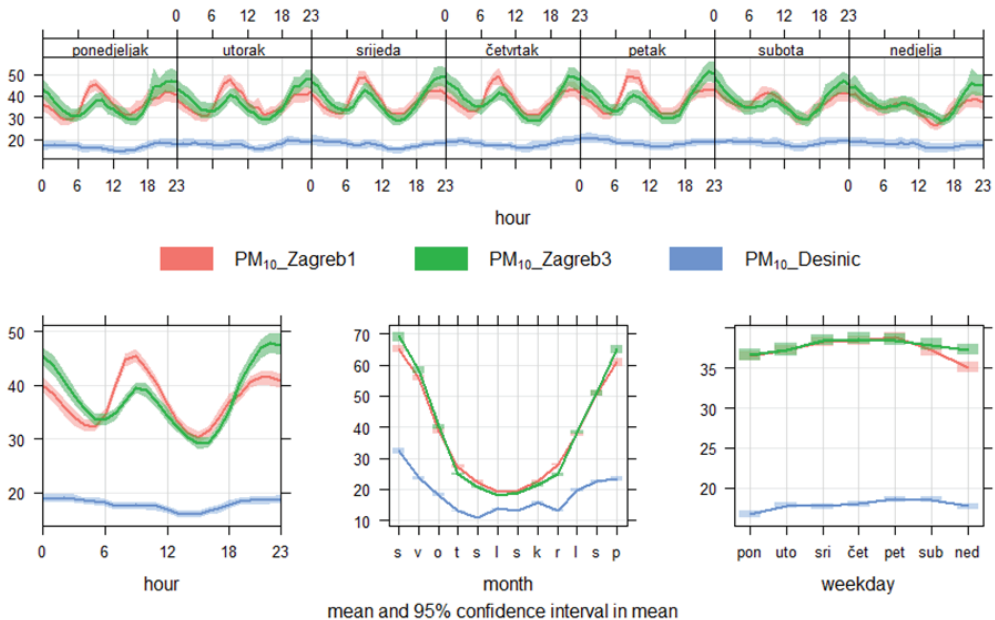


**Slika 3.** Ruža čestine smjera i brzine vjetra na postaji Zagreb – Maksimir za 2017. godinu (ADMS Urban)



## REZULTATI

Prosječni dnevni, mjesečni i tjedni hod koncentracija lebdećih čestica  $PM_{10}$  za postaje Zagreb-1, Zagreb-3 i Desinić dobiven na osnovi izmjerenih koncentracija na tim postajama u razdoblju 2011. – 2018. godine prikazan je na Slici 4. Postaja Zagreb-1 nalazi se u prometnom centru grada, postaja Zagreb-3 smještena je uz prometnicu, ali izvan prometnog centra dok se postaja Desinić nalazi oko 40 km sjeverozapadno od centra Zagreba (Slika 1).

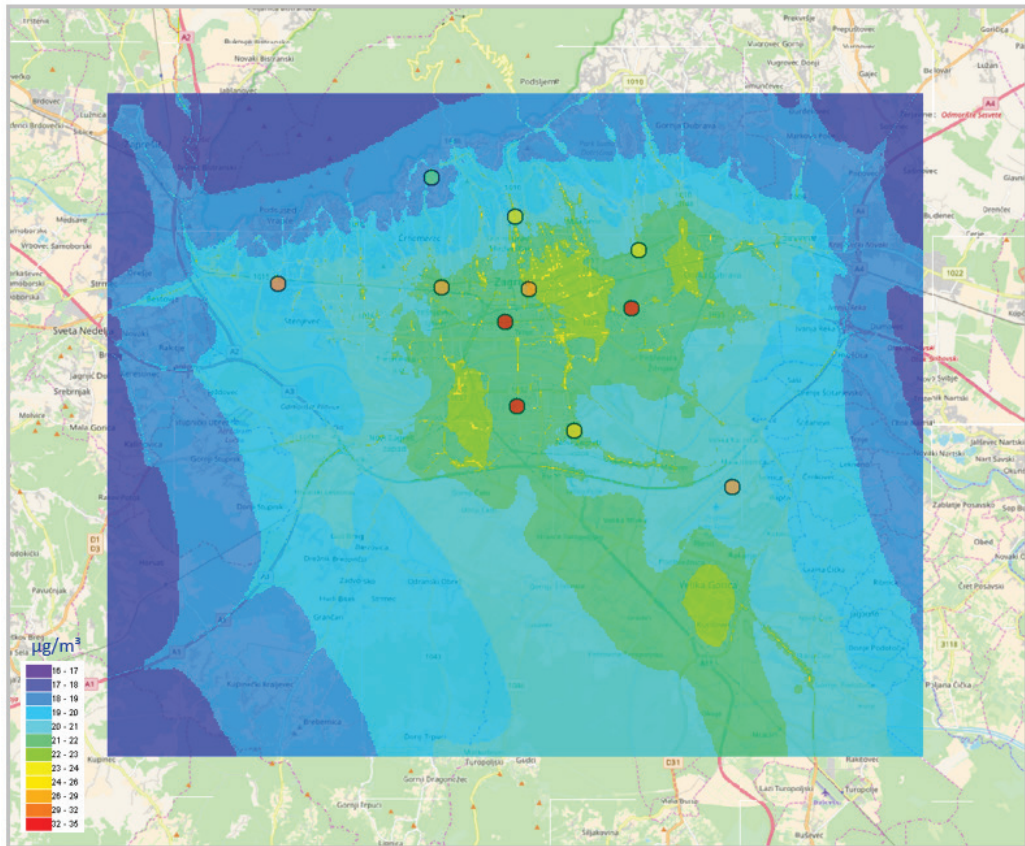


**Slika 4.** Dnevni, mjesečni i tjedni hod koncentracije lebdećih čestica  $PM_{10}$  za postaje Zagreb-1 (gradska-prometna postaja u centru grada, prometno žarište), Zagreb-3 (gradska prometna postaja izvan prometnog centra) i Desinić (ruralna-pozadinska postaja, 40 km sjeverozapadno od grada), prosjek za razdoblje 2011. – 2018. godine.

Gradske postaje reflektiraju dnevni hod emisija gusto naseljenog područja (promet, grijanje – kućna ložišta), dok je taj hod na pozadinskoj postaji Desinić slabo izražen. Među postajama su značajne i mjesečne, odnosno sezonske razlike. Koncentracije lebdećih čestica  $PM_{10}$  su u ljetnim mjesecima mnogo niže i međusobno više usporedive, nego zimi kad je pritisak emisija, prije svega iz malih kućnih ložišta i prometa u gradu mnogo veći.

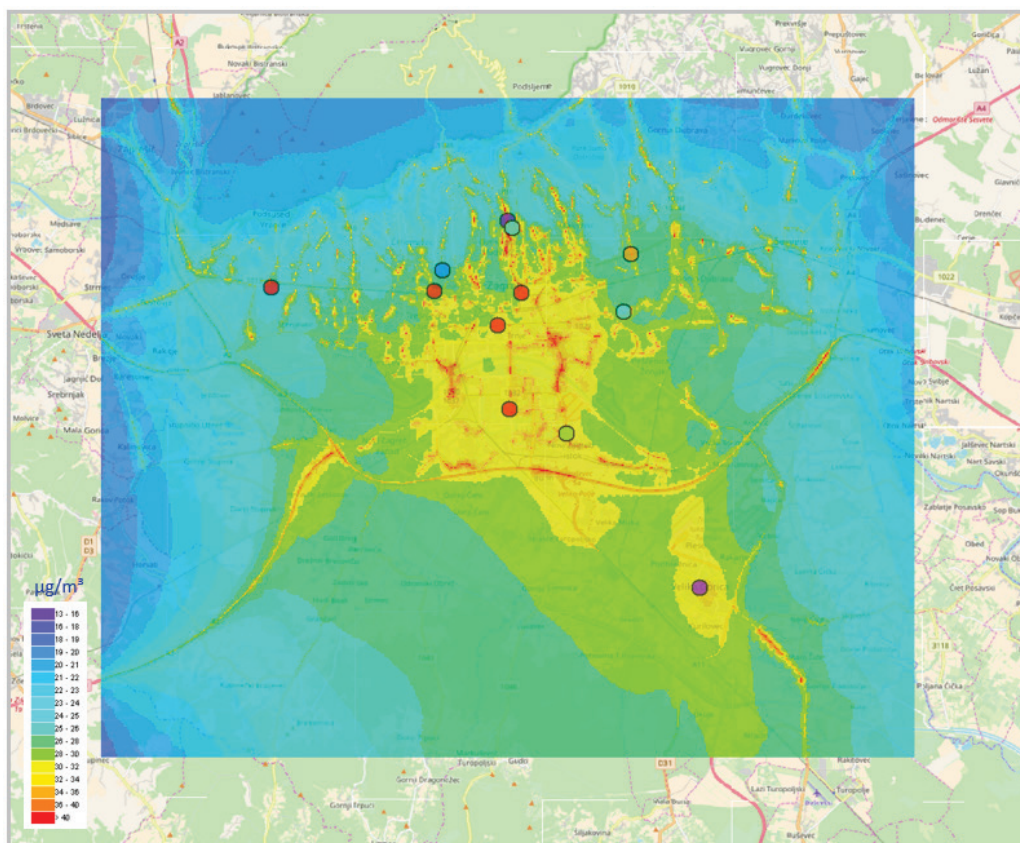
Prvi rezultati proračuna ADMS-Urban modela za područje Zagreba pokazuju karakterističan otisak grada, povišene koncentracije u centru, na području Velike Gorice (Slika 5) kao i visoku koncentraciju dušikovog dioksida uz važne prometnice (Slika 6). Iz prikaza se može vidjeti i utjecaj lokalne meteorologije te za Zagreb karakteristično strujanje sa sjevera koje onečišćenje rasprostranjuje prema jugu.



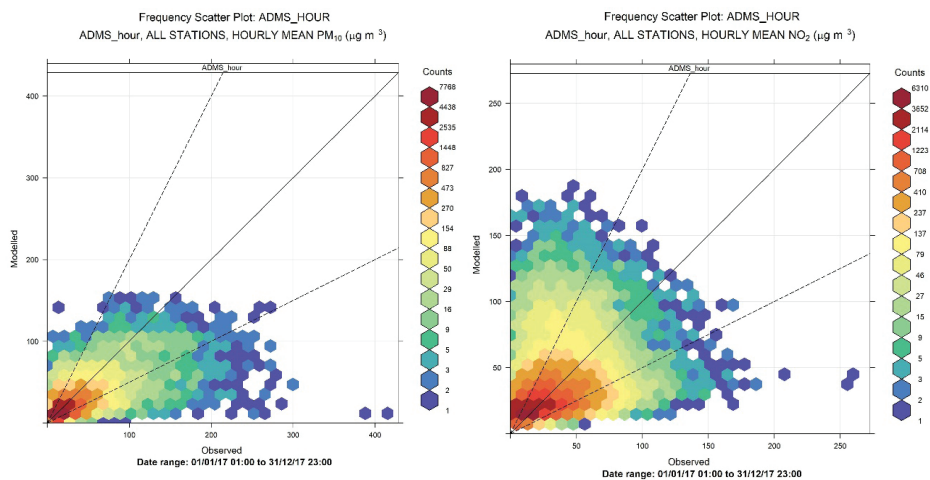


**Slika 5.** Prostorna raspodjela prizemnih srednjih godišnjih koncentracija  $\text{PM}_{10}$  na području Zagreba u 2017. godini prema proračunu ADMS-Urban modela uz srednje godišnje koncentracije  $\text{PM}_{10}$  izračunate prema izmjerenim koncentracijama na postajama Državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka te lokalnih mreža u gradu Zagrebu

Model dijelom podcjenjuje izmjerene vrijednosti, vidljivo za lebdeće čestice (Slika 5 i Slika 7), no slaganja su dobra i pokazuju potencijal za daljnji napredak. Izmjerene koncentracije pokazuju veću amplitudu od modeliranih. Postavke modela nisu dovoljno fleksibilne da reproduciraju specifičnosti onečišćenja na pojedinim postajama, što govori o lokalnosti emisija (prometno raskrižje, redovi i gužve, građevinski radovi), kao i specifičnosti lokacija u smislu postojanja uličnih kanjona gdje se onečišćujuće tvari zadržavaju u većim koncentracijama, a u ovom radu ulični kanjoni nisu modelirani.



**Slika 6.** Prostorna raspodjela prizemnih srednjih godišnjih koncentracija  $\text{NO}_2$  na području Zagreba u 2017. godini prema proračunu ADMS-Urban modela uz srednje godišnje koncentracije  $\text{NO}_2$  izračunate prema izmjerenim koncentracijama na postajama Državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka te lokalnih mreža u gradu Zagrebu

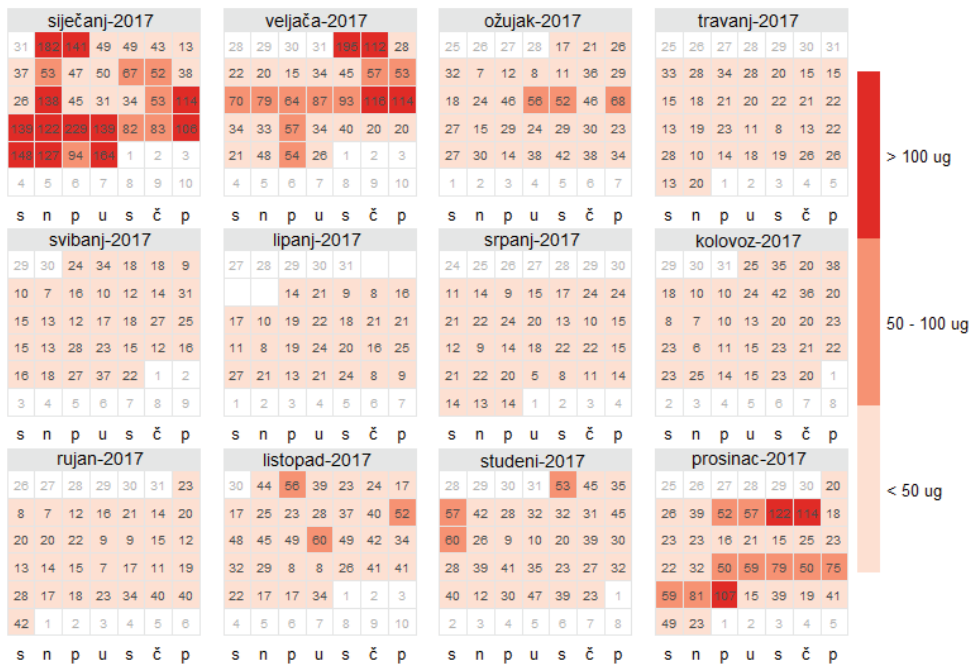


**Slika 7.** Grafovi raspršenja satnih vrijednosti koncentracija lebdećih čestica –  $\text{PM}_{10}$  (lijevo) i dušikovog dioksida –  $\text{NO}_2$  (desno). Modelirane vrijednosti su na ordinati, a izmjerene na apscisi



## RASPRAVA

Proračuni modela za kvalitetu zraka, kako kemijskih transportnih (CTM) na regionalnoj skali, tako i onih disperzijskih na lokalnoj skali, u najvećoj mjeri ovise o emisijskom inventaru, rezoluciji, detaljnosti i njihovoj kvaliteti. Može se reći kako je upravo emisijski inventar osnovni ulazni podatak za modeliranje kvalitete zraka. U Hrvatskoj ne postoje detaljni emisijski inventari izrađeni metodologijom „odozdo prema gore“, neposrednim proračunom temeljem popisa svih izvora emisija i kategorija izvora emisija za razmatrano područje, što znatno otežava i ograničava mogućnosti modeliranja na visokoj rezoluciji. Za aglomeraciju Zagreb dostupan je emisijski inventar rezolucije 500 m x 500 m izrađen za 2015. godinu kombiniranom „bottom up“ i „top down“ metodologijom (Slika 2.), što je svakako primjerenije od nacionalnog emisijskog inventara (rezolucija: 0.1° x 0.1°), no za precizne proračune, nije dostatno. Dodatno, ni u gradu Zagrebu ni u drugim gradovima ne postoje dostupni mjeraci prometa na glavnim prometnicama (brojanje prometa u Hrvatskoj se obavlja samo na autocestama i državnim cestama) što je hendikep u određivanju detaljnih emisija iz prometa, čiji je ukupan doprinos za urbana središta značajan. Emisije iz prometa su za potrebe ovog rada procijenjene ekspertno. Urbane sredine su generalno pod velikim pritiskom antropogenih emisija onečišćujućih tvari u atmosferu koje u kombinaciji s nepovoljnim meteorološkim prilikama rezultiraju s lošom kvalitetom zraka.



Slika 8. Kalendar srednjih dnevnih koncentracija lebdećih čestica PM<sub>10</sub> u 2017. godini na postaji Zagreb-1. Vrijednosti iznad 50 µg m<sup>-3</sup> (granična vrijednost prema Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku, ne smije se prekoračiti više od 35 puta godišnje) su prikazane narančastom, a epizode iznad 100 µg m<sup>-3</sup> crvenom bojom.



Slika 8 prikazuje kalendar srednjih dnevnih koncentracija lebdećih čestica frakcije  $PM_{10}$  izmjenjenih na postaji Zagreb-1 u 2017. godini. Prema EU Direktivi o kvaliteti zraka i čistom zraku za Europu i Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku srednja dnevna koncentracija  $PM_{10}$  ne smije prijeći graničnu vrijednost  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  više od 35 puta u kalendarskoj godini. U 2017. ta je vrijednost na postaji Zagreb-1 prekoračena preko 50 puta, dok je epizoda onečišćenja zraka sa srednjom dnevnom koncentracijom preko  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  bilo čak 19. Pri tom se najveće onečišćenje bilježi u hladnom dijelu godine, kad su emisije veće, pa je veća i akumulacija onečišćenja u prizemnom sloju atmosfere, osobito pri stabilnim uvjetima bez vjetera. Stoga, za smanjenje onečišćenja u Zagrebu (a slično vrijedi i za druge gradove u kopnenom dijelu Hrvatske), potrebno je djelovati prvenstveno na sektore emisija koji su značajni za zimski period, poput malih kućnih ložišta. Mala ložišta, zbog svoje blizine tlu, zajedno s emisijama iz prometa daju najveći doprinos prizemnom onečišćenju zraka.

## ZAKLJUČCI

Analizirani su trend i sezonalnost koncentracije  $PM_{10}$  i  $NO_2$  na području Zagreba. Trend smanjenja koncentracije  $PM_{10}$  usporava, dok koncentracije  $NO_2$  ne pokazuju izražen trend. Doprinos grada procijenjen je za  $PM_{10}$ :  $6 - 11 \mu\text{g/m}^3$ , a za  $NO_2$ :  $29 - 38 \mu\text{g/m}^3$ . Važnost modeliranja prepoznaje se kao ključan faktor u informacijama o prostornoj raspodjeli onečišćenja na visokoj rezoluciji te kao nužna komponenta pri određivanju budućeg urbanističkog planiranja u svrhu očuvanja zdravlja ljudi i okoliša. Prvi rezultati proračuna ADMS-Urban disperzijskog modela pokazuju karakterističan otisak grada, utjecaj izvora i meteorologije na koncentracije onečišćujućih tvari, premda model generalno podcjenjuje izmjerene vrijednosti na svim postajama. Za modeliranje na visokoj rezoluciji neophodan je detaljan emisijski inventar izrađen metodologijom „odozdo prema gore“, neposrednim proračunom temeljem popisa svih izvora emisija i kategorija izvora emisija za gradsko područje, te dovoljan broj pravilno raspoređenih gradskih postaja s kojima bi se proračuni modela mogli ocijeniti.

## LITARATURA

- Carslaw, D. C. and Ropkins K. 2012. openair --- an R package for air quality data analysis. Environmental Modelling & Software. Volume 27-28, 52-61.
- Direktiva 2004/107/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o arsenu, kadmiju, živi, niklu i policikličkim aromatskim ugljikovodicima u zraku od 15. prosinca 2004. (<https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/dee62cd1-36e5-11ec-8daf-01aa75ed71a1/language-hr/format-PDF/source-search>)
- Direktiva 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća. o kvaliteti zraka i čistom zraku za Europu od 21. svibnja 2008 (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050>)
- Hood C., MacKenzie I., Stocker J., Johnson K., Carruthers D., Vieno M., and Doherty R. (2018) Air quality simulations for London using a coupled regional-to-local modelling system, Atmospheric Chemistry and Physics, 18: 11221–11245.
- Stidworthy, A., Jackson, M., Johnson, K., Carruthers, D., and Stocker, J. (2017) Evaluation of local and regional air quality forecasts for London, 18th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, Bologna, Italy, 9–12 October 2017, H18-174





Oral presentation

Darijo Brzoja<sup>1</sup>, Astrid Manders<sup>2</sup>, Velimir Milić<sup>1</sup>, Vesna Gugec<sup>1</sup>

## DEVELOPMENT OF AN AIR QUALITY MODELING SYSTEM FOR ZAGREB, CROATIA

### ABSTRACT

*This study aims to improve the knowledge of air quality in Zagreb, the capital of Croatia. The focus of the analysis were main pollutants usually found to exceed EU limit values within the city and the surrounding area  $PM_{10}$  and  $NO_2$ . Next to measurement data, first insight of the spatial distribution of concentrations of the main city pollutants was given within the process of developing an air quality modeling system on high resolution. Knowledge gained from analysis of 14 urban, urban-background and near-traffic sites was combined with the first results of the high resolution modeled data. Measurements were fully analyzed, seasonal and diurnal cycles were investigated, yearly averages and exceedances regulated by the EU were calculated. In Zagreb, clear trend of decrease in concentration of  $PM_{10}$  was found (roughly  $2 \mu g m^{-3} year^{-1}$ ) through the years (2003 - 2018), although, exceedances are still present. Exceedances for PM are mainly related to wintertime episodes with stable conditions due to low boundary layer heights combined with high emissions caused by wood combustion. Spatial distribution given by the model for the year 2017 shows high gradients of concentrations near the sources, as well as the meteorology influence of pollution spread. The observed concentrations of  $PM_{10}$  and  $NO_2$  are increased over the city with  $6 - 11 \mu g m^{-1}$  and  $22 - 37 \mu g m^{-1}$  respectively. Modelled concentrations for the year 2017 show characteristic high values representing the main roads.*

**Keywords:** ADMS-Urban, Dispersion modeling, Urban air quality, Zagreb

---

Corresponding author: [brzoja@cirus.dhz.hr](mailto:brzoja@cirus.dhz.hr)

<sup>1</sup> Croatian Meteorological and Hydrological Service, Ravnice 48, 10000 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> Netherlands Organisation for Applied Scientific Research TNO, PO Box 80015, 3508 TA Utrecht, The Netherlands





Postersko priopćenje

Valentina Gluščić<sup>1</sup>, Iva Šimić<sup>1</sup>, Gordana Pehneć<sup>1</sup>

## PROSTORNA RASPODJELA IONA U UKUPNOJ TALOŽNOJ TVARI NA PODRUČJU GRADA ZAGREBA

### SAŽETAK

Mjesečni uzorci ukupne taložne tvari (UTT) sakupljani su od kolovoza 2020. do veljače 2021. upotrebom uzorkivača izvedbe boca s lijevkom na urbanim mjernim postajama na području grada Zagreba. Sadržaj u vodi topljivih aniona (kloridi (Cl<sup>-</sup>), nitrati (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfati (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)) i kationa (natrij (Na<sup>+</sup>), amonij (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), kalij (K<sup>+</sup>), magnezij (Mg<sup>2+</sup>), kalcij (Ca<sup>2+</sup>)) u UTT određen je ionskom kromatografijom. Cilj ovog istraživanja bio je odrediti raspodjelu aniona i kationa u UTT s obzirom na položaj i klasifikaciju mjerne postaje. Rezultati pokazuju da su, u promatranom razdoblju, značajno više srednje vrijednosti svih izmjerenih iona u UTT određene na mjernoj postaji RZ smještenoj u zapadnom dijelu grada Zagreba, u usporedbi s mjernim postajama RC, u središnjem, i RI u istočnom dijelu grada. Na mjernim postajama RZ, RC i RI više vrijednosti količina onečišćujućih tvari u UTT izmjerene su u toplijim mjesecima (kolovoz-listopad), osim za ione Na<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup>, čije su razine bile više u hladnijim mjesecima (prosinac-veljača) na sve tri mjerne postaje, dok su na mjernoj postaji RZ u hladnijim mjesecima bile povišene i količine NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i K<sup>+</sup> iona u UTT. Radi uočene sezonske i prostorne raspodjele potrebno je nastaviti mjerenja kroz duže vremensko razdoblje kako bi se dobio jasniji uvid u međudjelovanje i podrijetlo onečišćujućih tvari prisutnih u zraku grada Zagreba.

**Ključne riječi:** anioni, kationi, urbane mjerne postaje

### UVOD

Onečišćujuće tvari u zraku su smjese lebdećih čestica i plinova čije je podrijetlo iz različitih prirodnih i/ili antropogenih izvora. Najznačajniji prirodni izvori su erupcije vulkana, morski aerosol, požari i mineralna prašina, dok su najznačajniji antropogeni izvori gorenje fosilnih goriva, poljoprivredna djelatnost, promet i industrija. Međutim, onečišćujuće tvari u zraku mogu nastati i kao produkti foto-kemijskih reakcija iz njihovih plinovitih prekursora ili se zračnim masama, uslijed strujanja vjetrova, prenijeti sa udaljenijih područja (Kara i sur., 2014).

Ukupna masa svih onečišćujućih tvari koja se prenosi iz zraka na tlo, vegetaciju, vodu i građevine kroz određeno razdoblje čini ukupnu taložnu tvar (UTT) i mjerilo je vidljivog onečišćenja zraka te narušava njegovu kvalitetu. U okolišu se UTT prenosi mehanizmima suhog i mokrog taloženja. Suhim taloženjem se, u neposrednoj blizini izvora, procesima Brownovog gibanja čestica, gravitacijskog taloženja, impakcijom ili utjecajem vjetrova uglavnom prenose grube čestice dok se mokrim taloženjem tj. oborinom (kiša, tuča, snijeg, rosa, magla..) primarno prenose plinovi i fina frakcija lebdećih čestica (Qin i sur., 2019). Neke studije ističu utjecaj i povezanost UTT s pojavama acidifikacije i eutrofikacije u vodenim i kopnenim ekosustavima (Keresztesi i sur., 2019, Xing i sur., 2017) dok druge studije ističu kako UTT može utjecati na procese stvaranje oblaka i na taj način doprinijeti klimatskim promjenama (Ma i sur., 2021, Li i sur., 2015).

Istraživanja UTT na urbanim mjernim postajama u drugim zemljama svijeta, pokazala su da količina i sastav UTT ovisi o tipu i intenzitetu izvora, njihovoj prostornoj i vremenskoj raspodjeli, o meteorološkim parametrima, ali i o samom mehanizmu i intenzitetu taloženja (Yatkin i sur., 2016, Qin i sur., 2019, Li i sur., 2020, Keresztesi i

Dopisni autor: [vgluscic@imi.hr](mailto:vgluscic@imi.hr)

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



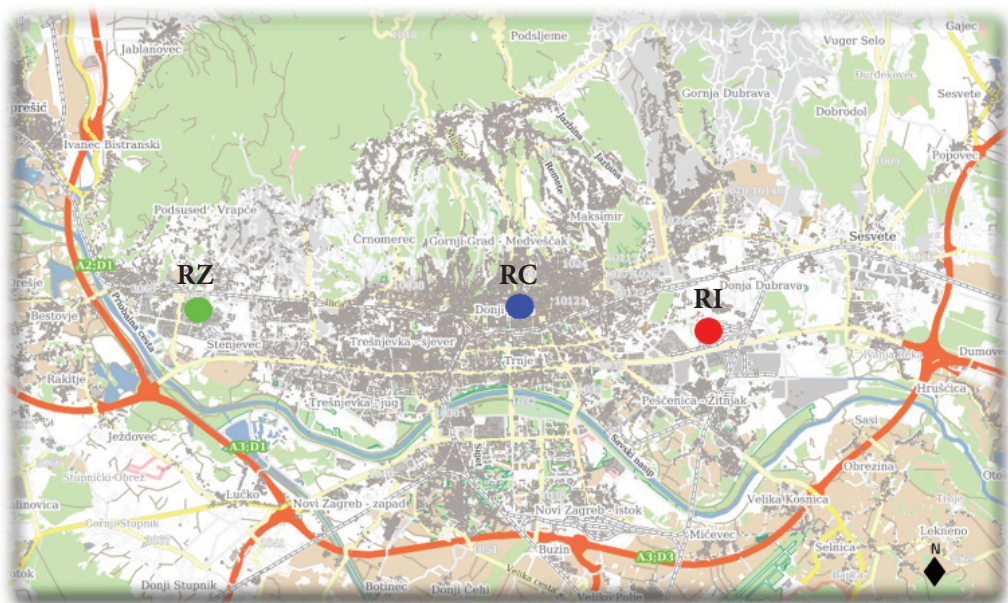
sur., 2020). Stoga se dugoročnim praćenjem kemijskog sastava UTT može dobiti jasniji uvid u međudjelovanje i podrijetlo onečišćujućih tvari prisutnih na nekom području i procijeniti jačina njegova utjecaja na okoliš.

Iz ranijih istraživanja na području grada Zagreba poznato je da su u vodi topljivi anioni glavne komponente fine frakcije lebdećih čestica (Čačković i sur., 2011) te da uz vodotopive katione čine oko 30 % ukupne mase suspendiranih čestica (Čačković i sur., 2019) dok u drugim gradovima svijeta taj doprinos može biti i 85 % (Li i sur., 2015). Dosadašnja istraživanja kemijskog sadržaja UTT na području grada Zagreba odnosila su se samo na određivanje sadržaja kiselih aniona i pokazala su padajući trend na mjernoj postaji u središtu grada, dok je u rubnim dijelovima grada trend klorida bio rastući (Gluščić i sur., 2019). U ovom radu prikazana su i prva mjerenja sadržaja u vodi topljivih kationa te predstavljaju proširenje i nadogradnju dosadašnjih saznanja o kemijskom sastavu UTT s ciljem jasnije detekcije prisutnih izvora i njihove raspodjele u gradu Zagrebu.

## MATERIJALI I METODE

Mjesečni uzorci UTT ( $30 \pm 2$  dana) sakupljeni su u periodu od kolovoza 2020. do veljače 2021. upotrebom otvorenog sakupljača izvedbe boca s lijevkom. Uzorkivač se sastoji od metalnog postolja, držača za bocu sa zaštitom i boce za sakupljanje UTT s lijevkom promjera 15 cm.

Uzorci UTT sakupljeni su na tri urbane mjerne postaje smještene u različitim dijelovima grada Zagreba (Slika 1.). U rubnom zapadnom dijelu grada s industrijskim objektima smještena je mjerna postaja RZ, a na istočnom dijelu grada, također okružena industrijskim objektima, nalazi se mjerna postaja RI. Mjerna postaja RC smještena je u središnjem dijelu grada s visokom gustoćom prometa.



Slika 1. Položaj mjernih postaja u gradu Zagrebu



Iz alikvota sakupljenih uzoraka UTT, određen je sadržaj u vodi topljivih aniona ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) i kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) na dvokanalnom analitičkom sustavu za ionsku kromatografiju s elektrolitičkom pripravom eluensa i supresiranom konduktometrijskom detekcijom. U vodi topljivi anioni odvojeni su na kromatografskoj koloni (AS11 HC  $4\mu\text{m}$  + AG11 HC  $4\mu\text{m}$ ) ispiranjem s kalijevim hidroksidom (KOH) pod uvjetima gradijentne elucije, dok su u vodi topljivi kationi odvojeni na kromatografskoj koloni (CS16  $4\mu\text{m}$  + CG16  $4\mu\text{m}$ ) ispiranjem s metan sulfonskom kiselinom (MSA) pod uvjetima izokratične elucije.

## REZULTATI

U Tablici 1 prikazani su osnovni statistički podaci (minimalna, maksimalna i srednja vrijednost) količina iona u UTT. Slika 2 prikazuje vremenski hod količina aniona u UTT za razdoblje kolovoz 2020. - veljača 2021. dok Slika 3 prikazuje vremenski hod količina kationa za isto razdoblje.

**Tablica 1.** Statistički parametri količina iona u UTT ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) (N=7) na mjernim postajama RZ, RC i RI

Mjerna postaja	Statistički parametar	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
RZ	$X_{\min}$	0,29	0,00	1,31	0,18	0,00	0,09	0,34	1,36
	$X_{\max}$	5,15	4,56	4,77	3,02	5,21	1,32	1,02	6,38
	$X_{\text{avg}}$	1,87	2,05	3,02	1,09	2,86	0,63	0,76	3,50
RC	$X_{\min}$	0,32	1,96	0,94	0,17	0,53	0,08	0,31	1,68
	$X_{\max}$	2,16	3,74	4,86	1,31	2,92	0,84	0,69	4,99
	$X_{\text{avg}}$	1,15	2,75	2,95	0,69	1,55	0,39	0,47	2,74
RI	$X_{\min}$	0,43	0,00	0,80	0,18	0,00	0,08	0,17	0,54
	$X_{\max}$	2,29	3,96	3,90	1,43	3,54	1,00	0,50	3,71
	$X_{\text{avg}}$	1,27	1,73	2,34	0,77	0,90	0,31	0,29	1,38

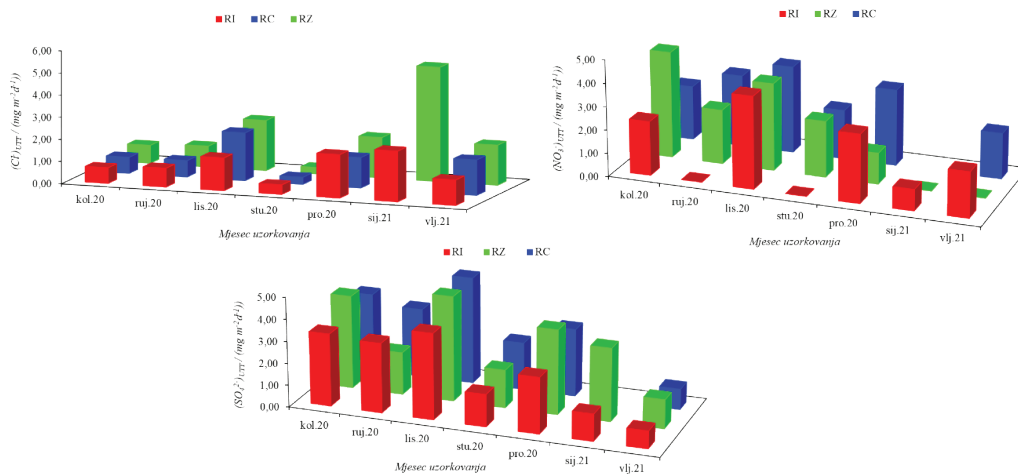
$X_{\min}$  - minimalna količina iona;  $X_{\max}$  - maksimalna količina iona;  $X_{\text{avg}}$  - srednja vrijednost količina iona

## RASPRAVA

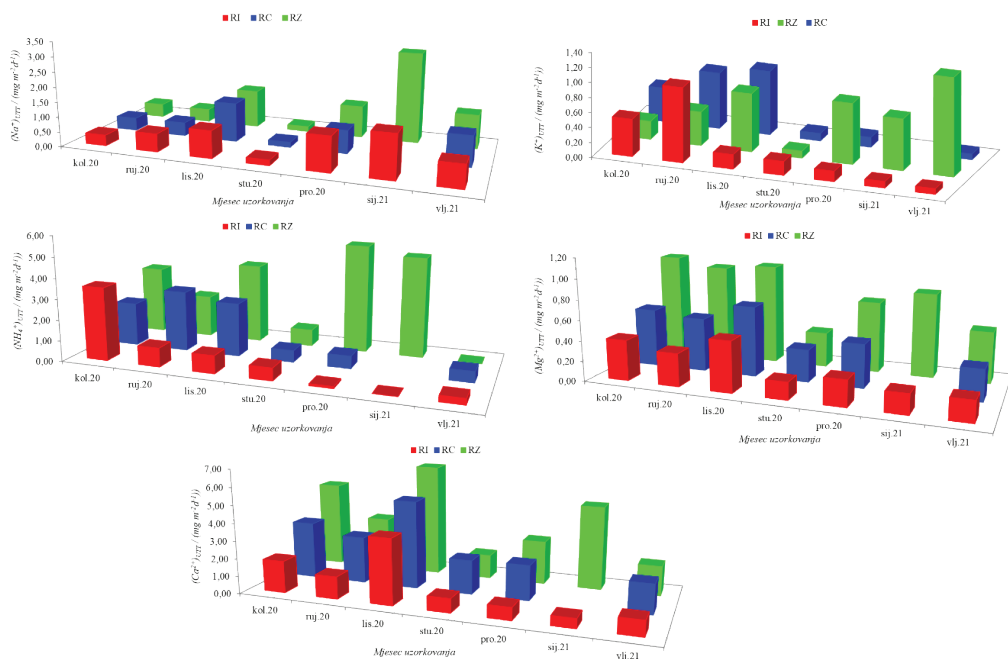
Količine aniona ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) u UTT na mjernim postajama RZ, RC i RI u razdoblju od kolovoza 2020. do veljače 2021. kretale su se u rasponu od  $0 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  do  $5,15 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , dok su količine kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) bile u rasponu od  $0 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  do  $6,38 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Srednje vrijednosti količina aniona na sve tri mjerne postaje slijedile su niz  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ . Srednje vrijednosti količina kationa na mjernoj postaji RI slijedile su niz  $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , dok je na mjernim postajama RZ i RC taj niz bio  $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ . Na mjernoj postaji RZ u zapadnom dijelu grada u usporedbi s mjernom postajom RC u središnjem dijelu grada i RI u istočnom dijelu grada, izmjerene su značajno više srednje vrijednosti količina svih iona osim za ion  $\text{NO}_3^-$ . Na mjernoj postaji RI u istočnom dijelu grada izmjerene su značajno niže srednje vrijednosti količina



svih iona u UTT osim za ion  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$ . Na mjernoj postaji RC izmjerene su najviše srednje količine iona  $\text{NO}_3^-$  u UTT. Slike 2 i 3 prikazuju da su na svim mjernim postajama više vrijednosti količina iona u UTT izmjerene u toplijim mjesecima (kolovoz-listopad), osim za ione  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  čije su razine na svim mjernim postajama bile više u hladnijim mjesecima (prosinac-veljača). Na mjernoj postaji RZ u hladnijim mjesecima bile su povišene i količine  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{K}^+$  iona u UTT.



Slika 2. Vremenski hod količina aniona u UTT na mjernim postajama RZ, RC, RI



Slika 3. Vremenski hod količina kationa u UTT na mjernim postajama RZ, RC, RI



## ZAKLJUČCI

Količine pojedinih vodotopivih iona UTT na urbanim mjernim postajama grada Zagreba pokazuju jasnu prostornu raspodjelu s obzirom na položaj i klasifikaciju mjerne postaje. Također, pojedini ioni u UTT na urbanim mjernim postajama grada Zagreba pokazuju i jasnu sezonsku raspodjelu. Više količine  $\text{NO}_3^-$  u UTT izmjerene na urbanoj mornoj postaji RC upućuju na promet kao dominantan izvor onečišćenja prisutan u središtu grada u odnosu na druge dvije urbane mjerne postaje. Više količine  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  u UTT na svim mjernim postajama kao i više količine  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{K}^+$  u UTT izmjerene na mornoj postaji RZ u hladnijim mjesecima upućuju na prisutnost izvora kao što su soljenje ulica ili gorenje biomase čiji je intenzitet jači i specifičan za hladniji period godine. Obzirom na kratak vremenski interval istraživanja, dobivene rezultate treba uzeti s rezervom i nastaviti praćenje razina iona u UTT kroz duže razdoblje kako bi se vjerodostojnije procijenili prisutni izvori onečišćenja te njihova prostorna i vremenska raspodjela.

## LITERATURA

- Čačković M., Vađić V, Šega, K, Bešlić I. 2011. Odnos masenih koncentracija kiselih komponenti u  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  i  $\text{PM}_1$  frakciji lebdećih čestica u zraku Zagreba. U: *Zbornik sažetaka Sedmog hrvatskog znanstveno-stručnog skupa "Zaštita zraka '11"*, Šega K (ur.), 13.-17. rujna 2011, Šibenik, Hrvatska, str. 68-69.
- Čačković M., Šega K, Vađić V, Pehnc G, Gluščić V, Bešlić I. 2019. MASS CONCENTRATIONS OF WATER-SOLUBLE IONS IN  $\text{PM}_{2.5}$  PARTICLE FRACTION MEASURED AT URBAN BACKGROUND SITE IN CROATIA. Abstract of the 7<sup>th</sup> International Symposium "Ultrafine Particles – Air Quality and Climate", 15.-16. 2019., Brussels, Belgija, str. 34-34.
- Gluščić V., Pehnc G, Žužul S, Šilović Hujčić M, Mihaljević A. 2019. Razine klorida, nitrata i sulfata u ukupnoj taložnoj tvari na dvije mjerne postaje u Zagrebu za razdoblje 2014.-2018. U: *Zbornik sažetaka Jedanaestog hrvatskog znanstveno-stručnog skupa "Zaštita zraka '19"* Doko Jelinić J; Bešlić I (ur.), 15.-19. listopada 2019, Bol, Hrvatska, str. 120-121.
- Kara M, Dumanoglu Y, Altıok H, Elbir T, Odabasi M, Bayram A. 2014. Seasonal and spatial variations of atmospheric trace elemental deposition in the Aliaga industrial region, Turkey. *Atmospheric Research* 149: 204-216.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.06.009>.
- Keresztesi A, Birsan MV, Nita IA, Bodor Z, Szep R. 2019. Assessing the neutralization, wet deposition and source contributions of the precipitation chemistry over Europe during 2000-2017. *Environmental Sciences Europe* 31:50  
<https://doi.org/10.1186/s12302-019-0234-9>.
- Keresztesi A, Nita IA, Birsan MV, Bodor Z, Pernyeszi T, Micheu MM, Szep R. 2020. Assessing the variations in the chemical composition of rainwater and air masses using the zonal and meridional index. *Atmospheric Research* 237: 104846  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104846>.
- Li X, Zhang R, Cong X, Chen L, Liu J, Xu H. 2015. Characterization of the size-segregated ionic compounds in Linan, a Regional Atmosphere Background Station in the Yangtze River Delta region. *Atmospheric Pollution Research* 6: 1058-1065.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2015.06.002>.
- Li L, Li H, Peng L, Li Y, Zhou Y, Chai F, Mo Z, Chen Z, Mao J, Wang W. 2020. Characterization of precipitation in the background of atmospheric pollutants reduction in Guilin: Temporal





- variation and source apportionment. *Journal of Environmental Sciences* 38: 1-13.  
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.03.029>.
- Ma L, Dadashazar H, Hillario MRA, Cambaliza MO, Lorenzo GR, Simpás JB, Nguyen P, Sorooshian A. 2021. Contrasting wet deposition composition between three diverse islands and coastal North American sites. *Atmospheric Environment* 244: 117919  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117919>.
- Qin J, Mbululo Y, Yang M, Yuan Z, Nyahirani F, Zheng X. 2019. Chemical Composition and Deposition Fluxes of Water-Soluble Inorganic Ions on Dry and Wet Deposition Samples in Wuhan, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 16: 132  
<https://doi.org/10.3390/ijerph16010132>.
- Xing J, Song J, Yuan H, Li X, Li N, Duan L, Qu B, Wang Q, Kang X. 2017. Chemical characteristics, deposition fluxes and source apportionment of precipitation components in the Jiaozhou Bay, North China. *Atmospheric Research* 3877 <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.02.001>.
- Yatkin S, Adali M, Bayram A. 2016. A study on the precipitation in Izmir, Turkey: chemical composition and source apportionment by receptor models. *Journal of Atmospheric Chemistry* 73: 241-259 <https://doi.org/10.1007/s10874-015-9325-1>.



Poster presentation

Valentina Glušćić<sup>1</sup>, Iva Šimić<sup>1</sup>, Gordana Pehneć<sup>1</sup>

## SPATIAL DISTRIBUTION OF IONS IN BULK DEPOSITION IN THE ZAGREB CITY AREA

### ABSTRACT

Monthly bulk deposition (BD) samples were collected with a funnel bottle sampler in the period from August 2020 to February 2021 at urban monitoring stations in the area of the city of Zagreb. The content of water soluble anions (chlorides ( $\text{Cl}^-$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ )) and cations (sodium ( $\text{Na}^+$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ )) in BD was determined by ion chromatography. The aim of this study was to determine the ion content distribution in BD with respect to the monitoring stations position and classification. The results show that, in the observed period, significantly higher mean content values of all measured ions in BD were determined at the monitoring station RZ located in the western part of Zagreb, compared to monitoring stations RC, in the city center, and RI at the east. At monitoring stations RZ, RC and RI, a higher content of pollutants in BD was measured in the warm period (August-October), except for  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions, whose levels were higher in the cold period (December-February) at all of the monitoring stations, while at the RZ monitoring station in the colder months, the  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{K}^+$  content in BD were also elevated. Due to the observed seasonal and spatial distribution, it is crucial to continue the measurements over a longer period of time in order to obtain a clearer insight into the interaction as well as the origin of pollution species present in Zagreb's air.

**Keywords:** anions, cations, urban monitoring stations

---

Corresponding author: [vgluscic@imi.hr](mailto:vgluscic@imi.hr)

<sup>1</sup>Institute for medical research and occupational health, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



Usmeno priopćenje

**Ranka Godec<sup>1</sup>**, Martina Šilović Hujčić<sup>1</sup>,  
Valentina Gluščić<sup>1</sup>, Ivana Hrga<sup>2</sup>, Marko Marić<sup>2</sup>

## EKOLOŠKA KARTA GRADA ZAGREBA - OSVRT NA UGLJIK

### SAŽETAK

U sklopu provedbe programa Ekološka karta Grada Zagreba, uzorci lebdećih čestica sakupljeni su istovremeno na tri lokacije u Zagrebu u razdoblju od 5.2.2021. do 28.2.2021. godine. Mjerne postaje za sakupljanje uzoraka lebdećih čestica uspostavljene su na slijedećim lokacijama: Vrbani - Dječji vrtić Kustošija, područni objekt Vrbani III, Vrapče - Dječji vrtić Vrapče, područni objekt Gornje Vrapče i Sesvete - Gimnazije Sesvete. Na sve tri lokacije, Vrbani, Vrapče i Sesvete, gravimetrijski su određene masene koncentracije lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ). U  $\text{PM}_{2,5}$  frakciji lebdećih čestica određivan je sadržaj elementnog (EC) i organskog (OC) ugljika. Naknadno, određen je i sadržaj ukupnog (TC) i organskog ugljika topivog u vodi (WSOC), kao i indeks crnog dima (IBS). Najviše izmjerene masene koncentracije  $\text{PM}_{2,5}$  lebdećih čestica zabilježene su na lokaciji Vrbani. Također na toj lokaciji su zabilježene i najviše prosječne i dnevne masene koncentracije ostalih onečišćenja (EC, OC, TC, WSOC i BSI). Na mjernoj lokaciji Vrapče zabilježene su najniže prosječne masene koncentracije  $\text{PM}_{2,5}$ , OC, TC i WSOC, dok su za EC i BSI najniže prosječne i dnevne vrijednosti zamijećene na mjernoj postaji Sesvete. Maseni udjeli ukupnog ugljika u  $\text{PM}_{2,5}$  lebdećim česticama kao i maseni udio WSOC u OC na svim mjernim lokacijama bio je oko 40%. Na svim mjernim lokacijama OC/EC omjer iznosi više od 7, što upućuje na prisutnost sekundarnog organskog aerosola u zraku.

**Ključne riječi:** BSI, EC, OC, OC/EC omjer, WSOC

### UVOD

Lebdeće čestice (engl. *particulate matter*, PM) su jedno od glavnih onečišćenja zraka, a sadrže velik broj organskih i anorganskih spojeva. Iako organski spojevi čine oko 10 % do 70 % ukupne mase lebdećih čestica u atmosferi, koncentracije, sastav i mehanizmi formiranja organskih čestica nisu potpuno razjašnjeni, a jedan od razloga je i to što se organska tvar sastoji od stotina pojedinačnih spojeva različitih kemijskih i termodinamičkih svojstava.

Ugljik je sastavni dio lebdećih čestica u atmosferi, a najčešći oblici su elementni (EC) i organski (OC) ugljik. Ukupni ugljik (TC) definiran je kao zbroj EC i OC. OC se dijeli na primarni (POC) i sekundarni (SOC) organski ugljik ovisno o izvoru onečišćenja dok EC potječe samo iz primarnih izvora onečišćenja. Organski ugljik topiv u vodi (WSOC), kao i indeks crnog dima (IBS) također su oblici ugljika u lebdećim česticama ovisno o metodi određivanja.

Za OC i EC u  $\text{PM}_{2,5}$  česticama Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (2020) o razinama onečišćujućih tvari u zraku nisu propisane granične (GV) ili ciljne (CV) vrijednosti te se ne može provesti kategorizacija kvalitete okolnog zraka sukladno Zakonu o zaštiti zraka (2019). Mjerenja ovih onečišćenja provedena su kako bi se osigurala dostupnost podataka o njihovim razinama, a dobiveni podaci mogu se koristiti: za prosudbu povećanih razina u područjima koja su jače onečišćena, za procjenu mogućeg povećanja onečišćenosti radi prijenosa onečišćenog zraka na velike udaljenosti, za potporu analize raspodjele izvora onečišćenja, modeliranje te bolje razumijevanje sadržaja lebdećih čestica.

Dopisni autor: [rgodec@imi.hr](mailto:rgodec@imi.hr)

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c.2, 10000 Zagreb

<sup>2</sup> Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska 16, 10000 Zagreb



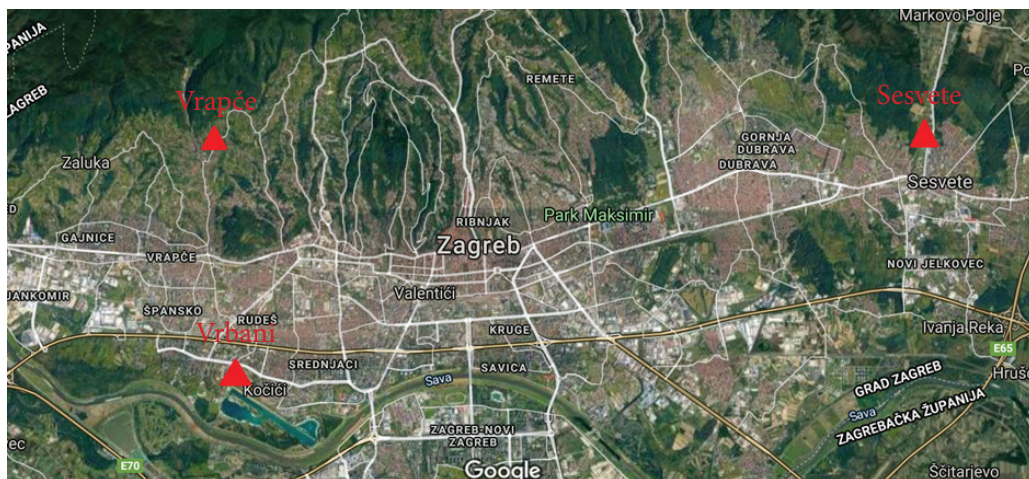


Ekološka karta Grada Zagreba je projekt koji objedinjuje postojeće podatke o stanju okoliša, odnosno stupnju onečišćenja tla, vode i zraka, te ih nadograđuje dodatnim relevantnim podacima. Projekt provodi Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“ u suradnji s Institutom za medicinska istraživanja i medicinu rada, Državnim hidrometeorološkim zavodom, Agronomskim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu te Gradom Zagreba. U okviru projekta provedena su mjerenja lebdećih čestica i njihovog sastava na lokacijama koje do sada nisu bile uključene u sustavno praćenje kvalitete zraka. Ovaj rad prikazuje rezultate mjerenja ugljika (OC, EC, TOC, WSOC, IBS) u lebdećim česticama na tri lokacije u Zagrebu tijekom zimskog razdoblja.

## MATERIJALI I METODE

Uzorci lebdećih čestica (LČ) sakupljani su istovremeno na tri lokacije u Zagrebu u razdoblju od 5.2.2021. do 28.2.2021. godine. Mjerne postaje za sakupljanje uzoraka lebdećih čestica privremeno su uspostavljene u Zagrebu na sljedećim lokacijama (Slika 1):

- Vrbani: Dječji vrtić Kustošija, područni objekt Vrbani III, Palinovečka 40
- Vrapče: Dječji vrtić Vrapče, područni objekt Gornje Vrapče, Mihovila Gračanina 4a
- Sesvete: Gimnazije Sesvete, Bistrička 7



Slika 1. Lokacije sakupljanja uzoraka u gradu Zagrebu

Sakupljanje uzoraka  $PM_{2.5}$  frakcije LČ provodilo se na filtrima od kvarcnih vlakana koji su prethodno žareni 3 h na 850 °C u peći. Uzorkovanje je provedeno prisisavanjem 55 m<sup>3</sup> zraka kroz prethodno pripremljene filtere promjera 47 mm. Masene koncentracije LČ određene su gravimetrijski sukladno normi HRN EN 12341:2014 (EN 12341:2014). Određivanje ugljika (EC i OC) provedeno metodom termički-optičke transmisije (TOT-metodom) sukladno HRN EN 16909:2017 (EN 16909:2017) laboratorijskim analizatorom ugljika u česticama, eng. Carbon Aerosol Analyzer koji posjeduje He-Ne laser i plameno-ionizacijski detektor (FID). Sukladno navedenoj normi za određivanje ugljika korišten je EUSAAR\_2 protokol. Naknadno, određen je i sadržaj ukupnog (TC) i organskog



ugljika topivog u vodi (WSOC), kao i indeks crnog dima (IBS). Ukupni ugljik je također određen TOT-metodom sukladno HRN EN 16909: 2017 normi. Za određivanje WSOC bile su potrebne dodatne pripreme prije njegovog određivanja TOT- metodom. Indeks crnog dima određen je pomoću reflektometra Smokestain EEL43M.

## REZULTATI I RASPRAVA

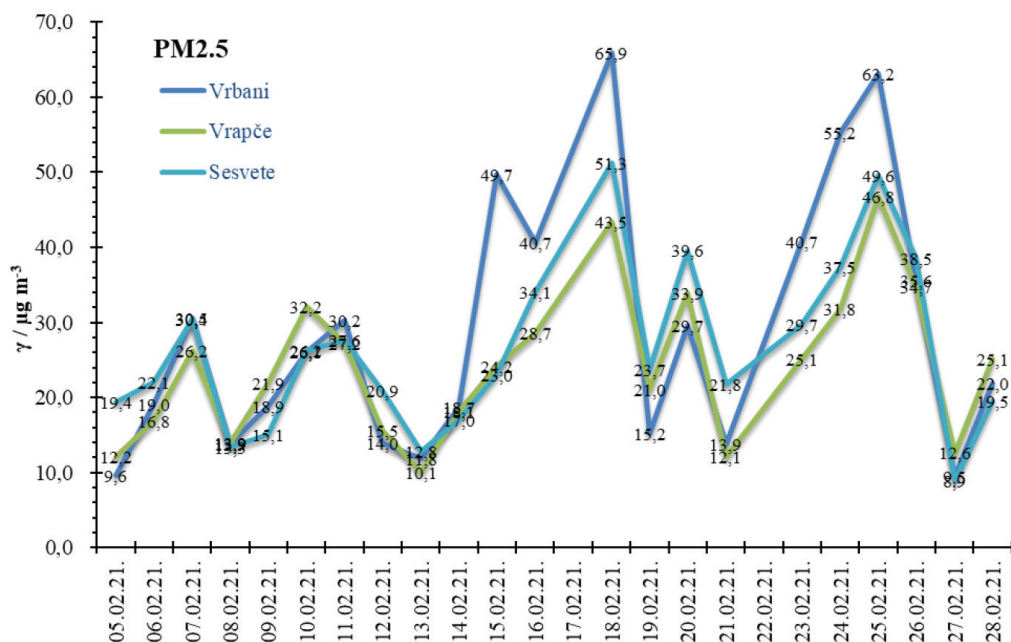
Rezultati mjerenja masenih koncentracija  $PM_{2,5}$  i ugljika (OC i EC) na sve tri lokacije (Vrbani, Vrapče i Sesvete) prikazane su u Tablici 1. Za  $PM_{2,5}$  Zakonom o zaštiti zraka (2019) propisana je godišnja GV od  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , dok je indikativna godišnja GV  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (od 1.01.2020.). S obzirom da su istraživanja provedena kroz kratko razdoblje, dobivena rezultati ne mogu se direktno uspoređivati s GV za godišnji interval praćenja. Za OC i EC u  $PM_{2,5}$  česticama Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku nisu propisane granične/ciljne vrijednosti te se ne može provesti kategorizacija kvalitete okolnog zraka sukladno Zakonu o zaštiti zraka.

**Tablica 1.** Masene koncentracije  $PM_{2,5}$  i ugljika (OC i EC) u  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	VRBANI			VRAPČE			SESVETE		
	$PM_{2,5}$	OC	EC	$PM_{2,5}$	OC	EC	$PM_{2,5}$	OC	EC
<b>N</b>	22	22	22	22	22	22	22	22	22
<b><math>\gamma</math></b>	28,8	10,76	1,62	24,3	8,69	1,22	26,4	9,34	1,11
<b>SD</b>	17,3	6,77	1,15	10,1	3,18	0,49	11,4	3,87	0,50
<b>Min</b>	9,5	3,73	0,36	10,1	4,83	0,48	8,9	2,78	0,34
<b>Median</b>	24,0	8,52	1,09	24,6	7,66	1,11	23,3	8,54	1,14
<b>Max</b>	65,9	25,43	3,86	46,8	15,69	2,62	51,3	18,06	2,03

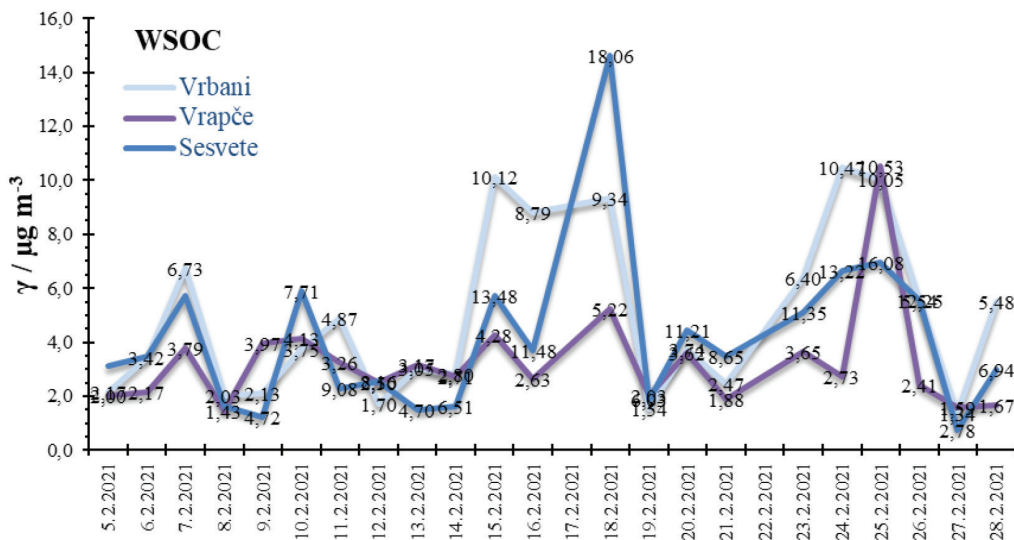
$\gamma$  – srednja vrijednost; Min – najniža vrijednost; Max – najviša vrijednost; SD – standardna devijacija

Najviše masene koncentracije  $PM_{2,5}$  lebdećih čestica izmjerene su na lokaciji Vrbani što je vidljivo i iz Slike 2. Nađene su statističke značajne razlike u razinama  $PM_{2,5}$  između sva tri mjerna mjesta te također i između radnih dana i vikenda. Isto je zamijećeno i za OC i BSI.



Slika 2. Dnevni hod masenih koncentracija izmjerenih onečišćenja - PM<sub>2,5</sub>

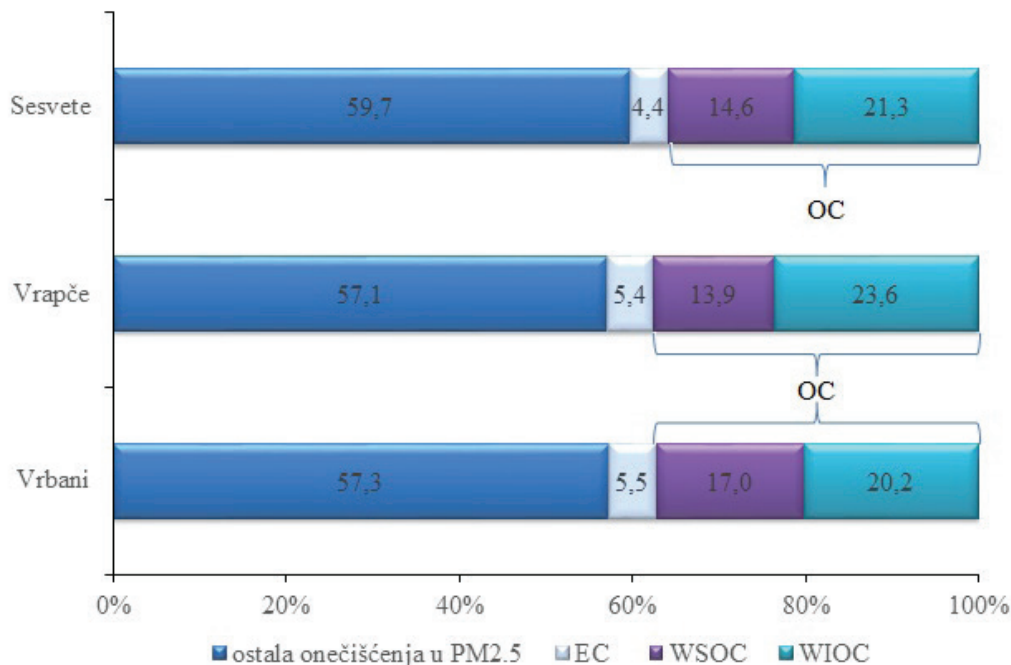
Na lokaciji Vrbanj su također zabilježene i najviše prosječne i 24-satne masene koncentracije ostalih onečišćujućih tvari (EC, OC, TC, WSOC i BSI). Dnevni hod masenih koncentracija WSOC prikazan je na Slici 3. Najniže prosječne i 24-satne vrijednosti zamijećene su za EC i BSI na mjernoj postaji Sesvete. Za WSOC statistički značajne razlike između radnih dana i dana vikenda pronađeni su samo između lokacija Sesvete i Vrbanj.



Slika 3. Dnevni hod masenih koncentracija izmjerenih onečišćenja - WSOC

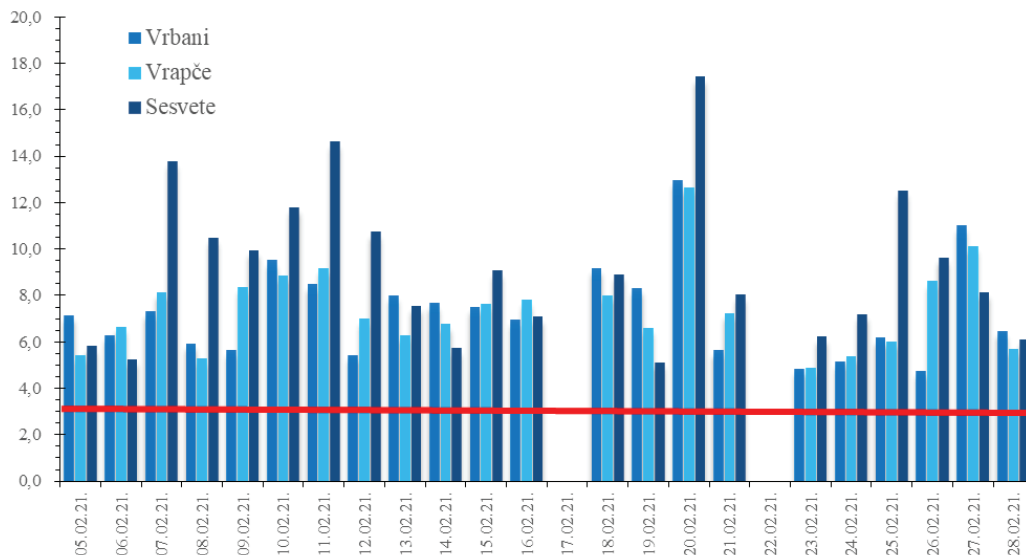


Maseni udjeli ugljika u  $PM_{2,5}$  lebdećim česticama su izračunati i prikazani na Slici 4. Maseni udjeli ukupnog ugljika u  $PM_{2,5}$  frakciji lebdećih čestica kao i maseni udio WSOC u OC na svim mjernim lokacijama bio je oko 40%.



Slika 4. Maseni udjeli ugljika u  $PM_{2,5}$  lebdećim česticama

Maseni omjer OC/EC koristi se za identifikaciju prisutnosti sekundarnih organskih aerosola (Castro et al., 1999). Vrijednost OC/EC omjera  $< 2$  upućuje da je OC izmjeren u urbanim područjima nastao izravno iz emisija čestica kao primarna onečišćujuća tvar, dok vrijednost OC/EC omjera  $> 3$  ukazuje na prisutnost sekundarnih organskih aerosola. Na svim mjernim lokacijama OC/EC omjer iznosi više od 7, što upućuje na prisutnost sekundarnog organskog aerosola u zraku (Slika 5).



Slika 5. Dnevni hod EC/OC omjera

## ZAKLJUČCI

Mjerenja  $PM_{2,5}$ , OC, EC, WSOC i IBS provedena u ovom radu predstavljaju prve podatke o sadržaju ugljika u lebdećim česticama na lokacijama Vrbani, Vrapče i Sesvete. Razine svih onečišćujućih tvari bile su najviše na lokaciji Vrbani. Pronađene su značajne razlike u razinama  $PM_{2,5}$ , OC, IBS i WSOC između radnog dana i vikenda. Maseni udjeli ukupnog ugljika u  $PM_{2,5}$  frakciji lebdećih čestica kao i maseni udio WSOC u OC na svim lokacijama bio je oko 40 %. Visok omjer OC/EC na svim mjernim mjestima ( $>7$ ) upućuje na prisutnost sekundarnog organskog aerosola u zraku. Buduća istraživanja sadržaja ugljika u lebdećim česticama trebalo bi provesti i u ostalim godišnjim dobima kako bi se omogućila analiza raspodjele izvora onečišćenja te bolje razumijevanje porijekla i sadržaja lebdećih čestica.

## ZAHVALE

Ovaj rad je financiran sredstvima Grada Zagreba u sklopu projekta „Ekološka karta Grada Zagreba“.

## LITERATURA

- Castro, L.M., Pio, C. a., Harrison, R.M., Smith, D.J.T., 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmos. Environ.* 33, 2771–2781. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00331-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00331-8)
- European committee for standardization, 2017. Vanjski zrak – Mjerenje elementarnog ugljika (EC) i organskog ugljika (OC) sakupljenog na filtrima (EN 16909:2017) Ambient air – Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters (EN 16909:2017).
- European committee for standardization, 2014. Ambient air – Standard gravimetric measurement



method for the determination of the  $PM_{10}$  or  $PM_{2,5}$  mass concentration of suspended particulate matter (EN 12341:2014).

HRN EN 12341:2014 - European committee for standardization, 2014. Ambient air – Standard gravimetric measurement method for the determination of the  $PM_{10}$  or  $PM_{2,5}$  mass concentration of suspended particulate matter (EN 12341:2014).

NN 77/2020 - Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku / Regulation on levels of air pollutants ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020\\_07\\_77\\_1465.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020_07_77_1465.html)) (accessed 11.22.21)

NN 127/2019 - Zakon o zaštiti zraka ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2019\\_12\\_127\\_2553.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2019_12_127_2553.html)) (accessed 11.22.21)

NN 58/2022 - Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti zraka ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2022\\_05\\_57\\_808.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2022_05_57_808.html)) (accessed 11.22.22)





Oral presentation

Ranka Godec<sup>1</sup>, Martina Šilović Hujčić<sup>1</sup>,  
Valentina Gluščić<sup>1</sup>, Ivana Hrga<sup>2</sup>, Marko Marić<sup>2</sup>

## ECO-MAP OF ZAGREB CITY – A REVIEW OF CARBON

### ABSTRACT

*As part of the implementation of the Ecological Map of Zagreb city programme, particulate matter samples were collected simultaneously at three locations in Zagreb from February 5<sup>th</sup> to February 28<sup>th</sup>, 2021. Monitoring stations for collecting samples of suspended particles were established at the following locations: Vrbani - Kindergarten Kustošija, regional facility Vrbani III, Vrapče - Kindergarten Vrapče, regional facility Gornje Vrapče and Sesvete - Gymnasium Sesvete. At all three locations, Vrbani, Vrapče and Sesvete, the mass concentrations of particulate matter with an aerodynamic diameter of less than 2.5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) were gravimetrically determined. The content of elemental (EC) and organic (OC) carbon was determined in the  $\text{PM}_{2.5}$  fraction of particulate matter. For OC and EC in  $\text{PM}_{2.5}$  particles. Subsequently, the content of total (TC) and water-soluble organic carbon (WSOC) as well as the black smoke index (BSI) were determined. The highest measured mass concentrations of  $\text{PM}_{2.5}$  particles were observed at the Vrbani location. Also at this location, the highest average and daily mass concentrations of other pollutants (EC, OC, TC, WSOC, and BSI) were observed. At the measuring location Vrapče, the lowest average mass concentrations of  $\text{PM}_{2.5}$  particles, OC, TC, and WSOC were observed, and for EC and BSI, the lowest average and daily values were observed at the Sesvete monitoring station. The mass fraction of total carbon in  $\text{PM}_{2.5}$  particulate matter as well as the mass fraction of WSOC in OC at all monitoring sites was about 40%. At all monitoring sites, the OC/EC ratio was over 7, indicating the presence of a secondary organic aerosol in the air.*

**Keywords:** BSI, EC, OC, OC/EC ratio, WSOC

Corresponding author: [rgodec@imi.hr](mailto:rgodec@imi.hr)

<sup>1</sup> Institute for medical research and occupational health, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb

<sup>2</sup> Teaching Institute of Public Health „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska 16, 10000 Zagreb, Hrvatska



Usmeno priopćenje

Gordana Pehnek<sup>1</sup>, Ivan Bešlić<sup>1</sup>, Silvije Davila<sup>1</sup>,  
Ivana Jakovljević<sup>1</sup>, Zdravka Sever Štrukil<sup>1</sup>, Valentina Gluščić<sup>1</sup>

## UTJECAJ MJERA ZA SUZBIJANJE COVID-19 NA KVALITETU ZRAKA U GRADU ZAGREBU

### SAŽETAK

Pandemija COVID-19 uzrokovala je brojne promjene u gospodarskim aktivnostima, prometu i navikama ljudi. Mjere suzbijanja širenja bolesti koje su primijenile brojne države uključivale su i djelomično ili potpuno zatvaranje (engl. lockdown) kroz određena razdoblja intenzivnog širenja bolesti. Provođenje ovih mjera odrazilo se i na kvalitetu zraka diljem svijeta. U ovom istraživanju proučavani su podaci o kvaliteti zraka s mjernih postaja lokalne mjerne mreže grada Zagreba (Ksaverska cesta, Đorđićeva ulica, Prilaz baruna Filipovića, Peščenica, Siget, Susedgrad) tijekom zatvaranja (30.3. - 11.5.2020.) te su uspoređeni s podacima za isto razdoblje u 2017., 2018. i 2019. godini. Promatrane su sljedeće onečišćujuće tvari: dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>), ozon (O<sub>3</sub>), frakcije lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> te benzo(a)piren (BaP) u PM<sub>10</sub>. Rezultati ovog istraživanja pokazuju da je smanjenje aktivnosti, a naročito prometa, tijekom razdoblja zatvaranja dovelo do smanjenja koncentracija NO<sub>2</sub> i djelomično PM<sub>10</sub> na mjernim postajama opterećenim prometom, no istovremeno je dovelo do porasta razina ozona. Koncentracije PM<sub>2,5</sub> i BaP u PM<sub>10</sub>, koji većim dijelom potječu i iz drugih izvora poput npr. ložišta, nisu se u Zagrebu značajnije smanjile za vrijeme perioda zatvaranja.

**Ključne riječi:** benzo(a)piren, dušikov dioksid, lebdeće čestice, ozon, zatvaranje

### UVOD

Pandemija COVID-19, koja je započela početkom 2020. godine, uzrokovala je do sada neviđene promjene u gospodarskim aktivnostima, prometu i navikama ljudi. Prvi slučajevi bolesti zabilježeni su krajem 2019. godine, ali su tek 7. siječnja 2020. kineske zdravstvene vlasti službeno priopćile otkriće novog koronavirusa. Svjetska zdravstvena organizacija proglasila je epidemiju javnozdravstvenom prijetnjom od međunarodnog značaja, a 11. veljače nazvala je novu bolest koronavirusna bolest 2019, kratica COVID-19 (engl. *Coronavirus disease* 2019).

U Hrvatskoj, prve mjere prevencije i zaštite od koronavirusa poduzete su krajem siječnja 2020. na međunarodnim zračnim i morskim lukama. Hrvatska vlada 20. veljače osnovala je Stožer civilne zaštite Republike Hrvatske radi koordinacije svih službi u slučaju pojave COVID-19 u Hrvatskoj. Prvi oboljeli od koronavirusa u Hrvatskoj potvrđen je 25. veljače 2020. (Ministarstvo zdravstva, 2021). Naglo širenje i nedostatak relevantnih podataka o novoj bolesti natjeralo je države na donošenje strogih odluka o zatvaranju u svrhu sprečavanja daljnjeg širenja. Tijekom ožujka 2020. u Europi se zatvaraju škole, zabranjuju javna okupljanja te uvode karantene. U drugoj polovici ožujka u Hrvatskoj se otkazuju svi javni događaji i okupljanja te 21. ožujka Nacionalni stožer civilne zaštite donosi odluku o strogom ograničavanju zadržavanja na ulicama, trgovima i drugim javnim mjestima, kao i odluku o prekidu javnog prometa kako bi se spriječio porast broja zaraženih. Ukidaju se međugradske linije za vlakove i autobuse, skraćuje se radno vrijeme trgovina i poštanskih ureda, da bi se 23. ožujka uvela zabrana napuštanja mjesta prebivališta ili stalnog boravišta, uz izuzetak osoba i djelatnosti bitnih za promet i kretanje roba. Mjere strogog zatvaranja trajale su do 23. travnja 2020., nakon čega je uslijedilo postupno pokretanje gospodarskih i drugih djelatnosti i aktivnosti u tri faze: 1. faza do 27.4., druga faza do 4.5. i 3. faza do

Dopisni autor: gpehnek@imi.hr

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb

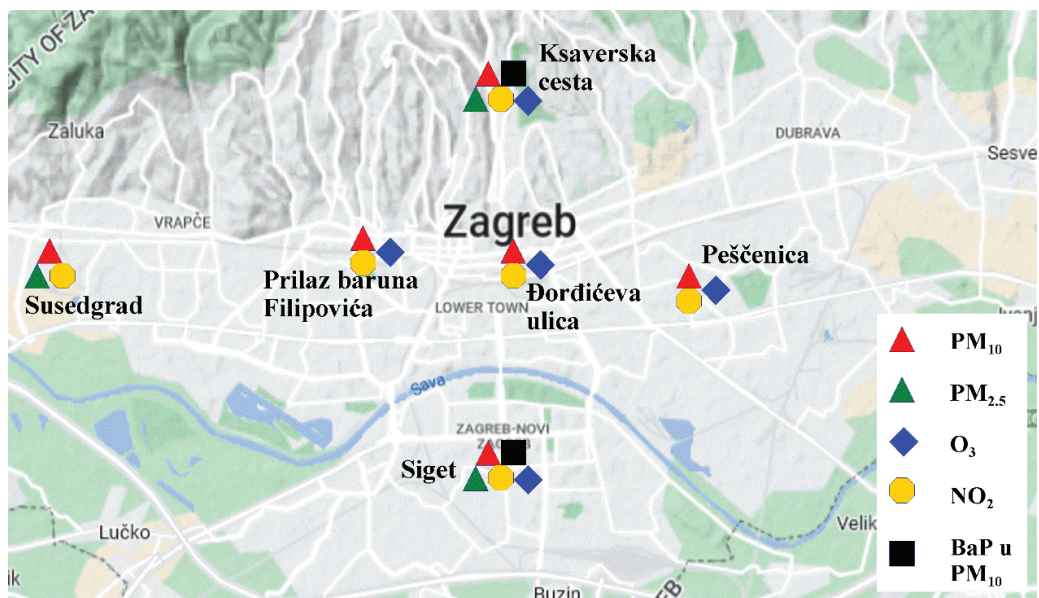




11.5.2020. (Vlada Republike Hrvatske, 2020; Poslovni dnevnik, 2020; IUS-INFO, 2020). Mjere djelomičnog ili potpunog zatvaranje (engl. *lockdown*) koje su primijenile brojne države odrazile su se i na kvalitetu zraka diljem svijeta. U prvom valu bolesti, u zimu i proljeće 2020. godine, satelitske snimke pokazale su izraziti pad razina i emisija onečišćujućih tvari u zrak u brojnim industrijskim područjima i prometnim središtima (European Space Agency, 2020; Mohd Nadzir i sur., 2020, Muhammad i sur. 2020). Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi postoji li povezanost između poduzetih mjera za sprječavanje širenja COVID-19 i razina pojedinih onečišćujućih tvari u zraku Zagreba.

## MATERIJALI I METODE

U ovom istraživanju korišteni su podaci o kvaliteti zraka s mjernih postaja lokalne mjerne mreže grada Zagreba: Ksaverska cesta, Đorđićeva ulica, Prilaz baruna Filipovića, Peščenica, Siget i Susedgrad. Položaj mjernih postaja prikazan je na Slici 1. Promatrane su sljedeće onečišćujuće tvari: dušikov dioksid ( $\text{NO}_2$ ), ozon ( $\text{O}_3$ ), frakcije lebdećih čestica  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$  i benzo(a)piren (BaP) u  $\text{PM}_{10}$ .



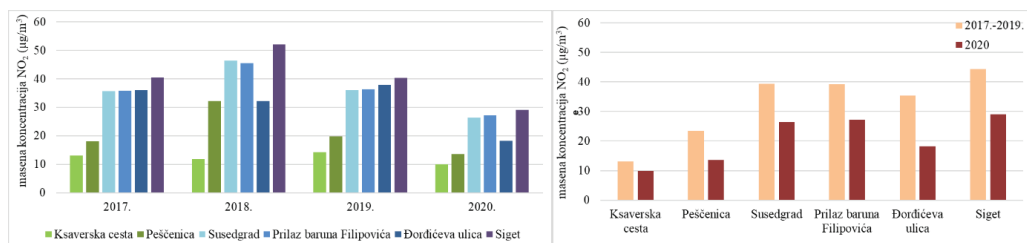
Slika 1. Položaj mjernih postaja mjerne mreže za praćenje kvalitete zraka grada Zagreba

Promatrano je razdoblje 30.3.2020. - 11.5.2020. te su podaci o kvaliteti zraka uspoređeni s istim razdobljem tijekom 2017., 2018. i 2019. kao i s prosjekom za te tri godine. Premda su mjere zatvaranja stupile na snagu već 21.3.2020., razdoblje do 30.3. izuzeto je iz istraživanja zbog dva događaja koja su utjecala na kvalitetu zraka, potresa od 5,5 stupnjeva po Richteru koji je rano ujutro 22.3. pogodio Zagreb te intenzivne epizode donosa pustinjskog pijeska daljinskim transportom zračnih masa između 26. i 30.3.2020. Razlike u koncentracijama onečišćujućih tvari testirane su statistički primjenom Kruskal Valisovog neparametrijskog testa. Za statističku obradu korišten je program Statistica 13.2 Tibco Software Inc.

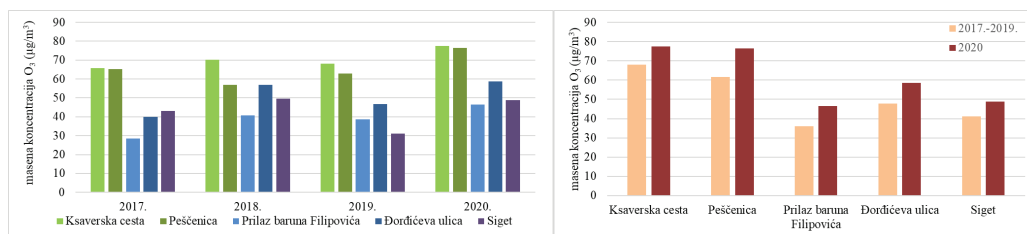


## REZULTATI

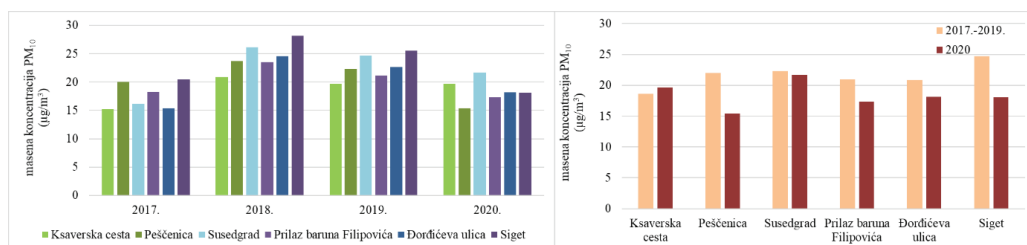
Na Slikama 2-6 lijevo prikazane su srednje vrijednosti masenih koncentracija onečišćujućih tvari u zraku ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  i BaP u  $\text{PM}_{10}$ ) tijekom razdoblja zatvaranja zbog pandemije COVID-19 (30.3.-11.5.2020.) te za isto razdoblje 2017., 2018. i 2019. godine. Iste slike desno prikazuju i usporedbu s trogodišnjim prosjekom (2017.-2019.) za razdoblje 30.3.-11.5., po mjernim postajama.



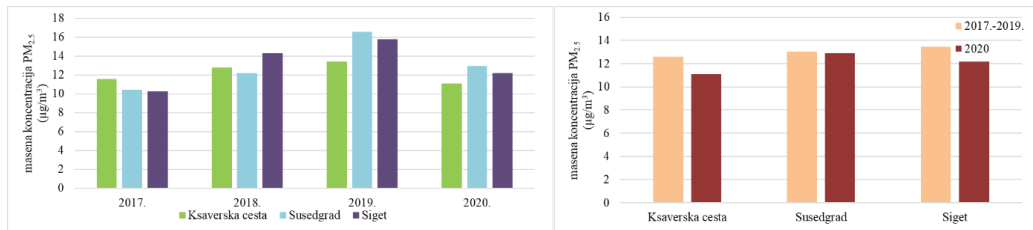
**Slika 2.** Srednje vrijednosti masenih koncentracija  $\text{NO}_2$  tijekom razdoblja zatvaranja zbog pandemije COVID-19 (30.3.-11.5.2020.) te usporedba s koncentracijama u 2017., 2018. i 2019. i trogodišnjim prosjekom (2017.-2019.) za isto razdoblje



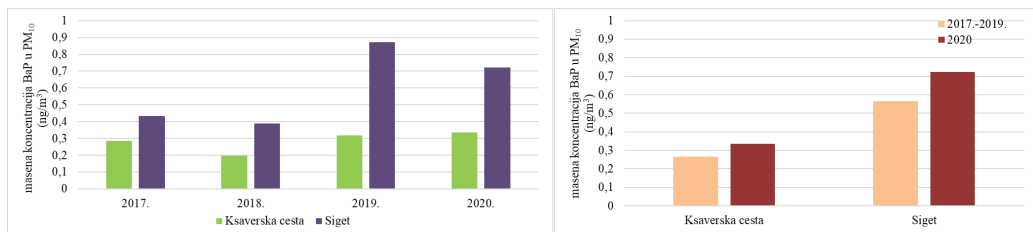
**Slika 3.** Srednje vrijednosti masenih koncentracija  $\text{O}_3$  tijekom razdoblja zatvaranja zbog pandemije COVID-19 (30.3.-11.5.2020.) te usporedba s koncentracijama u 2017., 2018. i 2019. i trogodišnjim prosjekom (2017.-2019.) za isto razdoblje



**Slika 4.** Srednje vrijednosti masenih koncentracija  $\text{PM}_{10}$  tijekom razdoblja zatvaranja zbog pandemije COVID-19 (30.3.-11.5.2020.) te usporedba s koncentracijama u 2017., 2018. i 2019. i trogodišnjim prosjekom (2017.-2019.) za isto razdoblje



**Slika 5.** Srednje vrijednosti masenih koncentracija PM<sub>2.5</sub> tijekom razdoblja zatvaranja zbog pandemije COVID-19 (30.3.-11.5.2020.) te usporedba s koncentracijama u 2017., 2018. i 2019. i trogodišnjim prosjekom (2017.-2019.) za isto razdoblje



**Slika 6.** Srednje vrijednosti masenih koncentracija BaP u PM<sub>10</sub> tijekom razdoblja zatvaranja zbog pandemije COVID-19 (30.3.-11.5.2020.) te usporedba s koncentracijama u 2017., 2018. i 2019. i trogodišnjim prosjekom (2017.-2019.) za isto razdoblje

## RASPRAVA

Srednje vrijednosti koncentracija NO<sub>2</sub> bile su, ovisno o karakteru mjerne postaje, 24 % - 49 % niže tijekom perioda zatvaranja u odnosu na trogodišnji prosjek (2017. - 2019.) za isto razdoblje (Slika 2), a najveći pad opažen je na mjernim postajama najviše opterećenim prometom (Siget, Đorđićeva ulica) i industrijom (Peščenica, Susedgrad). Suprotno tome, koncentracije ozona statistički su značajno porasle na svim lokacijama (između 14 % i 29 %), a najveći porast koncentracija ozona opažen je na mjernoj postaji Peščenica te na Ksaverskoj cesti (gradska pozadinska postaja). Masene koncentracije frakcije lebdećih čestica PM<sub>10</sub> bile su statistički značajno niže tijekom razdoblja zatvaranja na mjernim postajama Peščenica, Siget i Prilaz baruna Filipovića, dok su na ostalim postajama bile u rasponima koncentracija iz ranijih godina (Slika 4). Razine PM<sub>2.5</sub> prate se na tri mjerne postaje (Ksaverska cesta, Siget, Susedgrad) te se nisu statistički značajno razlikovale u odnosu na ranije godine (Slika 5). Koncentracije BaP u PM<sub>10</sub>, koje se prate na mjernim postajama Ksaverska cesta i Siget, bile su nešto više u 2020. godini u odnosu na ranije godine (Slika 6), ali se ta razlika nije pokazala statistički značajna. Sumarno, na mjernim postajama gdje su značajnije zastupljeni i drugi izvori (kućna ložišta, resuspenzija čestica s tla, industrija) nije uočeno značajnije smanjenje razina onečišćujućih tvari u zraku za vrijeme perioda zatvaranja, osim u slučaju NO<sub>2</sub>. Rezultati dobiveni za BaP i lebdeće čestice ne iznenađuju, s obzirom da ove onečišćujuće tvari u promatranom razdoblju potječu i iz drugih izvora kao što su npr. kućna ložišta.

Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima sličnih istraživanja na području Europe (Lovrić i sur., 2021; Xu i sur., 2021). Europska agencija za okoliš također je izvijestila da su se koncentracije NO<sub>2</sub> smanjile u mnogim europskim gradovima u kojima su bile na



snazi mjere zatvaranja. Međutim, sustavno smanjenje koncentracija  $PM_{2,5}$  nije uočeno, što je vjerojatno posljedica različitih izvora onečišćenja zraka lebdećim česticama, uključujući gorenje različitih goriva za grijanje i industrijske aktivnosti, a također se značajan dio lebdećih čestica formira u atmosferi (sekundarni aerosoli) reakcijama ostalih onečišćujućih tvari poput amonijaka (koji se obično emitira intenzivnije u proljeće uslijed poljoprivrednih aktivnosti). Ostali čimbenici, poput vremenskih uvjeta također imaju značajan utjecaj (European Environment Agency, 2020).

## ZAKLJUČCI

Usporedba razina onečišćujućih tvari tijekom razdoblja strogog zatvaranja u Zagrebu (30.3.-11.5.2020.) s istim razdobljem za godine 2017.-2019. pokazala je da su koncentracije dušikovog dioksida bile statistički značajno niže na svim mjernim postajama, pri čemu su najveće razlike utvrđene na lokacijama najviše izloženim prometu, dok su koncentracije ozona bile statistički značajno više na svim mjernim postajama. Koncentracije frakcije lebdećih čestica  $PM_{10}$  bile su niže na svim postajama, ali je razlika bila statistički značajna samo na mjernim postajama opterećenijima prometom i industrijom. Koncentracije frakcije lebdećih čestica  $PM_{2,5}$  nisu se statistički značajno razlikovale kao ni koncentracije BaP u  $PM_{10}$ .

Utjecaj mjera zatvaranja zbog sprečavanja širenja COVID-19 na kvalitetu zraka bio je kratkotrajan, ali je pokazao složenost politika za poboljšanje kvalitete zraka: stroge mjere za smanjenje onečišćenja iz prometa vjerojatno neće značajnije doprinijeti smanjenju razina lebdećih čestica i benzo(a)pirena na većini mjernih postaja u gradu Zagrebu, a istovremeno bi moglo doći do porasta razina ozona.

## LITERATURA

- European Environment Agency. 2020. <https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-quality-and-covid19> (14.9.2021.).
- IUS-INFO. 2020. <https://www.iusinfo.hr/aktualno/u-sredistu/41376#travanj2020> (14.9.2021.)
- European Space Agency. 2020. COVID-19: nitrogen dioxide over China. [https://www.esa.int/Applications/Observing\\_the\\_Earth/Copernicus/Sentinel-5P/COVID19\\_nitrogen\\_dioxide\\_over\\_China](https://www.esa.int/Applications/Observing_the_Earth/Copernicus/Sentinel-5P/COVID19_nitrogen_dioxide_over_China) (14.9.2021.).
- Lovrić M, Pavlović K, Vuković M, Grange SK, Haberl M, Kern R. 2020. Understanding the true effects of the COVID-19 lockdown on air pollution by means of machine learning. *Environmental Pollution* 274: 115900. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115900>.
- Ministarstvo zdravstva. 2020. <https://zdravlje.gov.hr/UserDocsImages/2020%20CORONAVIRUS/Situacija%20s%20novim%20koronavirusom%2025.2.2020-za-web.pdf> (14.9.2021.).
- Mohd Nadzir MS, Ooi MCG, Alhasa KM, Bakar MA, Mohtar AAA, Nor MFFM, Latif MT, Hamid HHA, Ali SHM, Ariff NM, Anuar J, Ahamad F, Azhari A, Hanif NM, Subhi MA, Othman M, Nor MZM. 2020. The impact of movement control order (MCO) during pandemic COVID-19 on local air quality in an urban area of Klang Valley, Malaysia. *Aerosol Air Quality Research* 20:1237–1248. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2020.04.0163>.
- Muhammad S, Long X, Salman M. 2020. COVID-19 pandemic and environmental pollution: a blessing in disguise? *Science of the Total Environment* 728:138820. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138820>.



- Poslovni dnevnik. 2020. <https://www.poslovni.hr/hrvatska/kronologija-koronakrize-u-hrvatskoj-uvertira-u-recesiju-4234819> (14.9.2021.).
- Vlada Republike Hrvatske. 2020. Službena stranica Vlade za pravodobne i točne informacije o koronavirusu. [www.koronavirus.hr](http://www.koronavirus.hr) (14.9.2021.).
- Xu Z, Cao R, Hu X, Han W, Wang Y, Huang J, Li G. 2021. The improvement of air quality and associated mortality during the COVID-19 lockdown in one megacity of China: An empirical strategy. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 18: 8702. <https://doi.org/10.3390/ijerph18168702>



Oral presentation

**Gordana Pehnek**<sup>1</sup>, Ivan Bešlić<sup>1</sup>, Silvije Davila<sup>1</sup>,  
Ivana Jakovljević<sup>1</sup>, Zdravka Sever Štrukil<sup>1</sup>, Valentina Gluščić<sup>1</sup>

## INFLUENCE OF COVID-19 CONTROL MEASURES ON AIR QUALITY IN THE CITY OF ZAGREB

### ABSTRACT

*The COVID-19 pandemic has caused numerous changes in economic activities, traffic and people's habits. The disease control measures implemented by many countries have included a partial or complete lockdown through certain periods of the disease's intensive spread. The implementation of these measures has also affected air quality around the world. In this study, data on air quality, obtained from measuring stations of the local monitoring network of the City of Zagreb (Ksaverska cesta, Đorđićeva ulica, Prilaz baruna Filipovića, Peščenica, Siget, Susedgrad) for the lockdown period (30 March - 11 May 2020), were compared with data for the same period during 2017, 2018, and 2019. The following pollutants were observed: nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), ozone (O<sub>3</sub>), PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> fractions of particulate matter, and benzo (a) pyrene (BaP) in PM<sub>10</sub>. The results of this study show that the decrease in activities, and especially traffic, during the period of strict lockdown led to a decrease in concentrations of NO<sub>2</sub> and partly PM<sub>10</sub> at measuring stations loaded with traffic, but at the same time led to an increase in ozone levels. Concentrations of BaP in PM<sub>10</sub> as well as PM<sub>2.5</sub> concentrations, which mostly originate from other sources such as household heating, did not decrease significantly in Zagreb during the lockdown.*

**Keywords:** benzo(a)pyrene, nitrogen dioxide, lockdown, ozone, particulate matter

---

Corresponding author: [gpehnek@imi.hr](mailto:gpehnek@imi.hr)

<sup>1</sup> Institute for medical research and occupational health, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb





## Postersko priopćenje

Jasmina Rinkovec<sup>1</sup>, Magdalena Vincetić<sup>1</sup>,  
Gordana Pehneć<sup>1</sup>, Silva Žužul<sup>1</sup>, Silvije Davila<sup>1</sup>, Ivan Bešlić<sup>1</sup>

## PLATINA, PALADIJ I RODIJ U ZRAKU ZAGREBA

### SAŽETAK

Metali platinske skupine elemenata upotrebljavaju se u različitim granama industrije, a najveću primjenu imaju u proizvodnji automobilskih katalitičkih pretvornika čija je svrha smanjenje emisije plinovitih onečišćujućih tvari u zrak. Međutim, oštećenja automobilskih katalitičkih pretvornika koje uzrokuju vrući ispušni plinovi dovode do emisije platine, paladija i/ili rodija u okoliš. Cilj ovog istraživanja je kvantitativno određivanje razina platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u zraku. Tijekom 2018. i 2019. godine sakupljeni su tjedni uzorci PM<sub>10</sub> frakcije lebdećih čestica na tri urbane mjerne postaje u Zagrebu (Sjever, Centar i Jug) s različitom gustoćom prometa. Uzorci su sakupljeni proisavanjem ~ 800 m<sup>3</sup> zraka na kvarcne filtre, zatim pripremljeni mikrovalnom razgradnjom u dušičnoj kiselini pod povišenim tlakom i temperaturom te analizirani spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP MS). Najviše masene koncentracije na sve tri mjerne postaje dobivene su za paladij, a najniže za platinu za obje godine uzorkovanja. Prosječne godišnje masene koncentracije platine, paladija i rodija rastle su za sva tri elementa u smjeru Sjever < Centar < Jug. Na svim mjernim postajama pronađene su statistički značajne sezonske varijacije masenih koncentracija s najvišim vrijednostima izmjerenim tijekom hladnijeg dijela godine (jesen – zima). Nastavak praćenja masenih koncentracija platine, paladija i rodija tijekom više godina pokazat će postoje li odnosno kakvi su trendovi ovih elemenata u okolišu.

**Ključne riječi:** automobilski pretvornici, metali, PGE, PM<sub>10</sub>

### UVOD

U platinsku skupinu elemenata (*platinum group elements*, PGE) ubrajaju se platina, paladij, rodij, osmij, iridij i rutenij, a navedeni elementi prijelazni su metali periodnog sustava elemenata. Platina, paladij i rodij u zemljinoj kori zastupljeni su u vrlo malom postotku, a njihova nalazišta nalaze se u Canadi, Južnoj Africi, Rusiji te u američkim državama (NAS, 1977). Zbog svoje specijalizirane primjene u različitim industrijama (npr. automobilskoj, kemijskoj, naftnoj) navedeni metali smatraju se strateškim metalima, a koriste se u poljoprivredi, zrakoplovstvu, stomatologiji, medicini kao i u izradi nakita. Zbog važne uloge spomenutih metala u izradi automobilskih katalitičkih pretvornika sve se više provode istraživanja vezana uz kvantitativno određivanje platine, paladija i rodija u okolišu, posebno u blizini prometnica (Huges i sur., 2021).

Prvi automobilski katalitički pretvornici pojavili su se u Americi, a desetljeće kasnije počeli su se koristiti i u Europi za smanjenje toksičnih ispušnih plinova motora. Automobilski katalitički pretvornici sastoje se od metalne kutije u kojoj se nalazi sačasti keramički monolit, najčešće kordijerit presvučen platinom, paladijem i/ili rodijem (Keith i sur., 1969). Tijekom rada motora kroz ulaznu cijev pretvornika ulaze vrući, onečišćeni i toksični plinovi motora koji prolaze kroz saće sa slojem katalizatora koji smanjuju energiju aktivacije te tako povećavaju brzinu kemijskih reakcija - oksidaciju ugljikovog(II) oksida čime se dobiva ugljikov(IV) oksid zatim oksidaciju ugljikovodika (nesagoreno i/ili djelomično sagoreno gorivo) čime nastaju ugljikov(IV) oksid i voda te redukciju dušikovih oksida čime nastaju dušik i kisik. Međutim, s vremenom dolazi do trošenja katalizatora te oni, zajedno s ispušnim plinovima, dospijevaju u okoliš (Agarwal i Jain, 2012).

Dopisni autor: [jrinkovec@imi.hr](mailto:jrinkovec@imi.hr)

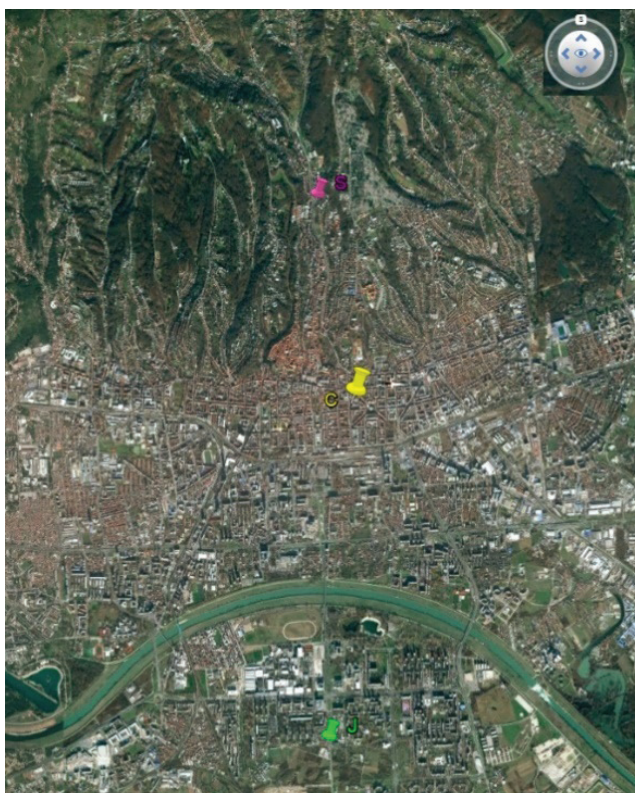
<sup>1</sup>Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



Biodostupnost platine, paladija i rodija u okolišu te moguće putove unosa u organizam prikazali su Wang i Li (2012). Tako su, osim u lebdećim česticama, PGE nađeni i u prašini i tlu uz cestu koji oborinskim vodama dolaze do površinskih voda i sedimenta te do obalnog područja, dok su glavni putovi izlaganja ljudi metalima platinske skupine inhalacija finih čestica koje ih sadrže, preko kože te unosom hrane/vode (Rinkovec, 2019). Cilj ovog istraživanja je kvantitativno određivanje razina platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u zraku te usporedba s prijašnjim istraživanjima navedenih metala u gradu Zagrebu.

## MATERIJALI I METODE

Uzorci lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) sakupljani su kontinuirano tijekom 2018. i 2019. godine na tri mjerne postaje smještene u različitim dijelovima grada Zagreba (položaj mjernih postaja prikazan na Slici 1):



**Slika 1.** Položaj mjernih postaja u Zagrebu (S – Sjever, C – Centar, J - Jug)

- 1) Mjerna postaja Sjever (S) – Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2.,
- 2) Mjerna postaja Centar (C) - Poliklinika za zaštitu djece i mladih grada Zagreba, Đorđićeva 26.,
- 3) Mjerna postaja Jug (J) - Dom zdravlja Zagreb – Centar, Avenija Većeslava Holjevca 22.





Mjerna postaja smještena u sjevernom dijelu grada najmanje je opterećena prometom dok je mjerna postaja u južnom dijelu grada najviše opterećena prometom.

Tjedni uzorci  $PM_{10}$  sakupljeni su prosišavanjem zraka na filtre od kvarcnih vlakana, promjera 90 mm uz protok od  $100\text{ m}^3$  zraka po danu.

Sakupljeni uzorci pripravljeni su mikrovalnom razgradnjom u kiselinu pri povišenom tlaku i temperaturi te analizirani tehnikom masene spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP MS). Prije početka analize provedeno je ugađanje instrumenta kako bi se postigla najveća osjetljivost te zadovoljavajući omjer oksida i dvostruko nabijenih iona te tako smanjio utjecaj očekivanih interferencija pri mjerenjima (Rinkovec i sur., 2017; Rinkovec i sur., 2018; Rinkovec, 2019).

## REZULTATI i RASPRAVA

Najviše masene koncentracije na sve tri mjerne postaje dobivene su za paladij, a najniže za platinu za obje godine uzorkovanja (Tablica 1).



**Slika 2.** Prosječne sezonske masene koncentracije za mjerne postaje Sjever, Centar i Jug za obje godine uzorkovanja



Prosječne godišnje masene koncentracije platine, paladija i rodija u PM<sub>10</sub> rasle su za sva tri elementa u smjeru Sjever < Centar < Jug, osim za rodij u 2019. godini gdje je na mjernoj postaji Centar izmjerena niža masena koncentracija nego na mjernoj postaji Sjever (Tablica 1).

**Tablica 1.** Prosječne godišnje masene koncentracije platine, paladija i rodija za 2018. i 2019. godinu

	Pt		Pd		Rh	
	pg m <sup>-3</sup>					
	2018.	2019.	2018.	2019.	2018.	2019.
Sjever	0,15	0,13	2,45	3,30	0,42	0,29
Centar	0,32	0,19	4,14	3,48	0,48	0,26
Jug	0,43	0,24	4,85	3,53	0,53	0,31

Rezultati prostorne raspodjele masenih koncentracija platine, paladija i rodija pokazuju statistički značajne razlike ( $p < 0,05$ ) između mjernih postaja Sjever i Centar te Sjever i Jug za platinu i paladij u 2018. godini s višim masenim koncentracijama izmjerenim na mjernim postajama Centar odnosno Jug.

Analizom rezultata po sezonama za svaku mjernu postaju dobivaju se statistički značajne razlike ( $p < 0,05$ ) između zime i ljeta za razine platine, paladija i rodija na svim mjernim postajama u obje godine sakupljanja uzoraka s višim vrijednostima izmjerenim zimi.

Statistički značajne sezonske varijacije masenih koncentracija ( $p < 0,05$ ) dobivene za sve analizirane metale s najvišim vrijednostima izmjerenim tijekom hladnijeg dijela godine (jesen - zima) u usporedbi s toplijim dijelom godine (proljeće - ljeto).

**Tablica 2.** Rezultati istraživanja platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u zraku za razdoblje 2015. - 2017. godine (Rinkovec i sur., 2018; Rinkovec, 2019)

Grad, država	Vrijeme uzorkovanja	Lokacija	Frakcija	$\gamma(\text{Pt})$	$\gamma(\text{Pd})$	$\gamma(\text{Rh})$
				pg m <sup>-3</sup>		
Zagreb, Hrvatska	travanj 2015 - ožujak 2017	pozadinska (sjever)	PM <sub>10</sub>	0,49	3,86	0,44
		manja gustoća prometa (centar)		0,93	5,4	0,64
		veća gustoća prometa (jug)		1,05	5,6	0,75

Uspoređujući rezultate iz ovog rada s rezultatima dobivenim prijašnjih godina može se uočiti kako se razine platine, paladija i rodija smanjuju tijekom analiziranih godina, tj. da postoji lagani padajući trend masenih koncentracija navedenih metala (Tablice 1 i 2).



## ZAKLJUČCI

Masene koncentracije platine, paladija i rodija u zraku su niske ( $\text{pg m}^{-3}$ ), a prosječne vrijednosti istih su niže za obje godine mjerenja uspoređujući s rezultatima iz prijašnjeg istraživanja. Pronađene statistički značajne sezonske varijacije masenih koncentracija za sve analizirane metale s najvišim vrijednostima izmjenjenim tijekom hladnijeg dijela godine (jesen - zima) u usporedbi s toplijim dijelom godine (proljeće – ljeto) očekivane su zbog većeg korištenja motoriziranih vozila tijekom hladnijeg i vremenski nepovoljnog dijela godine. Budući da je vrlo mali broj istraživanja vezan uz učinke koje navedeni metali imaju na organizam, iste bi se trebalo pobliže istražiti.

## LITERATURA

- Agarwal P i Jain M. 2012. Green vehicle: Pollution control through catalytic converter and performance analysis of the same. Proceedings of the National Conference on Trends and Advances in Mechanical Engineering, Kumar R (ed.), 19. - 20. Listopada 2012. Faridabad, Indija, str. 9-16.
- Hughes A E, Haque N, Northey S A, Giddey S. 2021. Platinum Group Metals: A Review of Resources, Production and Usage with a Focus on Catalysts. Resources 10: 93, 1-40. <https://doi.org/10.3390/resources10090093>.
- Keith C D, Schreuders T, Cunningham C E, Patent US3441381, 29. travnja 1969.
- NAS: National Academy of Sciences. Platinum group metals, Medical and biologic effects of environmental pollutants, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1977.
- Rinkovec J, Pehneć G, Žužul S, Rončević, S. 2017. Determination of platinum group elements in particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. Bulletin of environmental contamination and toxicology 98: 672-676. doi: 10.1007/s00128-017-2061-2
- Rinkovec J, Pehneć G, Godec R, Davila S, Bešlić I. 2018. Spatial and temporal distribution of platinum, palladium and rhodium in Zagreb air. Science of The Total Environment 636: 456-463. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.295.
- Rinkovec J. 2019. Platinum, palladium, and rhodium in airborne particulate matter. Archives of Industrial Hygiene and Toxicology 70: 224-231. doi:10.2478/aiht-2019-70-3293.
- Wang Y i Li X. 2012. Health risk of platinum group elements from automobile catalysts. Procedia Engineerong 45: 1004-1009. doi: 10.1016/j.proeng.2012.08.273.



Poster presentation

Jasmina Rinkovec<sup>1</sup>, Magdalena Vincetić<sup>1</sup>,  
Gordana Pehneć<sup>1</sup>, Silva Žužul<sup>1</sup>, Silvije Davila<sup>1</sup>, Ivan Bešlić<sup>1</sup>

## PLATINUM, PALADIUM AND RHODIUM ZAGREB AIR

### ABSTRACT

*Platinum group metals are used in various industries, and have the greatest application in the production of automotive catalytic converters whose purpose is to reduce the emission of gaseous pollutants into the air. However, damage to automotive catalytic converters caused by hot exhaust gases leads to emissions of platinum, palladium and / or rhodium in the environment. The aim of this study was to quantify the levels of platinum, palladium and rhodium in airborne particulate matter. During 2018 and 2019, weekly samples of PM<sub>10</sub> fractions of particulate matter were collected at three urban monitoring stations (North, Centre and South) with different traffic densities. Samples were collected with an air flow ~ 800 m<sup>3</sup> on quartz filters, prepared by microwave digestion in nitric acid under high pressure and temperature and analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS). The highest mass concentrations at all three monitoring stations were obtained for palladium, and the lowest for platinum for both sampling years. The average annual mass concentrations of platinum, palladium and rhodium increased for all three metals in the direction North < Centre < South. Statistically significant seasonal variations of mass concentrations with the highest values measured during the colder part of the year (autumn - winter) were found at all of the monitoring stations. Continued monitoring of the mass concentrations of platinum, palladium and rhodium over several years will show what are or whether there are any at all trends for these elements in the environment.*

**Keywords:** automobile converters, metals, PGE, PM<sub>10</sub>

---

Corresponding author: [jrinkovec@imi.hr](mailto:jrinkovec@imi.hr)

<sup>1</sup> Institute for medical research and occupational health, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



Usmeno priopćenje

Suzana Sopčić<sup>1</sup>, Gordana Pehnc<sup>1</sup>

## RAZINE ANHIDRIDNIH ŠEĆERA U PM<sub>10</sub> LEBDEĆIM ČESTICAMA KROZ ČETIRI GODIŠNJA DOBA 2020. GODINE

### SAŽETAK

Prisutnost anhidridnih šećera u lebdećim česticama upućuje na onečišćenje zraka izazvano gorenjem biomase. Termičkom razgradnjom celuloze i hemiceluloze nastaju derivati dehidriranih monosaharida od kojih je najzastupljeniji levoglukoza, no formiraju se i njegovi izomeri: manozan i galaktozan. Obzirom da ne nastaju prilikom nekog drugog prirodnog ili antropogenog izvora onečišćenja anhidridni šećeri predstavljaju jedinstvene indikatore za onečišćenje nastalo gorenjem biomase. Cilj ovoga rada bio je odrediti masene koncentracije anhidridnih šećera u lebdećim česticama aerodinamičkog promjera < 10 μm (PM<sub>10</sub>), odrediti njihove sezonske varijacije te omjere masenih koncentracija levoglukoza/manozan s ciljem detaljnije analize rezultata. Mjerenja su provedena na uzorcima sakupljenim na gradskoj pozadinskoj postaji u periodu od 30 dana u svakoj sezoni 2020. godine. Analiza uzoraka provedena je metodom anionske izmjenjivačke kromatografije visoke djelotvornosti s pulsirajućom amperometrijskom detekcijom. Rezultati pokazuju da postoje značajne sezonske varijacije u masenim koncentracijama levoglukoza, manozana i galaktozana u PM<sub>10</sub> lebdećim česticama. Masene koncentracije levoglukoza, galaktozana i manozana padale su u sezonama slijedeći niz: zima > jesen > proljeće > ljeto. Zastupljenost anhidridnih šećera u ispitanim uzorcima slijedi niz: levoglukoza > manozan > galaktozan. Iz omjera koncentracija levoglukoza/manozan može se zaključiti da je izvor onečišćenja bilo gorenje pretežito mekog drva uz iznimku u proljetnoj sezoni kada je detektirano i gorenje tvrdog drva.

**Ključne riječi:** gorenje biomase, HPAEC-PAD, molekularni markeri, PM<sub>10</sub>, sezonska varijacija

### UVOD

Anhidridni šećeri su derivati dehidriranih monosaharida koji nastaju pirolizom biomase. Drvo, ali i ostale lignocelulozne sirovine imaju kompleksnu kemijsku strukturu koja se sastoji od celuloze (35-45 %), hemiceluloze (25-35 %) te lignina (20-30 %) čiji maseni udio varira ovisno o vrsti biomase. Procesom termičke razgradnje biomase koji se odvija uz točno određene reakcijske uvjete (Sucić et al., 2019), kao što su temperatura veća od 300 °C i odsutnost kisika, dolazi do formiranja anhidridnih šećera. Ovakvi spojevi prepoznati su kao specifični i jedinstveni indikatori gorenja biomase upravo zbog toga što se ne oslobađaju prilikom nekog drugog prirodnog ili antropogenog onečišćenja. Ono što ih čini prikladnima za indicaciju gorenja biomase je njihova stabilnost u zraku koja ovisno o okolišnim uvjetima (temperatura, tlak, koncentracija hidroksilnih radikala, fotoliza ozonom) može trajati i do 10 dana (Bhattarai i sur., 2019; Simoneit i sur., 2004). Obzirom da se emitiraju u relativno visokim koncentracijama, njihovom analizom dobiju se pouzdani i dosljedni rezultati.

Glavni izvori anhidridnih šećera u zraku su kućna ložišta, šumski požari, gorenje agrokulturalnih ostataka, gorenje čvrstog otpada, priprema hrane te izgaranje industrijskog ugljena (Wu i sur., 2021). Ovisno o uvjetima izgaranja kao što su temperatura, dostupnost kisika te vrsta i vlažnost biomase, mogu se formirati tri izomera anhidridnih šećera, a to su levoglukoza (1,6-anhidro-β-D-glukopiranoza), manozan (1,6-anhidro-β-D-manopiranoza) i galaktozan (1,6-anhidro-β-D-galaktopiranoza). Iako je levoglukoza najzastupljeniji i najčešće se određuje za dokazivanje onečišćenja zraka

Dopisni autor: [ssopcic@imi.hr](mailto:ssopcic@imi.hr)<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



nastalog gorenjem biomase, njegovi izomeri manozan i galakozan također imaju važnu ulogu u interpretaciji rezultata. Naime, omjer njihovih masenih koncentracija ukazuje na vrstu biomase (tvrdo/meko drvo, trava, lišće) te radi li se o kućnom ložištu ili vanjskom požarištu (Bhattarai i sur., 2019; Janoszka i sur., 2020).

Rezultati prikazani u ovom radu predstavljaju prve rezultate analiza anhidridnih šećera u lebdećim česticama u gradu Zagrebu. Cilj istraživanja bio je odrediti masene koncentracije anhidridnih šećera (levoglukozan, manozan, galaktozan) u lebdećim česticama aerodinamičkog promjera < 10 μm (PM<sub>10</sub>), odrediti sezonske varijacije anhidridnih šećera te odrediti omjer levoglukozan/manozan s ciljem detaljnije analize rezultata odnosno utvrđivanja vrste biomase koja je gorjela.

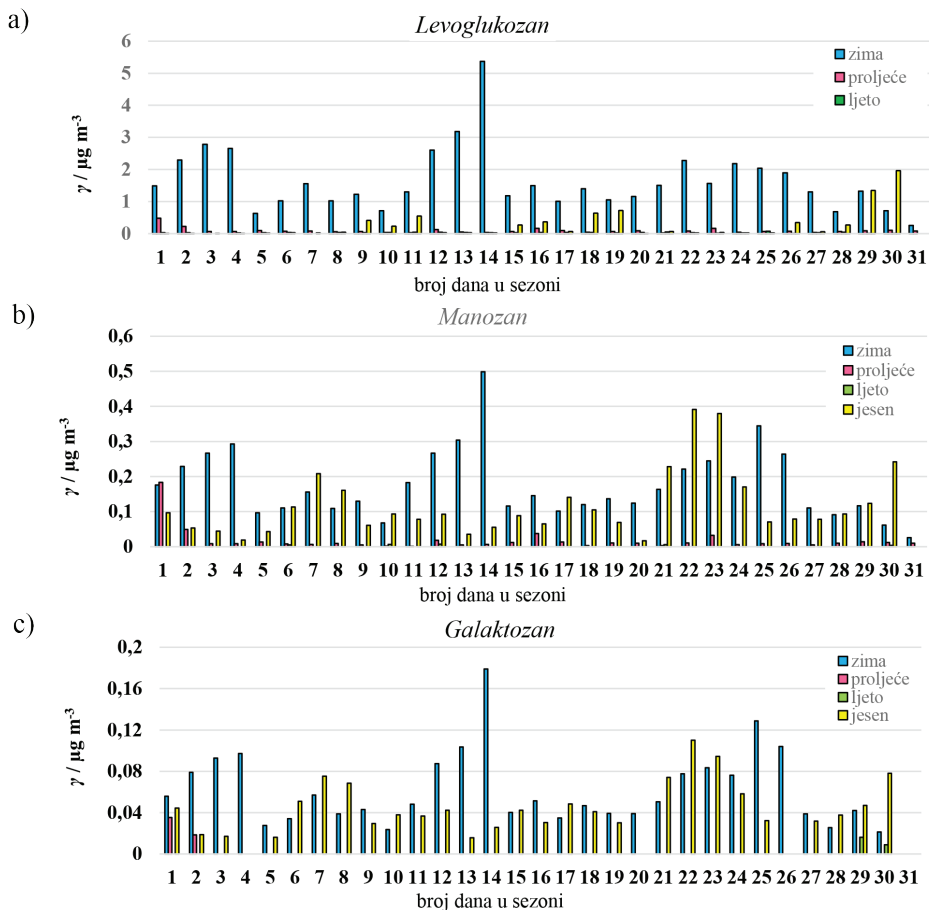
## MATERIJALI I METODE

Sakupljanje uzoraka provedeno je na mjernoj postaji državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka na lokaciji Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, Zagreb klasificiranoj kao gradska pozadinska postaja. Dnevni uzorci lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM<sub>10</sub>) sakupljeni su na Whatman® QM-A kvarcnim filterima promjera 47 mm. Korišten je LVS3 Sven Leckel sakupljač čiji protok prosisanog zraka iznosi 55 m<sup>3</sup>/dan. Sakupljanje uzorka provedeno je kroz 30 dana u svakom od godišnjih doba 2020. godine pri čemu je ukupno sakupljeno 120 uzoraka lebdećih čestica.

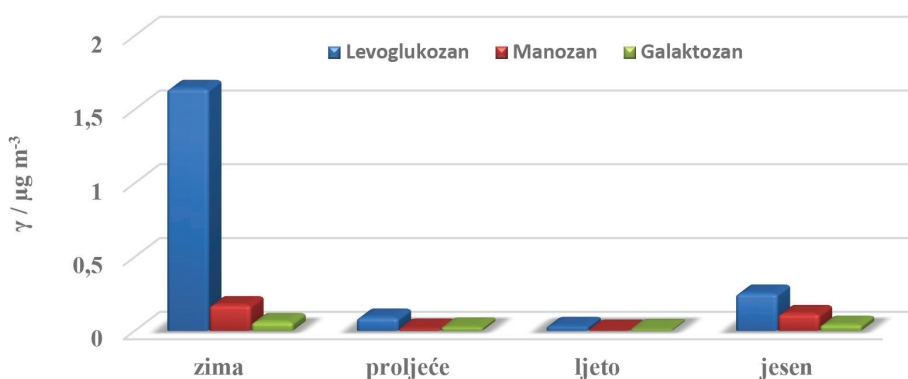
Priprema uzoraka za analizu provedena je ekstrakcijom uzorka iz filtra u ultračistoj vodi uz pomoć ultrazvučne kupelji, te centrifugiranjem kako bi se izdvojio topivi dio uzorka od netopivog dijela. Analiza uzoraka provedena je metodom anionske izmjenjivačke kromatografije visoke djelotvornosti s pulsnom amperometrijskom detekcijom (HPAEC-PAD) prema metodi razvijenoj u laboratoriju Jedinice za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada na sustavu za ionsku kromatografiju ICS-6000 Thermo Fischer Scientific.

## REZULTATI

Masene koncentracije levoglukozana, manozana i galaktozana izmjerene u PM<sub>10</sub> lebdećim česticama u sve četiri sezone 2020. godine prikazane su na Slici 1. Usporedbe prosječnih masenih koncentracija levoglukozana, manozana i galaktozana u PM<sub>10</sub> lebdećim česticama u svakoj od sezona prikazane su na Slici 2. Na Slici 3 prikazani su omjeri masenih koncentracija levoglukozana i manozana u PM<sub>10</sub> lebdećim česticama u ispitivanom razdoblju 2020. godine, dok Tablica 1 prikazuje zbirne rezultate odnosno maksimalne, minimalne, srednje vrijednosti te median omjera masenih koncentracija levoglukozana i manozana.

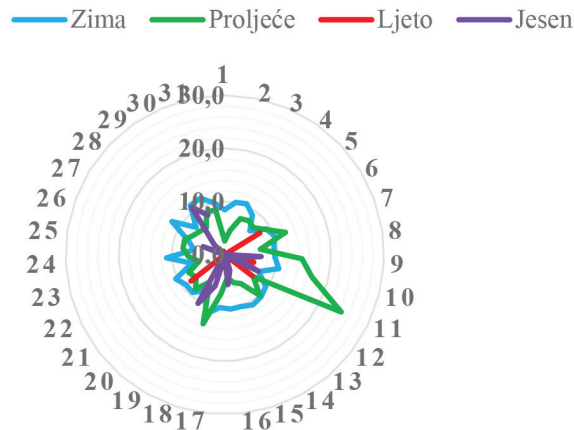


Slika 1. Sezonske varijacije masenih koncentracija (a) levoglukozana, (b) manozana i (c) galaktozana u PM<sub>10</sub> lebdećim česticama u 2020. godini



Slika 2. Prosječne vrijednosti masenih koncentracija levoglukozana, manozana i galaktozana u PM<sub>10</sub> lebdećim česticama po pojedinim sezonama 2020. godine





**Slika 3.** Omjer masenih koncentracija levoglukozana i manozana u PM<sub>10</sub> lebdećim česticama u ispitanim razdobljima 2020. godine

**Tablica 1.** Omjeri masenih koncentracija levoglukozana (LG) i manozana (MN) u PM<sub>10</sub> lebdećim česticama u ispitanim razdobljima 2020. godine

Sezone	N	omjer LG/MN			
		max	min	$\bar{x} \pm \sigma$	median
zima	30	11,80	5,92	$9,4 \pm 1,6$	9,90
proljeće	31	24,40	2,62	$8,4 \pm 4,2$	7,38
ljeto	31	8,10	0,00	$0,9 \pm 2,4$	0,00
jesen	31	10,90	0,02	$2,4 \pm 3,4$	0,43

N – broj uzoraka, max – maksimalna vrijednost, min – minimalna vrijednost,  $\bar{x}$  – srednja vrijednost,  $\sigma$  – standardna devijacija

## RASPRAVA

Rezultati mjerenja su pokazali značajne sezonske varijacije anhidridnih šećera u PM<sub>10</sub> frakciji lebdećih čestica, pri čemu je levoglukozan bio najzastupljeniji anhidridni šećer u lebdećim česticama. Njegove najviše masene koncentracije zabilježene su u zimskoj sezoni kada je maksimalna vrijednost iznosila 5,370  $\mu\text{g m}^{-3}$ . U ostalim godišnjim dobima izmjerene vrijednosti bile su znatno niže i padale su nizom: jesen > proljeće > ljeto (Slika 1a). Uspoređujući koncentracije levoglukozana u zimskoj sezoni s njegovim koncentracijama zabilježenim u ostalim sezonama dobiveno je da su one u prosjeku 6 puta manje u jesenskoj sezoni, 18 puta manje u proljetnoj sezoni te čak 57 puta manje u ljetnoj sezoni.

Sljedeći anhidridni šećer po zastupljenosti u lebdećim česticama bio je manozan koji je imao sličan sezonski trend kao i levoglukozan; zima > jesen > proljeće > ljeto (Slika 1b), pri čemu je najviša koncentracija manozana iznosila je 0,499  $\mu\text{g m}^{-3}$ .



Rezultati su pokazali da je koncentracija manozana u lebdećim česticama čak 10 puta manja u odnosu na koncentraciju levoglukozana. U jesenskoj sezoni detektirane koncentracije manozana bile 2 puta manje, dok su u proljetnoj sezoni bile 10 puta manje u odnosu na zimsku sezonu. U ljetnoj sezoni zabilježene su izrazito niske koncentracije manozana te je čak 83 % uzoraka imalo koncentraciju manju od granice detekcije. Masene koncentracije galaktozana bile su najniže u odnosu na ostale anhidridne šećere; čak 30 puta manje od koncentracija levoglukozana te 2,8 puta manje od emitiranih koncentracija manozana. Kao i za ostale anhidridne šećere, najviša detektirana koncentracija galaktozana zabilježena je u zimskoj sezoni i iznosila je 0,179  $\mu\text{g m}^{-3}$ , dok su u jesenskoj sezoni te vrijednosti u prosjeku 2 puta manje (Slika 1c). Koncentracije galaktozana koje su niže od granice detekcije bile su određene za čak 94 % proljetnih uzoraka te 97 % uzoraka sakupljenih u ljetnoj sezoni.

Na slici 2 prikazane su prosječne vrijednosti masenih koncentracija anhidridnih šećera iz koje se vidi da zastupljenost anhidridnih šećera u PM<sub>10</sub> lebdećim česticama u svim sezonama 2020. godine prati slijed: *levoglukozan* > *manozan* > *galaktozan*. Obzirom na zabilježene koncentracije može se zaključiti da je u hladnijem dijelu godine, osobito u zimskoj sezoni povećana emisija anhidridnih šećera u zraku što znači i povećani utjecaj onečišćenja zraka prouzročeno gorenjem biomase. Uz to što je analizom anhidridnih šećera moguće odrediti onečišćenje nastalo gorenjem biomase, proučavanjem omjera masenih koncentracija levoglukozana i manozana moguće je dobiti više informacija o vrsti biomase koja je gorjela. Različite biomase razlikuju se po sastavu, prvenstveno po masenom udjelu celuloze, hemiceluloze i lignina. Obzirom da je formiranje levoglukozana posljedica pirolize celuloze, a formiranje manozana i galaktozana posljedica pirolize hemiceluloze, ovisno o vrsti biomase oslobađaju se različiti omjeri masenih koncentracija levoglukozana i manozana. Rezultati su pokazali da su se u zimskoj sezoni omjeri levoglukozan/manozan kretali od 5,92 do 11,80 pri čemu je srednja vrijednost iznosila  $9,4 \pm 1,6$ , dok su u proljeće te vrijednosti bile između 2,62 i 24,40 uz srednju vrijednost od  $8,4 \pm 4,2$  (Slika 3, Tablica 1). U jesenskoj sezoni omjeri tih koncentracija kretali su se od 0,02 do 10,90 pri čemu je srednja vrijednost bila nešto niža ( $2,4 \pm 3,4$ ) u odnosu na zimsku i proljetnu sezonu obzirom da je u 75 % uzoraka koncentracija manozana bila veća od koncentracije levoglukozana. U ljetnoj sezoni, kao što je rečeno, u više od 80 % uzoraka koncentracije levoglukozana i manozana manje su od granica detekcije stoga su dobivene niske srednje vrijednosti. Iz Tablice 1 i Slike 3 može se vidjeti da se maksimalne vrijednosti omjera koncentracije levoglukozana i manozana kreću od 8,1 do 11,80 u zimskoj, ljetnoj i jesenskoj sezoni. U proljetnoj sezoni vrijednosti omjera su nešto više, pri čemu je maksimalna vrijednost iznosila 24,40. Usporedbom s literaturnim podacima (Bhattarai i sur., 2019; Klejnowski i sur., 2017; Louchouart i sur., 2009) može se zaključiti da je u zimskoj, ljetnoj i jesenskoj sezoni onečišćenje zraka prouzročeno gorenjem mekog drva, dok je u proljeće detektirano i gorenje tvrdog drva.

## ZAKLJUČCI

Prva istraživanja razina anhidridnih šećera u uzorcima PM<sub>10</sub> frakcije lebdećih čestica u Zagrebu sakupljenim u sve četiri sezone 2020. godine pokazuju da je njihova masena



koncentracija padala u nizu: *levoglukoza* > *manozan* > *galaktozan*. Razine svih anhidridnih šećera pokazale su značajne sezonske varijacije, pri čemu su prosječne masene koncentracije levoglukoza, manozana i galaktozana padale po sezonama sljedećim redoslijedom: *zima* > *jesen* > *proljeće* > *ljetno*. U zimskoj sezoni povećana je emisija anhidridnih šećera u zraku što znači i povećani utjecaj onečišćenja zraka prouzročeno gorenjem biomase. Ovakve rezultate objašnjava činjenica da su mjerenja provedena na gradskoj pozadinskoj postaji koja je smještena u rezidencijalnom dijelu grada pa stoga koncentracije emitiranih anhidridnih šećera prate sezonu grijanja u kućanstvima. Obradom rezultata u vidu omjera levoglukoza/manozan pronađeno je da je onečišćenje zraka u zimskoj, ljetnoj i jesenskoj sezoni prouzročeno gorenjem mekog drva, dok je u proljeće uz meko drvo zabilježeno i gorenje tvrdog drva.

## LITERATURA

- Bhattacharai, H., Saikawa, E., Wan, X., Zhu, H., Ram, K., Gao, S., Kang, S., Zhang, Q., Zhang, Y., Wu, G., Wang, X., Kawamura, K., Fu, P., Cong, Z., 2019. Levoglucosan as a tracer of biomass burning: Recent progress and perspectives. *Atmos. Res.* 220, 20–33. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.01.004>
- Janoszka, K., Czaplicka, M., Klejnowski, K., 2020. Comparison of biomass burning tracer concentrations between two winter seasons in Krynica Zdrój. *Air Qual. Atmos. Heal.* 13, 379–385. <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00801-1>
- Klejnowski, K., Janoszka, K., Czaplicka, M., 2017. Characterization and seasonal variations of organic and elemental carbon and levoglucosan in PM<sub>10</sub> in Krynica Zdroj, Poland. *Atmosphere (Basel)*. 8. <https://doi.org/10.3390/atmos8100190>
- Louchouart, P., Kuo, L.J., Wade, T.L., Schantz, M., 2009. Determination of levoglucosan and its isomers in size fractions of aerosol standard reference materials. *Atmos. Environ.* 43, 5630–5636. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.040>
- Simoneit, B.R.T., Elias, V.O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A.I., Medeiros, P.M., Rogge, W.F., Didyk, B.M., 2004. Sugars - Dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5939–5949. <https://doi.org/10.1021/es0403099>
- Suciu, L.G., Masiello, C.A., Griffin, R.J., 2019. Anhydrosugars as tracers in the Earth system, *Biogeochemistry*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s10533-019-00622-0>
- Wu, J., Kong, S., Zeng, X., Cheng, Y., Yan, Q., Zheng, H., Yan, Y., Zheng, S., Liu, D., Zhang, X., Fu, P., Wang, S., Qi, S., 2021. First High-Resolution Emission Inventory of Levoglucosan for Biomass Burning and Non-Biomass Burning Sources in China. *Environ. Sci. Technol.* 55, 1497–1507. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06675>



Oral presentation

Suzana Sopčić<sup>1</sup>, Gordana Pehnek<sup>1</sup>

## LEVELS OF ANHYDROSUGARS IN PM<sub>10</sub> PARTICULATE MATTER DURING FOUR SEASONS OF 2020

### ABSTRACT

*The presence of anhydrosugars in the atmospheric particulate matter indicates air pollution caused by biomass burning. By thermal decomposition of cellulose and hemicellulose derivatives of dehydrated monosaccharides are produced, the most common of which is levoglucosan, followed by its isomers: mannosan and galactosan. Since they are not released during any other natural or anthropogenic source of pollution, anhydrosugars are unique indicators of pollution caused by biomass burning. This study aimed to determine the mass concentrations of anhydrosugars in particulate matter with aerodynamic diameter < 10 μm (PM<sub>10</sub>), to determine their seasonal variations, and the ratios of levoglucosan/mannosan mass concentrations to analyze the results in more detail. Samples were collected at the city background station for 30 days of each season of 2020. Analysis of collected samples was performed by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. The results show significant seasonal variations in the mass concentrations of levoglucosan, mannosan, and galactosan in PM<sub>10</sub> particulate matter. The mass concentrations of levoglucosan, galactosan, and mannosan decreased following the order: winter > autumn > spring > summer. The mass fraction of each isomer in the total mass of anhydrosugars followed the order: levoglucosan > mannosan > galactosan. The levoglucosan/mannosan concentration ratio indicates the softwood combustion with exception in the spring season where the hardwood combustion was detected.*

**Keywords:** biomass burning, HPAEC-PAD, molecular markers, PM<sub>10</sub>, seasonal variatio

---

Corresponding author: [ssopcic@imi.hr](mailto:ssopcic@imi.hr)

<sup>1</sup> Institute for medical research and occupational health, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb

Stipica Šarčević<sup>1</sup>, Irena Katanec<sup>1</sup>

# OCJENA KVALITETE ZRAKA NA PODRUČJU REPUBLIKE HRVATSKE NA OSNOVI REZULTATA MJERENJA 2016.-2020. S OBZIROM NA ONEČIŠĆENJA LEBDEĆIM ČESTICAMA PM<sub>10</sub> I PM<sub>2,5</sub> TE NO<sub>2</sub> I OZONOM

## SAŽETAK

Kvaliteta zraka značajno utječe na zdravlje ljudi, ekosustave, kvalitetu života te doprinosi klimatskim promjenama. Složenost atmosferskih čimbenika, te njihova međusobna ovisnost čini sustav praćenja kvalitete zraka izazovnim u svakom pogledu. Zbog toga su učinjeni značajni napori i uložena velika novčana sredstva kako bi se osigurala sustavna mjerenja kvalitete zraka na području Republike Hrvatske. Direktivom 2008/50/EK o kvaliteti zraka i čišćem zraku za Europu iz 2008. godine i Direktivom o teškim metalima i policikličkim aromatskim ugljikovodicima u zraku iz 2004. godine (2004/107/EK) propisani su standardi kvalitete zraka. Direktive uvode zajednička mjerila i metode za procjenjivanje kvalitete zraka. Zemlje članice Europske Unije dužne su izrađivati godišnja izvješća i ocjenu kvalitete zraka na svojem teritoriju i dostavljati ih Europskoj Komisiji zbog analize postojećih problema i planiranja zajedničkim mjerama za očuvanje kvalitete zraka. Također, svaka država članica ima obvezu svakih pet godina izraditi cjelovitu studiju kvalitete zraka na svojem teritoriju zbog analiza trendova, provjere učinkovitosti provedenih politika te izrade novih srednjoročnih planova za daljnju zaštitu zraka. Ocjena je izrađena na osnovi raspoloživih podataka mjerenja na postajama državne mreže za praćenje kvalitete zraka i raspoloživih podataka na postajama gradskih i županijskih mreža za praćenje kvalitete zraka. Povišene vrijednosti koncentracija lebdećih čestica PM<sub>2,5</sub> koje prelaze dozvoljenu godišnju graničnu vrijednost zabilježene su na mjernoj postaji Slavonski Brod-1, dok su prekoračene vrijednosti za PM<sub>10</sub> zabilježene na tri zagrebačke postaje te postajama Slavonski Brod-2, Kutina-1, Sisak-1 i Osijek-1. Ozon predstavlja značajan problem kvalitete zraka, osobito u područjima s izraženom fotokemijskom aktivnošću (Jadranska obala). Prekoračenja su zabilježena skoro na svim mjernim postajama s naglaskom na postaje u zonama HR04 i HR05. Dušikov dioksid vrlo je bitan s aspekta utjecaja na ljudsko zdravlje. Izmjereni podaci o koncentracijama NO<sub>2</sub> prikazuju izraženi godišnji hod, gdje su koncentracije veće u hladnijem periodu u odnosu na topliji period godine. Od analiziranih postaja treba izdvojiti postaju Zagreb-1 kao postaju na kojoj se prekoračuje godišnja granična vrijednost od 40 µg m<sup>-3</sup>. Cilj studije je osigurati što iscrpnije informacije za potrebe ocjene kvalitete zraka na području Republike Hrvatske, ocijeniti učinkovitost sustava za praćenje kvalitete zraka i dostatnost mjerenja koja su se provodila u promatranom razdoblju, osigurati pouzdanu, znanstveno utemeljenu podlogu za donošenje troškovno učinkovitih politika i mjera zaštite zraka i okoliša, te dati naputke za unaprjeđenje praćenja kvalitete zraka.

**Ključne riječi:** dušikov dioksid, kvaliteta zraka, lebdeće čestice, ozon, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, studija

## UVOD

Kvaliteta zraka značajno utječe na zdravlje ljudi, ekosustave i kvalitetu života te doprinosi klimatskim promjenama. Sustav praćenja kvalitete zraka izazovan je obzirom na složenost atmosferskih čimbenika i njihove međusobne ovisnosti, uloženi napor i dostatna novčana sredstva koja osiguravaju sustavna mjerenja kvalitete zraka na području Republike Hrvatske. Direktivom 2008/50/EK o kvaliteti zraka i čišćem zraku za Europu iz 2008. godine i Direktivom o teškim metalima i policikličkim aromatskim ugljikovodicima u zraku iz 2004. godine (2004/107/EK) propisani su standardi te mjerila i metode za procjenjivanje kvalitete zraka. Republika Hrvatska, kao zemlja članica EU, izrađuje godišnja izvješća i ocjenu kvalitete zraka na svojem teritoriju te svakih pet godina izrađuje

Dopisni autor: [stipica.sarcevic@cirus.dhz.hr](mailto:stipica.sarcevic@cirus.dhz.hr)

<sup>1</sup> Državni hidrometeorološki zavod, Ravnice 48, 10000 Zagreb, Hrvatska



cjelovitu studiju kvalitete zraka zbog analiza trendova, provjere učinkovitosti provedenih politika te izrade novih srednjoročnih planova za daljnju zaštitu zraka (DHMZ, 2012; DHMZ, 2017).

## METODE

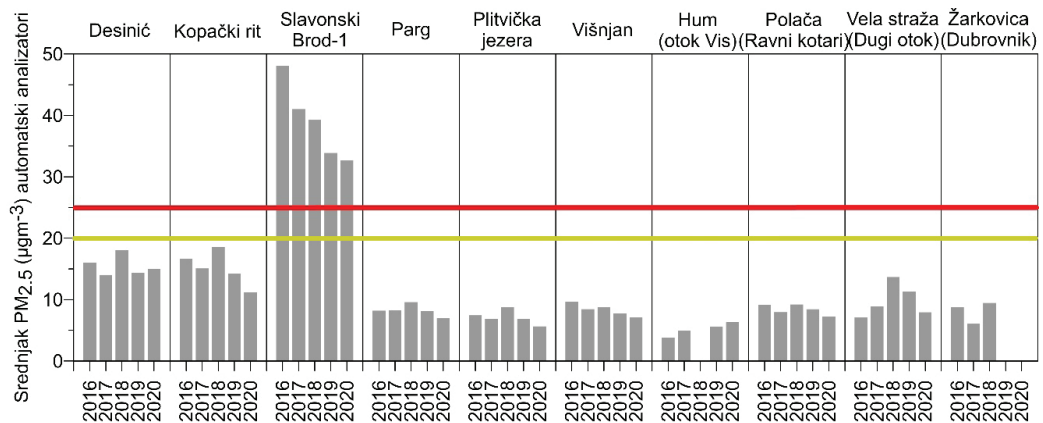
Ocjena je izrađena na osnovi raspoloživih podataka mjerenja na postajama državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka i lokalnih mjernih postaja gradskih i županijskih mreža za praćenje kvalitete zraka. Mjerenja se provode kontinuirano pomoću automatskih analizatora i primjenom referentne gravimetrijske metode za određivanje dnevnih vrijednosti razina koncentracija onečišćujućih tvari u aglomeracijama Zagreb, Osijek, Rijeka i Split te u zonama HR 01, HR 02, HR 03, HR 04 i HR 05.

## REZULTATI

### Lebdeće čestice PM<sub>10</sub>

Koncentracija lebdećih čestica u atmosferi kroz godinu se mijenja; najveća koncentracija je zimi uslijed povećanih emisija plinova i čestica u atmosferu grijanjem u kućnim ložištima i nepovoljnih meteoroloških uvjeta, kada dolazi do visokog tlaka i temperature inverzije. Prekoračenje srednje godišnje granične vrijednosti, GV, ( $40 \mu\text{g m}^{-3}$ ) i broj prekoračenja 24-satne GV ( $50 \mu\text{g m}^{-3}$ , 35 puta/god) prema mjerenjima automatskih analizatora zabilježeno je u aglomeracijama Zagreb i Osijek te na mjernim postajama Sisak-1, Kutina-1 i Slavonski Brod-2. Donji ( $25 \mu\text{g m}^{-3}$ , 35 puta/god) i gornji ( $35 \mu\text{g m}^{-3}$ , 35 puta/god) prag procjene prekoračeni su na postajama Kopački rit, Desinić, Zoljan, Kutina, Sisak, Slavonski Brod, te u aglomeracijama Zagreb, Osijek i Split, dok je samo donji prag prekoračen u aglomeraciji Rijeka. Gravimetrijski podaci ukazuju na postupno smanjenje onečišćenja, iako u gradovima Zagreb, Sisak i Kutina koncentracije PM<sub>10</sub> i dalje ostaju izvan dozvoljenih GV. Srednja dnevna GV najviše je puta prekoračena u Kutini u 2018. godini kad je dozvoljeni broj prekoračenja premašen više od 4 puta. Na pozadinskim postajama koncentracije su znatno ispod godišnje GV. Na većini postaja primjećuje se trend opadanja srednje godišnje vrijednosti koncentracija od početka prema kraju promatranog razdoblja. Na većini postaja primjećuje se i trend opadanja srednje godišnje vrijednosti koncentracija nakon prve tri godine promatranog razdoblja.





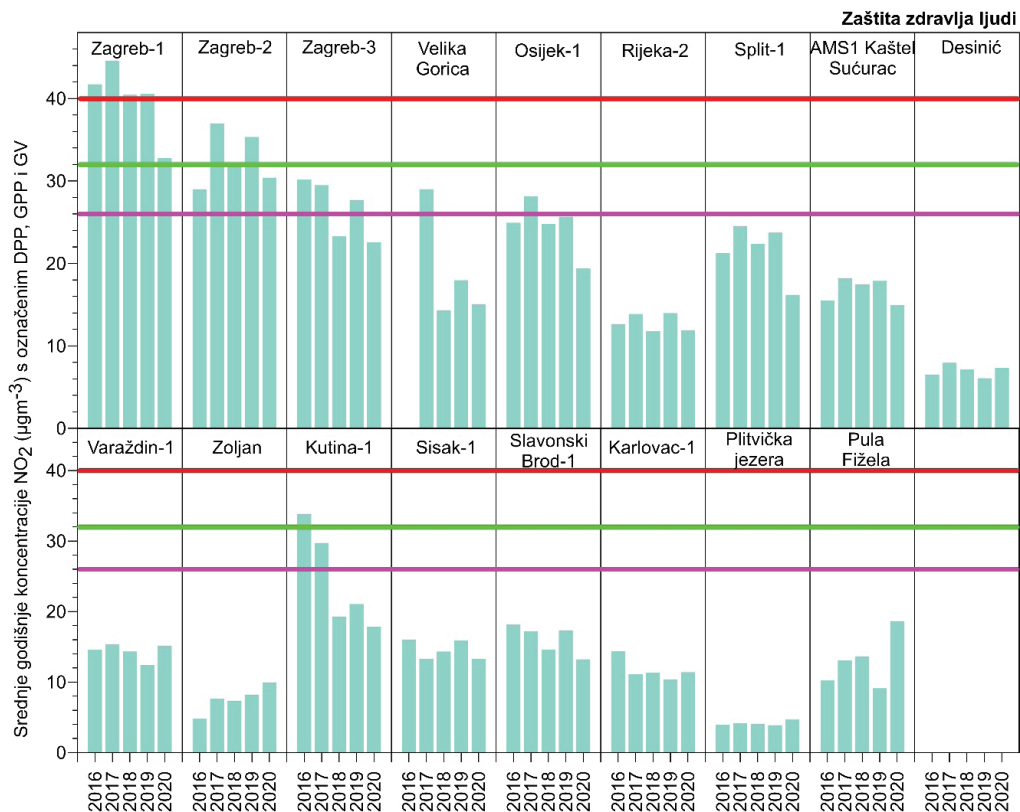
**Slika 1.** Srednje godišnje vrijednosti koncentracije  $PM_{2.5}$  (automatski analizatori) na postajama državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka u razdoblju 2016.-2020. godine

## Lebdeće čestice $PM_{2.5}$

Lebdeće čestice  $PM_{2.5}$  kao i one manjeg promjera dobri su indikatori za ocjenjivanje daljinskog prijenosa onečišćujućih tvari. Analizom srednjih godišnjih vrijednosti koncentracija  $PM_{2.5}$  na automatskim postajama vidljiv je raspon vrijednosti između 1 i  $19 \mu\text{g m}^{-3}$  na većini postaja (Slika 1). Prekoračenje granične vrijednosti od  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  (crvena linija, vrijedila je do 31.12.2019.) zabilježeno je jedino na postaji Slavonski Brod-1 u svakoj godini u promatranom razdoblju, ali je vidljiv trend smanjenja koncentracija  $PM_{2.5}$ . Od postaja na kojima se mjerenja provode gravimetrijskom metodom, GV je prekoračena u Slavonskom Brodu i Velikoj Gorici. Na svim mjernim postajama koje su u prekoračenju granične vrijednosti vidljiva je tendencija smanjenja srednjih godišnjih vrijednosti. Nastavkom ovakvog trenda možemo zaključiti kako će u bliskoj budućnosti razine biti ispod nove indikativne granične vrijednosti od  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  propisane Uredbom (NN 77/2020).

## Dušikovi oksidi ( $NO_x$ & $NO_2$ )

Izmjereni podaci koncentracija  $NO_2$  prikazuju izraženi godišnji hod, gdje su koncentracije veće u hladnijem periodu u odnosu na topliji period godine. Prekoračenje propisane granične vrijednosti ( $40 \mu\text{g m}^{-3}$ ) zabilježeno na postaji Zagreb-1 (2016., 2017., 2018. i 2019.) može se pripisati blizini mjerne postaje vrlo prometnoj ulici (Slika 2). U 2020. godini nije zabilježeno prekoračenje, što se može objasniti smanjenim prometom u čitavoj godini zbog pandemije COVID-19. Koncentracije dušikovih oksida s obzirom na zaštitu vegetacije su na zadovoljavajućim razinama, no s obzirom na lokacije mjernih postaja u Desiniću i Plitvičkim jezerima, česti su problemi s provođenjem mjerenja te je obuhvat podataka u većini godina ispod zadovoljavajuće razine. Donji prag procjene satnih vrijednosti ( $100 \mu\text{g m}^{-3}$ , 18 dozvoljenih prekoračenja) je prekoračen na postajama Zagreb-1, Zagreb-2, Zagreb-3, Osijek-1, Split-1, Varaždin, Zoljan, Kutina-1 i Slavonski Brod-1. Gornji prag ( $140 \mu\text{g m}^{-3}$ , 18 dozvoljenih prekoračenja) prekoračen je u Zagrebu, Velikoj Gorici i Kutini.



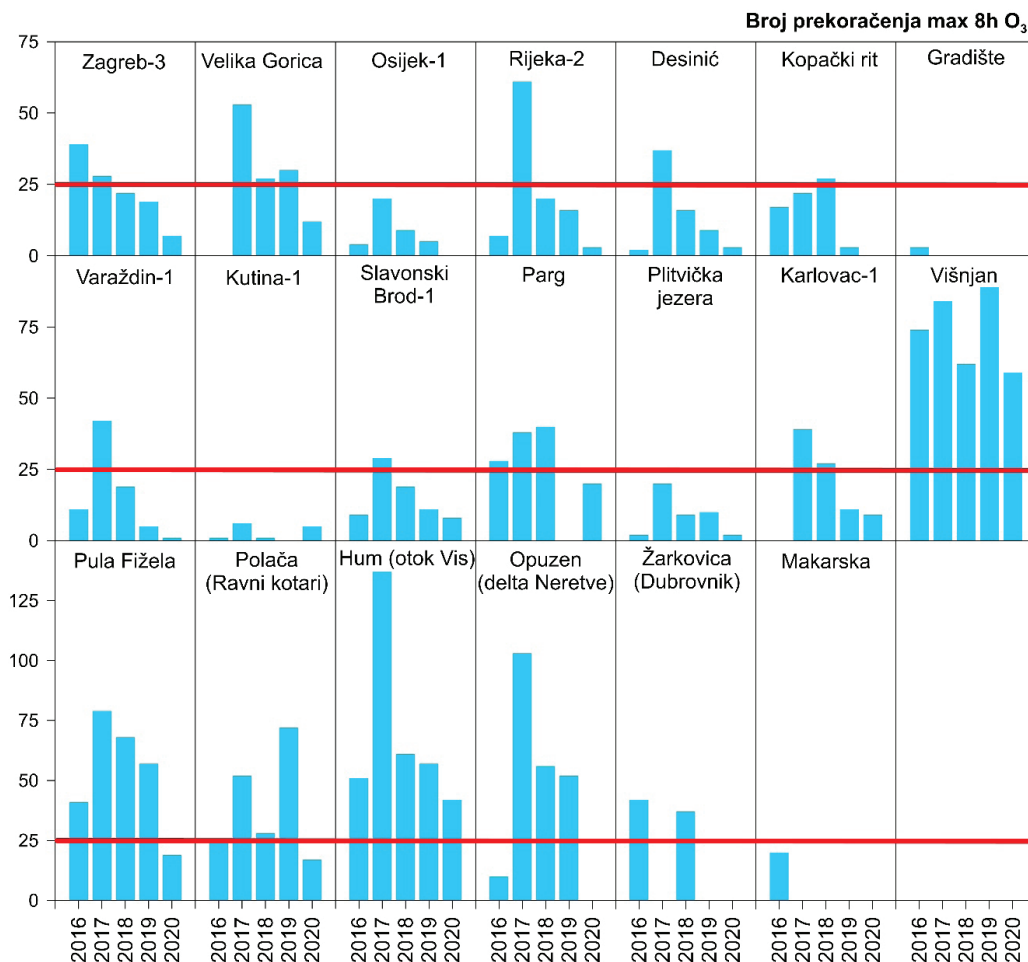
**Slika 2.** Srednje godišnje koncentracije dušikovog dioksida u razdoblju 2016.-2020. godine. Crvena linija označava graničnu srednju godišnju vrijednost koncentracija GV =  $40 \mu\text{g m}^{-3}$ , linija ljubičaste boje donji prag procjene ( $26 \mu\text{g m}^{-3}$ ), a linija zelene boje gornji prag procjene ( $32 \mu\text{g m}^{-3}$ )

## Ozon ( $O_3$ )

Stvaranje prizemnog troposferskog ozona potaknuto je antropogenom aktivnosti, zato su visoke koncentracije najizraženije unutar razdoblja nastanka ljetnog smoga, tokom sunčanih dana uz nisku relativnu vlagu, u područjima s jakom fotokemijskom aktivnosti (Sredozemlje) i u velikim gradovima s velikom gustoćom prometa. Obzirom na njihov obrnuto proporcionalni trend, u blizini izvora dušikovih oksida ( $NO_x$ ) očekuju se smanjene koncentracije prizemnog ozona zbog postizanja stabilne ravnoteže  $O_3$  i  $NO_x$ . Ciljna vrijednost, CV, ( $120 \mu\text{g m}^{-3}$ ) prekoračena je u svim zonama (HR 01- HR 05) te aglomeracijama Zagreb i Rijeka više od 25 puta (crvena linija) u jednoj kalendarskoj godini. Prekoračenje propisanog godišnjeg broja dana s najvišom osmosatnom srednjom vrijednosti višom od CV zabilježeno je gotovo na svim mjernim postajama, s naglaskom na postaje u zonama HR04 i HR05, najveći je na postajama uz Jadransko more i u većim gradovima, dok je broj prekoračenja manji na postajama u kontinentalnoj Hrvatskoj (Slika 3). Godišnje vrijednosti i srednjaci parametra AOT40 za zaštitu vegetacije prekoračeni su u zonama HR03, HR04 i HR05, tj. veće su na postajama uz obalu Jadranskog mora, a manje na postajama u unutrašnjosti. Prag obavješćivanja ( $180 \mu\text{g m}^{-3}$ ) prekoračen je sveukupno 124 puta na postajama Karlovac-1, Osijek-1, Rijeka-2, Varaždin-1,



Zagreb-3, Desinić, Hum, Parg, Polača, Pula, Višnjani i Velika Gorica dok prag upozorenja ( $240 \mu g m^{-3}$ ) nije prekoračen niti na jednoj postaji.



**Slika 3.** Godišnji broj dana s prekoračenjem najviše osmosatne dnevne vrijednosti za ozon. Crvena linija označava broj dozvoljenih prekoračenja (25)

## LITERATURA

DHMZ (2012) Ocjena kvalitete zraka na području Republike Hrvatske u razdoblju 2006.- 2010. godine prema EU Direktivi 2008/50/EK

DHMZ (2017) Ocjena kvalitete zraka na području Republike Hrvatske 2011.-2015.

Direktiva 2004/107/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o arsenu, kadmiju, živi, niklu i policikličkim aromatskim ugljikovodicima u zraku od 15. prosinca 2004. (<https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/dee62cd1-36e5-11ec-8daf-01aa75ed71a1/language-hr/format-PDF/source-search>)

Direktiva 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća. o kvaliteti zraka i čistom zraku za Europu od 21. svibnja 2008 (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050>)



NN 72/2020 - Pravilnik o praćenju kvalitete zraka ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020\\_06\\_72\\_1410.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_06_72_1410.html)) (accesses 11.22.21)

NN 77/2020 - Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku / Regulation on levels of air pollutants ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020\\_07\\_77\\_1465.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020_07_77_1465.html)) (accessed 11.22.21)

Stipica Šarčević<sup>1</sup>, Irena Katanec<sup>1</sup>

## EVALUATION OF AIR QUALITY IN CROATIA BASED ON THE RESULTS OF THE MEASUREMENTS 2016-2020 WITH REGARD TO PARTICULATE MATTER CONTAMINATION AND NO<sub>2</sub> AND OZONE

### ABSTRACT

*Air quality significantly affects human health, ecosystems, quality of life and contributes to climate change. The complexity of atmospheric factors and their interdependence makes the air quality monitoring system challenging in every respect. Therefore, significant efforts were made, and great funds were invested to ensure systematic air quality measurements on the territory of the Republic of Croatia. Directive 2008/50/EC on air quality and cleaner air for Europe of 2008 and the Directive on heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in air of 2004 (2004/107/EC) prescribe air quality standards. The directives introduce common criteria and methods for assessing air quality. EU Member States are required to draw up annual reports and air quality assessments on their territory and submit them to the European Commission for analyses of existing problems and planning joint conservation measures. Each Member State is also obliged to conduct an entire air quality study on its territory every five years due to trend analyses, verification of the effectiveness of the process policies, and the development of new medium-term plans for further air protection. The evaluation was made based on available measurement data at the stations of the State Air Quality Monitoring Network and available data at the stations of urban and county air quality monitoring networks. Higher concentrations of particulate matter PM<sub>2,5</sub> exceeding the permitted annual limit value were recorded at the measuring station Slavonski Brod-1, while exceedances of PM<sub>10</sub> values were recorded at three stations in Zagreb and the stations Slavonski Brod-2, Kutina-1, Sisak-1, and Osijek-1. Ozone represents an important problem for air quality, especially in areas with marked photochemical activities (Adriatic coast). The exceedances were recorded at almost all measuring stations with an emphasis on stations in the HR04 and HR05 zones. Nitrogen dioxide is very important from the aspect of the impact on human health. Measured data on NO<sub>2</sub> concentrations show a pronounced annual shift, with concentrations in the colder period higher than during the warmer period of the year. The Zagreb-1 station should be singled out from the analysed stations as a station that exceeds the annual limit value of 40 µg m<sup>-3</sup>. The study aims to provide as detailed information as possible for air quality assessment on the territory of the Republic of Croatia, to assess the efficiency of air quality monitoring systems and the adequacy of measurements carried out in the observed period, to provide a reliable, scientifically based basis for the adoption of market-efficient air and environmental protection policies and measures, and to provide instructions for improving air quality monitoring.*

**Keywords:** air quality, nitrogen dioxide, particulate matter, professional study, ozone

Corresponding author: [stipica.sarcevic@cirus.dhz.hr](mailto:stipica.sarcevic@cirus.dhz.hr)

<sup>1</sup> Croatian Meteorological and Hydrological Service, Ravnice 48, 10 000 Zagreb, Croatia



Postersko priopćenje

Magdalena Vincetić<sup>1</sup>, Jasmina Rinkovec<sup>1</sup>, Silva Žužul<sup>1</sup>,  
Ivan Bešlić<sup>1</sup>, Silvije Davila<sup>1</sup>, Ivana Hrga<sup>2</sup>, Adela Krivohlavek<sup>2</sup>, Marko Marić<sup>2</sup>

## METALI U PM<sub>10</sub> FRAKCIJI LEBDEĆIH ČESTICA U ZIMSKOM RAZDOBLJU NA RAZLIČITIM LOKACIJAMA U ZAGREBU

### SAŽETAK

Lebdeće čestice učestalo su onečišćenje zraka u gradskim sredinama te predstavljaju rizik za zdravlje ljudi. Uobičajene komponente lebdećih čestica su metali čije su koncentracije mjerene na tri lokacije kao dio programa Ekološka karta Grada Zagreba. Rezultati pokazuju da su izmjerene masene koncentracije metala, uključujući arsen, kadmij, nikal i olovo čije je praćenje zakonski propisano, bile niske. Primijećeno je da postoji korelacija između pojedinih metala na svim mjernim postajama.

**Ključne riječi:** gradske mjerne postaje, ICP-MS, onečišćenje zraka

### UVOD

Lebdeće čestice (PM) predstavljaju značajno onečišćenje zraka u gradskim sredinama. Sastoje se od tekućih i čvrstih čestica raspršenih u zraku (WHO, 2006), koje se mogu razlikovati po veličini, obliku i porijeklu (Morantes i sur., 2021). Frakcija lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM<sub>10</sub>) u svom sastavu sadrži čestice koje su dovoljno male da mogu udisanjem ući u dišni sustav te su zbog toga prepoznate kao javnozdravstveni problem. Jedan od glavnih izvora lebdećih čestica u gradskim sredinama su motorna vozila. Metali su uobičajene komponente lebdećih čestica te dolaze iz raznih izvora kao što su trenje kočnica i guma automobila, onečišćenja aditiva gorivima, industrijska aktivnost, izgaranje i procesi obrade (Fortoul i sur., 2015). Zbog štetnog utjecaja na zdravlje ljudi, praćenje koncentracija metala (arsen, kadmij, nikal i olovo) u PM<sub>10</sub> frakciji lebdećih čestica propisano je zakonodavstvom Republike Hrvatske i Europske Zajednice. S ciljem karakterizacije većeg broja anorganskih i organskih komponenti lebdećih čestica, provedena su mjerenja u sklopu programa Ekološka karta Grada Zagreba na lokacijama na kojima do sada nisu provedena mjerenja lebdećih čestica. Uz četiri elementa (arsen, kadmij, nikal, olovo) koja se kontinuirano određuju u sklopu praćenja kvalitete zraka, u ovom radu je izmjereno i dodatnih 11 elemenata (barij, bakar, cerij, cink, kobalt, lantan, mangan, rubidij, talij, vanadij i željezo) u uzorcima PM<sub>10</sub> frakcije lebdećih čestica sakupljenih tijekom zimskog razdoblja kako bi se dobio uvid u njihove razine u gradu Zagrebu.

### MATERIJALI I METODE

Prikupljanje uzoraka lebdećih čestica provedeno je u razdoblju od 5. do 28. veljače 2021. na tri lokacije u gradu Zagrebu: Vrapče – Dječji vrtić Vrapče, (područni objekt Gornje Vrapče), Sesvete – Gimnazija Sesvete i Vrbani – Dječji vrtić Kustošija, (područni objekt Vrbani III). Uzorci lebdećih čestica sakupljeni su na kvarcne filtre promjera 47 mm prisisavanjem približno 55 m<sup>3</sup> zraka tijekom 24 sata. Otopine za analizu pripravljene su mikrovalnom razgradnjom u dušičnoj kiselini uz povišeni tlak i temperaturu.

Dopisni autor: [mvincetic@imi.hr](mailto:mvincetic@imi.hr)

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb

<sup>2</sup> Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska 16, 10000 Zagreb, Hrvatska





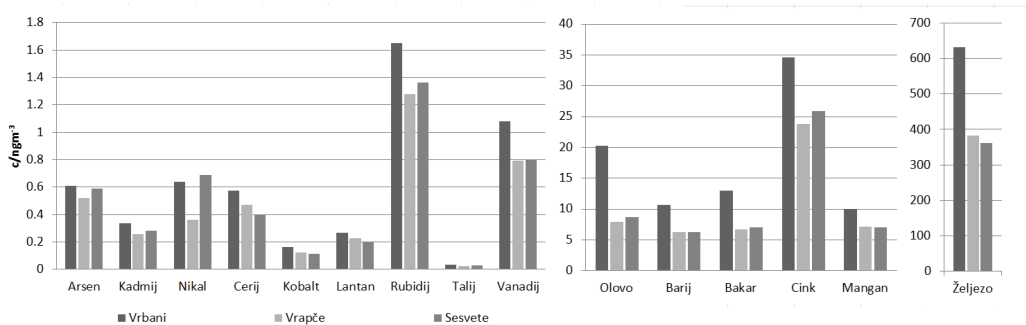
Koncentracije metala u uzorcima određene su masenom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Rezultati su obrađeni u računalnim programima MS Excel i Statistica 14.

## REZULTATI I RASPRAVA

Najviše dnevne izmjerene vrijednosti metala na sve tri mjerne postaje prikazane su u Tablici 1. Najviše dnevne vrijednosti olova, bakra, cinka i željeza na mjernoj postaji Vrbani bile su dvostruko veće u odnosu na druge dvije mjerne postaje. Srednje vrijednosti koncentracija metala (Slika 1.) izmjerenih na lokaciji Vrbani su bile više u odnosu na srednje vrijednosti koncentracija metala izmjerenih na druge dvije lokacije, osim za nikal, gdje je najviša srednja vrijednost izmjerena na lokaciji Sesvete. Masene koncentracije toksičnih metala (arsen, kadmij, nikal, olovo) na sve tri lokacije su bile niske u odnosu na propisane granične (GV) i ciljne (CV) vrijednosti (NN, 2020). Treba, međutim, uzeti u obzir da su GV i CV propisane za godišnji interval praćenja dok je ovo istraživanje uključilo samo zimsko razdoblje. U usporedbi s razinama metala izmjerenih u istom razdoblju na postajama lokalne mreže za praćenje kvalitete zraka, koncentracije olova i kadmija na postajama Đorđićeva, Ksaverska cesta, Siget i Susedgrad u Zagrebu bile su niže od koncentracija izmjerenih na lokaciji Vrbani. Koncentracije arsena također su bile niže, osim na mjernoj postaji Susedgrad. Na mjernim postajama Siget i Susedgrad izmjerene su više koncentracije nikla u odnosu na lokacije Vrbani, Vrapče i Sesvete (IMI, 2022).

**Tablica 1.** Najviše dnevne masene koncentracije [ng m<sup>-3</sup>] metala na sve tri mjerne postaje u Zagrebu.

Element	Vrbani	Vrapče	Sesvete
Arsen	1,418	1,323	1,530
Kadmij	0,800	0,683	0,667
Nikal	2,539	1,666	2,182
Olovo	76,876	20,210	32,410
Barij	36,931	22,738	16,414
Bakar	39,908	19,733	23,401
Cerij	3,350	3,249	2,270
Cink	103,723	52,639	53,385
Kobalt	0,691	0,586	0,437
Lantan	1,561	1,567	1,113
Mangan	36,435	29,559	22,291
Rubidij	4,309	3,443	2,877
Talij	0,071	0,059	0,075
Vanadij	3,841	3,347	2,559
Željezo	2339,705	1753,103	1240,097



Slika 1. Srednje vrijednosti masenih koncentracije metala na sve tri mjerne postaje u Zagrebu

Korelacijskom analizom između izmjerenih analita pronađena je pozitivna srednje jaka do jaka korelacija za sve metale izuzev arsena na svim mjernim postajama i talija na mornoj postaji Sesvete. Najjača korelacija primijećena je između: lantana, cerija, kobalta, mangana željeza i vanadija. Korelacije između 15 metala čije koncentracije su određivane, prikazane su u tablicama 2. – 4. za sve tri mjerne postaje. Primijećeno je da postoji statistički značajna razlika u koncentracijama bakra i olova između mjernih postaja Vrbanj i Vrapče te Vrbanj i Sesvete s višim vrijednostima izmjerenim na lokaciji Vrbanj što se može povezati s lokalnim prometom motornih vozila (Žero i sur., 2022).

Tablica 2. Korelacijski koeficijenti između masenih koncentracija 15 metala za mjernu postaju Vrbanj ( $p < 0,05$ )

	As	Cd	Ni	Pb	Ba	Cu	Ce	Zn	Co	La	Mn	Rb	Tl	V
Cd	0,516													
Ni	0,353	0,876												
Pb	0,409	0,789	0,802											
Ba	0,434	0,839	0,927	0,872										
Cu	0,388	0,857	0,905	0,929	0,937									
Ce	0,362	0,643	0,768	0,687	0,886	0,736								
Zn	0,365	0,873	0,801	0,712	0,765	0,805	0,468							
Co	0,404	0,743	0,855	0,774	0,952	0,837	0,981	0,595						
La	0,360	0,624	0,754	0,671	0,872	0,720	0,999	0,438	0,976					
Mn	0,427	0,811	0,910	0,802	0,984	0,892	0,939	0,706	0,980	0,928				
Rb	0,344	0,871	0,889	0,781	0,928	0,883	0,785	0,892	0,858	0,764	0,920			
Tl	0,692	0,729	0,669	0,722	0,798	0,738	0,710	0,667	0,771	0,694	0,783	0,756		
V	0,297	0,700	0,801	0,686	0,904	0,800	0,946	0,584	0,960	0,941	0,945	0,868	0,746	
Fe	0,433	0,801	0,896	0,803	0,983	0,880	0,947	0,693	0,985	0,937	0,998	0,914	0,790	0,944

**Tablica 3.** Korelacijski koeficijenti između masenih koncentracija 15 metala za mjernu postaju Vrapče ( $p < 0,05$ )

	As	Cd	Ni	Pb	Ba	Cu	Ce	Zn	Co	La	Mn	Rb	Tl	V
Cd	0,421													
Ni	0,411	0,798												
Pb	0,488	0,868	0,877											
Ba	0,303	0,935	0,840	0,923										
Cu	0,190	0,725	0,744	0,875	0,881									
Ce	0,237	0,891	0,797	0,769	0,895	0,667								
Zn	0,456	0,820	0,752	0,908	0,885	0,894	0,684							
Co	0,259	0,916	0,845	0,842	0,941	0,761	0,987	0,760						
La	0,225	0,886	0,791	0,758	0,887	0,655	0,999	0,670	0,985					
Mn	0,290	0,917	0,860	0,888	0,969	0,830	0,962	0,833	0,990	0,957				
Rb	0,253	0,935	0,812	0,859	0,962	0,820	0,899	0,839	0,933	0,893	0,953			
Tl	0,583	0,827	0,660	0,640	0,667	0,447	0,610	0,603	0,637	0,603	0,626	0,648		
V	0,191	0,909	0,774	0,768	0,898	0,677	0,965	0,668	0,971	0,966	0,941	0,895	0,688	
Fe	0,270	0,923	0,856	0,877	0,969	0,814	0,970	0,807	0,991	0,965	0,996	0,951	0,637	0,950

**Tablica 4.** Korelacijski koeficijenti između masenih koncentracija 15 metala za mjernu postaju Sesvete ( $p < 0,05$ )

	As	Cd	Ni	Pb	Ba	Cu	Ce	Zn	Co	La	Mn	Rb	Tl	V
Cd	0,327													
Ni	0,100	0,722												
Pb	0,210	0,865	0,645											
Ba	0,043	0,816	0,823	0,768										
Cu	-0,173	0,492	0,555	0,627	0,624									
Ce	0,223	0,603	0,740	0,525	0,805	0,186								
Zn	0,217	0,854	0,549	0,788	0,693	0,571	0,401							
Co	0,237	0,699	0,799	0,606	0,871	0,285	0,987	0,514						
La	0,234	0,598	0,739	0,518	0,797	0,176	0,999	0,396	0,986					
Mn	0,227	0,793	0,818	0,697	0,930	0,391	0,948	0,633	0,982	0,944				
Rb	0,177	0,796	0,831	0,669	0,857	0,440	0,792	0,773	0,850	0,786	0,894			
Tl	0,774	0,564	0,452	0,487	0,359	0,107	0,487	0,468	0,518	0,490	0,518	0,463		
V	0,151	0,661	0,883	0,617	0,887	0,404	0,935	0,470	0,954	0,933	0,938	0,833	0,506	
Fe	0,159	0,745	0,825	0,680	0,947	0,428	0,945	0,589	0,975	0,939	0,986	0,877	0,478	0,959



## ZAKLJUČCI

Uzorci lebdećih čestica sakupljenih tijekom veljače 2021. godine na tri lokacije u gradu Zagrebu analizirani su na sadržaj metala. Rezultati pokazuju da su masene koncentracije metala, uključujući nikal, arsen, kadmij i olovo, u PM<sub>10</sub> česticama bile niske. U nastavku istraživanja mjerenja lebdećih čestica i metala u njima trebalo bi na istim lokacijama provesti i tijekom ostalih godišnjih doba kako bi se mogla ispitati sezonska ovisnost koncentracija.

## ZAHVALE

Ovaj rad je financiran sredstvima Grada Zagreba u sklopu projekta „Ekološka karta Grada Zagreba“.

## LITERATURA

- Gradski ured za gospodarstvo, ekološku održivost i strategijsko planiranje. 2022. Izvještaj o mjerenju i praćenju kvalitete zraka na gradskim mjernim postajama u 2021. [https://eko.zagreb.hr/UserDocsImages/arhiva/dokumenti/okoli%C5%A1/zrak/2021/Zagreb\\_zrak\\_2021\\_izvjestaj.pdf](https://eko.zagreb.hr/UserDocsImages/arhiva/dokumenti/okoli%C5%A1/zrak/2021/Zagreb_zrak_2021_izvjestaj.pdf) (1.9.2022.)
- Fortoul T, Rodriguez-Lara V, Gonzalez-Villalva A, Rojas-Lemus M, Colin-Barenque L, Bizarro-Nevarés P, García-Peláez I, Ustarroz-Cano M, López-Zepeda S, Cervantes-Yépez S, López-Valdez N, Meléndez-García NN, Espinosa-Zurutuza M, and Cano-Rodríguez GC. 2015. Health Effects of Metals in Particulate Matter. In *Current Air Quality Issues*, London, United Kingdom: IntechOpen. <https://www.intechopen.com/chapters/48145> (11.6.2021.).
- NN 77/2020 - Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku / Regulation on levels of air pollutants ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020\\_07\\_77\\_1465.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020_07_77_1465.html)) (accessed 11.22.21)
- Morantes G, Gonzalez JC, Rincon G. 2021. Characterisation of particulate matter and identification of emission. *Air Quality, Atmosphere & Health* 14: 1989–2014.
- WHO (World Health Organization). 2006. Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution; WHO: Copenhagen, Denmark.
- Žero S, Žužul S, Huremović J, Pehnc G, Bešlić I, Rinkovec J, Godec R, Kittner N, Pavlović K, Požar N, Castillo JJ, Sanchez S, Manousakas MI, Furger M, Prevot ASH, Močnik G, Džepina K. 2022. New Insight into the Measurements of Particle-Bound Metals in the Urban and Remote Atmospheres of the Sarajevo Canton and Modeled Impacts of Particulate Air Pollution in Bosnia and Herzegovina. *Environmental Science and Technology* 56: 7052-7062.



Poster presentation

**Magdalena Vincetić<sup>1</sup>**, Jasmina Rinkovec<sup>1</sup>, Silva Žužul<sup>1</sup>,  
Ivan Bešlić<sup>1</sup>, Silvije Davila<sup>1</sup>, Ivana Hrga<sup>2</sup>, Adela Krivohlavek<sup>2</sup>, Marko Marić<sup>2</sup>

## **METALS IN PM<sub>10</sub> PARTICLES DURING WINTER AT DIFFERENT SITES IN ZAGREB**

### **ABSTRACT**

*Common air pollutant in urban areas is particulate matter which poses serious health risk. Mass concentrations of common particulate matter components – metals, are measured as part of the program Ecological Map of Zagreb. The results show that mass concentrations of metals, including arsenic, cadmium, nickel and lead, whose monitoring is prescribed by Croatian and EU legislation, at all three locations were low. A correlation between the measured analytes was found to be significant for certain metals at all of the measuring sites.*

**Keywords:** *air pollution, ICP-MS, urban monitoring stations*

---

Corresponding author: [mvincetic@imi.hr](mailto:mvincetic@imi.hr)

<sup>1</sup> Institute for medical research and occupational health, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb

<sup>2</sup> Teaching Institute of Public Health „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska 16, 10000 Zagreb, Hrvatska





# RAZVOJ I PROVJERA MJERNIH METODA





Usmeno priopćenje

Anka Ozana Čavlović<sup>1</sup>, Ivan Bešlić<sup>2</sup>,  
Stjepan Pervan<sup>1</sup>, Silvana Prekrat<sup>1</sup>, Miljenko Klarić<sup>1</sup>

## PRIMJENA FOTOMETRIJE PRI ODREĐIVANJU MASENE KONCENTRACIJE ČESTICA TERMIČKI MODIFICIRANOG TVRDOG DRVA

### SAŽETAK

Drvena prašina tvrdih vrsta drva klasificirana je kao karcinogena tvar prema Direktivi (EU) 2017/2398 o zaštiti radnika od rizika zbog izloženosti karcinogenim ili mutagenim tvarima na radu. Termičkom modifikacijom drvu se mijenjaju mehanička svojstva i općenito smanjuje čvrstoća te se ono još više usitnjava pri obradi negoli termički netretirano tvrdo drvo. Cilj rada bio je određivanje učinkovitosti fotometrijske metode i dobivanje korekcijskog faktora za primjenu u određivanju masene koncentracije inhalabilne drvene prašine suhog tvrdog termički modificiranog drva (TMD). Termički modificirana jasenovina dobivena je postupkom sušenja na temperaturi od 90 °C do 126 °C, termičkom obradom u trajanju 20 sati na temperaturi 126 °C do 205 °C te postupnim hlađenjem tijekom 3 sata. Optički uređaj Split 2 (SKC) na ulazu ima postavljen IOM držač filtra za sakupljače inhalabilne frakcije i priključen je na Casella pumpu podešenu na protok zraka 2 L/min. Korekcijski faktor 1,0 za fotometrijsko određivanje masene koncentracije prašine modificiranog tvrdog drva izračunat je iz geometrijske sredine omjera masenih koncentracija dobivenih gravimetrijski i fotometrijski nakon 10 ponavljanja uzorkovanja. Dosadašnjim istraživanjima korekcijskog faktora netretirane hrastovine i bukovine dobiveni su veći korekcijski faktori (2-3) za istu mehaničku obradu pa bi trebalo ispitati pretpostavku da obradom termički modificiranog tvrdog drva nastaje veći udio respirabilne frakcije u inhalabilnoj, što je uzrok boljoj učinkovitosti optičke metode.

**Ključne riječi:** *drvena prašina, inhalabilna frakcija, korekcijski faktor, optički uređaj*

### UVOD

Prema dosadašnjim istraživanjima u Europskoj Uniji je 4 milijuna radnika pri radu izloženo inhalabilnoj drvnoj prašini, a od toga broja njih 25 % je izloženo koncentraciji povećanog rizika odnosno masenoj koncentraciji većoj od 2 mg/m<sup>3</sup> (Kauppinen i sur., 2006). Stoga je po preporuci Znanstvenog odbora i prijedlogu Vijeća Europskog parlamenta, izmjenjena Direktiva 2004/37/EZ o zaštiti radnika od rizika zbog izloženosti karcinogenim i mutagenim tvarima na radu, s ciljem smanjenja granične vrijednosti (GV) za 13 karcinogenih tvari, među kojima i drvene prašine tvrdih vrsta drva. Izmjenom Europske direktive 2017. godine smanjena je GV za inhalabilnu frakciju prašine tvrdih vrsta drva s 5 na 2 mg/m<sup>3</sup>, uz prijelaznu GV od 3 mg/m<sup>3</sup> koja vrijedi do 17. siječnja 2023. godine. Inhalabilna frakcija drvene prašine je masena frakcija ukupnih lebdećih čestica koje se mogu udahnuti kroz usta i nos, a u kojoj mogu biti sadržane i frakcije sitnijih čestica poput respirabilne frakcije, čije čestice prodiru do plućnih alveola u dišnom sustavu.

Drvo se ne mora tretirati zaštitnim sredstava upitne ekološke prihvatljivosti ukoliko se kemijskim promjenama uslijed termičke modifikacije kod drva postigne smanjenje higroskopnosti, poboljšana biološka otpornost i dimenzijska stabilnost. Međutim, termičkom modifikacijom dolazi i do degradacije hemiceluloze, celuloze i lignina, odnosno mehaničkih promjena koje drvu oduzimaju početnu čvrstoću zbog čega se više usitnjava pri obradi, a radni prostor bude više zaprašen (Pervan, 2009; Beljo Lučić i sur., 2009). Termički

Dopisni autor: [acavlovic@sumfak.hr](mailto:acavlovic@sumfak.hr)

<sup>1</sup> Fakultet šumarstva i drvene tehnologije, Svetošimunska 23, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska 2, Zagreb, Hrvatska



modificirano drvo (TMD) koristi se za vanjsko oblaganje površina (Slika 1). Primjeni fotometrijske metode određivanja masene koncentracije lebdećih čestica treba prethoditi poznavanje specifičnosti aerosola. Lebdeće čestice usitnjenog drva u proizvodnim uvjetima mogu varirati na iznimno mnogo načina. Složenost primjene fotometrije za određivanje masene koncentracije drvene prašine očituje se u širokom rasponu korekcijskog faktora uređaja od 1 do 4,5 (Čavlović i sur., 2009a; Čavlović i sur., 2009b).



**Slika 1.** Uporaba TMD za vanjske podne i zidne obloge

Pouzdanost i preciznost optičkog detektora za određivanje masene koncentracije aerosola ovisi o mnogo utjecajnih faktora: vrsti, građi, gustoći, obliku čestice, indeksu loma čestice, aerodinamičkom promjeru čestice, relativnoj vlazi okolnog zraka, sadržaju vode u drvu, koncentraciji čestica i disitribuciji frakcija u aerosolu (O'Shaughnessy i sur., 2002, Lanki i sur., 2002, Thomas i Gerbhart, 1994). Oblik lebdeće drvene čestice je vlaknast odnosno omjer duljine i širine čestice veći je od 3. Dosadašnjim istraživanjima dobivena je učinkovitost fotometrije približno jednaka učinkovitosti referentnog IOM sakupljača (korekcijski faktor približno 1) za čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10  $\mu\text{m}$  (Baron, 1998; Rando i sur., 2005).

Cilj istraživanja bio je određivanje pouzdanosti i korekcijskog faktora za primjenu fotometrijske metode pri određivanju masene koncentracije prašine termički modificirane tvrde vrste drva (jasenovine).

## MATERIJALI I METODE

Uzorkovalo se u pogonu proizvodnje drvenih podova pri obradi jasenovine kružnom pilom, četverostranom blanjalicom i strojem za izradu rubnih profila (Slika 2). Termički



modificirana jasenovina dobivena je postupkom sušenja na temperaturi od 90 °C do 126 °C, termičkom obradom u trajanju 20 sati na temperaturi 126 °C do 205 °C te postupnim hlađenjem tijekom 3 sata.

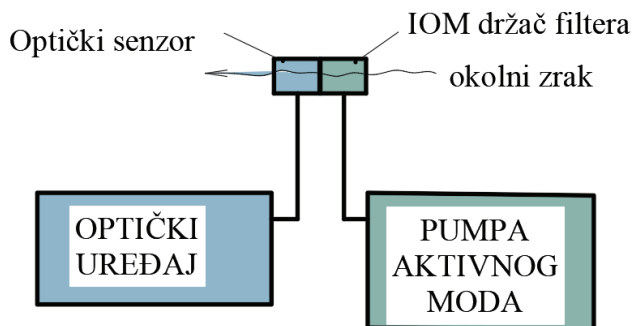


**Slika 2.** Proizvodni pogon proizvodnje drvenih podova

Optički uređaj Split 2 (SKC) na ulazu ima postavljen IOM držač filtra za sakupljanje inhalabilne frakcije i priključen je na Casella pumpu podešenu na protok zraka 2 L/min (Slike 3 i 4). Uzorkovanje je bilo stacionarno zbog osjetljivosti optičkog uređaja



na pomicanje. Uzorkovanje je trajalo 2 sata po filtru, a mase svih uzoraka iznosile su više od minimalne mase detekcije ( $m_{LOD} = 0,082$  mg). Korekcijski faktor izračunat je iz omjera masenih koncentracija istog aerosola dobivenih gravimetrijski i fotometrijski, iz srednje vrijednosti 10 ponavljanja uzorkovanja (NIOSH Method 0600).



Slika 3. Shematski prikaz optičkog uređaja spojenog s pumpom aktivnog moda



Slika 4. Mjerni uređaj za fotometrijsko određivanje masene koncentracije lebdećih čestica





Za potrebe određivanja masene koncentracije drvene prašine gravimetrijskom metodom korišteni su Whatman 25-mm kvarcni filtri (QM-A) koji su kondicionirani u uvjetima temperature  $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$  i relativne vlažnosti  $(47,5 \pm 2,5) \%$  u razdoblju od 48 h. Nakon prvog vaganja, ponavlja se kondicioniranje u istim uvjetima u razdoblju od 24 h te se filtri ponovo važu. Isti postupak provodi se pri vaganju čistih filtara i pri vaganju filtara s uzorkom. Razlika srednjih vrijednosti mase filtra s uzorkom i čistog filtra predstavlja masu lebdećih čestica. Masa je određivana pomoću mikro-vage Mettler-Toledo MX-5 rezolucije očitavanja  $10^{-6}$  g (Greifensee, Švicarska).

Deskriptivna statistika vrijednosti masene koncentracije i korekcijskog faktora izračunata je pomoću računalnog programa Statistica 14.0.0.15. Statistička razlika masenih koncentracija dobivenih različitim metodama testirana je Studentovim t-testom uz prethodno ispitano ispunjavanje uvjeta homogenost varijanci dvaju skupova F-testom.

## REZULTATI

Rezultati su pokazali visoko slaganje masenih koncentracija dobivenih dvjema metodama pri relativno niskoj zapašenosti radnog prostora. Kako je prikazano u Tablicama 1 i 2, masene koncentracije dobivene gravimetrijski i fotometrijski se statistički ne razlikuju ( $p = 0,74$ ) zbog čega korekcijski faktor iznosi 1,0 odnosno 1,2 (raspona od 0,45 do 2,75).

**Tablica 1.** Usporedba masenih koncentracija lebdećih čestica dobivenih gravimetrijski ( $c_g$ ) i fotometrijski ( $c_f$ )

Metoda	n	Geometrijska sredina	Aritmetička sredina	Homogenost varijance		t-test
		(mg/m <sup>3</sup> )		F	p	p
Gravimetrijska	10	0,800	0,880	1,928	p > 0,05	0,74
Fotometrijska	10	0,787	0,831			

**Tablica 2.** Korekcijski faktor  $k_f(c_g/c_f)$  za fotometrijsko određivanje masene koncentracije inhalabilne prašine termički modificirane jasenovine

Korekcijski faktor $k_f$ termički modificirane jasenovine				
n	Geometrijska sredina	Aritmetička sredina	Minimum	Maksimum
10	1,016	1,163	0,453	2,747

Na temelju rezultata mjerenja brojnih autora i specifične distribucije vrijednosti masenih koncentracija lebdećih čestica, preporučljivo je uzeti u obzir geometrijsku sredinu korekcijskog faktora iz Tablice 2.

## RASPRAVA

Rezultati su u skladu s dosadašnjim istraživanjima pouzdanosti fotometrijske metode za koju je ustanovljeno da je najbolja pri uzorkovanju aerosola niske koncentracije (Čavlović i sur., 2009a; Baron, 1998). Isto tako, pri mjerenju nižih masenih koncentracija treba uzeti u obzir greške gravimetrijske metode zbog manipuliranja filtrima (Rando i sur., 2005).



Dosadašnjim istraživanjima korekcijskog faktora netretirane hrastovine i bukovine dobiveni su veći korekcijski faktori 2-3 za istu mehaničku obradu i približno iste razine zprašenosti radnog prostora (Čavlović i sur., 2021). Dobivena visoka učinkovitost optičke metode pri niskoj masenoj koncentraciji inhalabilnih čestica može imati uzrok u značajnom udjelu respirabilne frakcije u inhalabilnoj prašini TMD. Udio masene koncentracije respirabilne frakcije u masenoj koncentraciji ukupne prašine ( $r/u$ ) smanjuje se povećanjem masene koncentracije ukupne prašine. Pri masenim koncentracijama ukupne prašine nižim od  $2 \text{ mg/m}^3$  izračunati su udjeli ( $r/u$ ) veći od 40 % (Kos i sur., 2004).

## ZAKLJUČCI

Učinkovitost fotometrijske metode uglavnom ovisi o sadržaju vode u drvu, vrsti drva i mehaničkoj obradi. Međutim, rezultati upućuju i na značajan utjecaj vrlo sitnih čestica koje prevladavaju u relativno niskoj koncentraciji TMD. Trebalo bi ispitati pretpostavku da je uzrok boljoj učinkovitosti optičke metode činjenica da obradom TMD dolazi do nastajanja većeg udjela respirabilne frakcije u inhalabilnoj prašini. Fotometrijska metoda se preporučuje primjenjivati uz prethodno dobiveni korekcijski faktor za specifične radne uvjete.

## ZAHVALE

Članak je objavljen u sklopu projekta «Razvoj inovativnih proizvoda iz modificirane slavonske hrastovine» korisnika Spin Valis d.d. i partnera Sveučilište u Zagrebu Fakultet šumarstva i drvne tehnologije. Ukupna vrijednost projekta iznosi 55.064.343,84 kuna, dok iznos koji sufinancira EU iznosi 23.941.527,32 kuna. Projekt je sufinancirala Europska unija iz Operativnog programa Konkurentnost i kohezija 2014. - 2020., Europskog fonda za regionalni razvoj.

## LITERATURA

- Baron PA. 1998. Aerosol photometers for respirable dust measurement. NIOSH Manual of Analytical Methods. 1/15.
- Beljo Lučić R, Čavlović A, Đukić I, Jug M, Ištvančić J, Škaljić N. 2009. Značajke mehaničke obrade termički modificirane bukovine. U: *Zbornik radova Dvadesetog međunarodnog savjetovanja „Drvo je prvo – novi materijali, kvaliteta i dizajn proizvoda“*, Grbac I (ur.), 16. listopada 2009., Zagreb, Hrvatska, str. 113-121.
- Čavlović A, Beljo Lučić R, Bešlić I, Jug M, Ištvančić J. 2009. Korekcijski faktor uređaja za kontinuirano određivanje masene koncentracije lebdećih drvnih čestica fotometrijskom metodom (Correction factor for real-time determination of wood dust mass concentration by photometric method). *Drvna industrija*. 60(1); 33-42. <https://hrcak.srce.hr/34521>
- Čavlović A, Beljo Lučić R, Bešlić I, Jug M. 2009. Istraživanje pouzdanosti fotometrijske metode za određivanje masene koncentracije čestica drvne. U: *Zbornik radova Šestog hrvatskog znanstveno-stručnog skupa s međunarodnim sudjelovanjem „Zaštita zraka 2009 – Mjere za smanjenje onečišćenja zraka“*, Krešo Š (ur.), 14.-16. rujna 2009., Zadar, Hrvatska, str. 119-126.
- Čavlović AO, Bešlić I. 2021. Application of photometry in determining the dust mass concentration of hardwoods. *Wood research* 66(4): 678-688. <https://doi.org/10.37763/wr.1336-4561/66.4.678688>





- Direktiva 2004/37/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o zaštiti radnikâ od rizika zbog izloženosti karcinogenim ili mutagenim tvarima na radu (<https://osha.europa.eu/en/legislation/directive/directive-200437ec-carcinogens-or-mutagens-work>)
- European Directive (EU) 2017/2398 (2017). "European Directive (EU) No 2017/2398 of 12 December 2017 amending Directive 2004/37/EC on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens or mutagens at work of the European Parliament and of the Council," European Union, Brussels, Belgium.
- Kauppinen T, Vincent R, Liukkonen T, Grzebyk M, Kauppinen A, Welling I, Arezes P, Blacks N, Bochmann F, Campelo F *et al.* 2006. Occupational exposure to Inhalable Wood Dust in the Member States of the European Union. *The Annals of Occupational Hygiene* 50(6): 549-561. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mel013>
- Kos A, Beljo Lučić R, Šega K, Rapp A. 2004. Influence of woodworking machine cutting parameters on the surrounding air dustiness. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 62 (3): 169 – 176. <https://doi.org/10.1007/s00107-004-0473-2>
- Lanki T, Alm S, Ruuskanen J, Janssen NAH, Jantunen M, Pekkanen J. 2002. Photometrically measured continuous personal PM<sub>2.5</sub> exposure: Levels and correlation to a gravimetric method. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 12: 172-178. <https://doi.org/10.1038/sj/jea/7500218>
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) Method 0600 (1989), Manual of Analytical Methods (NMAM)
- O'Shaughnessy PT, Slagley JM. 2002. Photometer response determination based on aerosol physical characteristics. *American Industrial Hygiene Association Journal* 63(5): 578-585. <https://doi.org/10.1080/15428110208984743>
- Pervan S. 2009. Tehnologija obrade drva vodenom parom, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije, udžbenik.
- Rando R, Poovey H, Mokadam D, Brisolara J, Glindmeyer H. 2005. Field Performance of the RespiCon™ for Size-Selective Sampling of Industrial Wood Processing Dust. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 2(4): 219-226. <https://doi.org/10.1080/15459620590930309>
- Thomas A, Gerbhart J. 1994. Correlation between gravimetry and light-scattering photometry for atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* 28(5): 935-938. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90251-8](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90251-8)



Oral presentation

Anka Ozana Čavlović<sup>1</sup>, Ivan Bešlić<sup>2</sup>,  
Stjepan Pervan<sup>1</sup>, Silvana Prekrat<sup>1</sup>, Miljenko Klarić<sup>1</sup>

## APPLICATION OF PHOTOMETRY IN DETERMINING THE DUST MASS CONCENTRATION OF THERMALLY MODIFIED HARDWOODS

### ABSTRACT

Wood dusts, especially from hardwood species, are classified as carcinogenic substances according to European Directive 2017/2398 on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens or mutagens. Thermal modification of wood changes its mechanical properties and generally reduces its strength, and it is chipped even more during processing than untreated hardwood. The aim of this paper was to determine the efficiency of the photometric method by obtaining a correction factor for its application in determining the mass concentration of inhalable dust of dry thermally modified hardwood. Thermally modified ash was obtained by drying at 90 to 126 °C, heat treatment for 20 hours at 126 to 205 °C and gradual cooling for 3 hours. The optical device the Split 2 (SKC) consists of an input part of the inhalable dust IOM filter holder and was connected to a Casella pump, being set to an air flow of 2 L/min. A correction factor of 1.0 for continuous optical determination of mass concentrations was calculated as the ratio of mass concentration determined by gravimetric and photometric methods from a geometric mean value obtained from 10 repetitions. Near the same working machines, a low mass concentration of inhalable dust of 1.273 mg/m<sup>3</sup> was obtained by gravimetric method. Previous studies have shown higher photometry efficiency at lower mass concentrations of inhalable dust and the best photometer sensitivity for particles of 0.6 μm at constant mass concentration. It is known that the stacking of the photometric and gravimetric method by an IOM collector (correction factor is approximately 1) was obtained for particles up to 10 μm. Previous studies of the correction factor of untreated oak and beech wood have obtained higher correction factors 2-3 for the same mechanical processing, so it is worthy to examine the assumption that the processing of thermally modified hardwood produces a higher share of respirable fraction in inhalable, which causes a better efficiency of the optical method. The efficiency of the photometric method mainly depends on the water content in the wood, the wood species and the mechanical processing. However, the results imply a significant influence of the particle size that predominate at relatively low concentrations. In general, the photometric method is recommended to be applied along with a previously obtained correction factor for specific operating conditions.

**Keywords:** correction factor, inhalable fraction, optical device, wood dust

Corresponding author: [acavlovic@sumfak.hr](mailto:acavlovic@sumfak.hr)

<sup>1</sup>Faculty of Forestry and Wood Technology, Svetošimunska 23, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Institute for Medical Research and Occupational health, Ksaverska 2, Zagreb, Croatia



Usmeno priopćenje

Silvije Davila<sup>1</sup>, Gordana Pehnac<sup>1</sup>, Ivan Bešlić<sup>1</sup>

## ISKUSTVA SA RADOM ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA ZA PRAĆENJE KVALITETE ZRAKA OD 2014 DO 2021

### SAŽETAK

Od 2014. do 2021. godine Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI) je u sklopu nekoliko projekata radio na ispitivanju elektrokemijskih senzora za praćenje kvalitete zraka. U periodu od 2014. do 2016. godine IMI je sudjelovao u projektu Fakulteta za elektrotehniku i računarstvo pod nazivom „Smart City Zagreb“ u kojem se razvio uređaj za praćenje kvalitete zraka pomoću elektrokemijskih senzora. Uloga IMI-a je bila provođenje usporedbe s referentnim metodama, analiza rezultata te prijedlog kalibracije senzora za bolju točnost senzora. Od 2018. godine IMI je uključen u projekt Ekološka karta grada Zagreba unutra koje je provodio usporednu elektrokemijskih senzora tipa AQMeshPod s referentnim metodama u trajanju od godinu dana. Rezultat usporedbe je prikazan u obliku izvještaja o provedenoj usporedbi kao i na različitim domaćim i međunarodnim kongresima. Od 2020. godine IMI je uključen u Europski projekt „Deployment of lower-cost ambient air quality sensor systems in urban environments“ kao jedan od tri grada partnera (Antwerp, Oslo i Zagreb). U sklopu projekta na području grada Zagreba bilo je postavljeno 17 elektrokemijskih senzora za praćenje kvalitete zraka tipa AIRSENSEUR. Senzori su bili postavljeni na mjerne postaje za praćenje kvalitete zraka unutar grada Zagreba kao i na lokacije gdje se mjerenja kvalitete zraka još nisu provodila. Osim samih mjerenja unutar projekta radila se kalibracija svih elektrokemijskih uređaja korištenjem podataka s referentne postaje za praćenje kvalitete zraka na IMI-u kao i provjera usporednih mjerenja istih elektrokemijskih senzora. U radu su prikazane prednosti i mane svih elektrokemijskih senzora koje je IMI koristio u radu na projektima. Usporedba obuhvaća dizajn, tehničke i računalne parametre, mogućnosti kalibracije, terensku upotrebu te jednostavnost upotrebe elektrokemijskih senzora. Kao zaključak prikazano je koji elektrokemijski senzor najbolje odgovara zahtjevima terenskog mjerenja te koji tip senzora ima najbolje karakteristike za znanstvena istraživanja u području kvalitete zraka i tehničkom području.

**Ključne riječi:** AIRSENSEUR, AQMeshPod, usporedba

### UVOD

Mreže automatskih mjernih postaja, koje se temelje na visokoučinkovitim analizatorima plinova, obično se koriste za kontinuirano praćenje kvalitete zraka i izvješćivanje prema nadležnim tijelima na lokalnoj i državnoj razini. Mjerenja koja se obavljaju automatskim stanicama vrše se pomoću referentnih plinskih analizatora, koji su selektivni i precizni prema ciljanim plinovima. Međutim, zbog njihove visoke cijene i složenog održavanja, kalibracije i uporabe, provođenje mjerenja predstavlja zahtjevu zadaću prema korisniku (Kamionka i sur., 2006a), posebno u situacijama u kojima je potrebna preciznost mjerenja (Nobori i Kengo, 2009) kao što je detekcija izvora onečišćenja (Ködderitzsch i sur., 2005). U posljednjih nekoliko godina svjedoci smo razvoja komplementarne metode za praćenje kvalitete zraka korištenjem senzorskih stanica koji koriste poluvodičke senzore plinova (Barakeh i sur., 2017; Kamionka i sur., 2006b; Ma i sur., 2008; Pijolat i sur., 1999; Rivière i sur., 2003) i elektrokemijske senzore plinova (Spinella i sur., 2017a) Iako senzori plinova znatno smanjuju troškove instalacije i održavanja te korisnicima omogućuju veću prostornu pokrivenost, oni imaju slabe mjeriteljske karakteristike koje ih čine nepouzdanima (Carotta i sur., 2000; Nakagawa i sur., 2000; Pijolat i sur., 1999).

Europska unija (EU) i Sjedinjene Američke Države financirale su nekoliko projekata za

Dopisni autor: [sdavila@imi.hr](mailto:sdavila@imi.hr)

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



evaluaciju tehnologija za praćenje senzora i uspostavljanje mreža za razdoblja testiranja (CITI-SENSE 2016). Postoji konsenzus da senzorsku opremu treba pažljivo okarakterizirati kako bi se ispunila očekivanja za njihove specifične primjene kao oprema za nadzor vanjskog ili unutarnjeg (Castell i Guerreiro 2013; Edwards 2016). Od objave Snydera i sur., 2013, koji su prepoznali ulogu senzora u praćenju kvalitete zraka u budućnosti, postoji niz studija o razvoju i primjeni senzora i njihovih mreža (Castell and Guerreiro, 2013; Clements i sur., 2017; Borghi i sur., 2017; Jovašević-Stojanović i sur. 2015; Kumar i sur., 2015, 2016; Thompson, 2016). Ostali radovi i studije o sensorima usmjereni su na bolje kalibracije senzora (Spinelle i sur., 2015, 2017a, 2017b), no malo je studija u kojima se mjerenja senzora uspoređuju s referentnim metodama (Spinelle i sur., 2017).

Znanstveni radovi i studije koji su usmjereni na usporedbu i evaluaciju senzora lebdećih čestica ne uspoređuju rezultate s referentnim metodama za čestice (2014), već ih uspoređuju s nereferentnim metodama (Borghi i sur., 2017; Jovašević-Stojanović i sur., 2015). Automatski analizatori za čestice nisu referentni analizatori i kao takvi pokazuju velika odstupanja u rezultatima referentne metode. Zbog toga je potrebno provesti ispitivanje ekvivalencije za svaku nereferentnu metodu prema Vodiču za dokazivanje metode ekvivalencije u praćenju okolnog zraka (Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods 2010.).

U periodu od 2014. do 2021. godine Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI) je u sklopu nekoliko projekata radio na ispitivanju elektrokemijskih senzora za praćenje kvalitete zraka. U periodu od 2014 do 2016. godine IMI je sudjelovao u projektu Fakulteta za elektrotehniku i računarstvo pod nazivom „Smart City Zagreb“ u kojem se razvio uređaj za praćenje kvalitete zraka pomoću elektrokemijskih senzora. Uloga IMI-a je bila provođenje usporedbe s referentnim metodama, analiza rezultata te prijedlog kalibracije senzora za bolju točnost senzora. Od 2018. godine IMI je uključen u projekt Ekološka karta grada Zagreba unutra koje je provodio usporedbu elektrokemijskih senzora tipa AQMeshPod s referentnim metodama u trajanju od godinu dana. Rezultat usporedbe je prikazan u obliku izvještaja o provedenoj usporedbi kao i na različitim domaćim i međunarodnim kongresima. Od 2020. godine IMI je uključen u Europski projekt „Deployment of lower-cost ambient air quality sensor systems in urban environments“ kao jedan od tri grada partnera (Antwerp, Oslo i Zagreb). U sklopu projekta na području grada Zagreba bilo je postavljeno 17 elektrokemijskih senzora za praćenje kvalitete zraka tipa AIRSENSEUR. Sensori su bili postavljeni na mjerne postaje za praćenje kvalitete zraka unutar grada Zagreba kao i na lokacije gdje se mjerenja kvalitete zraka još nisu provodila. Osim samih mjerenja unutar projekta radila se kalibracija svih elektrokemijskih uređaja korištenjem podataka s referentne postaje za praćenje kvalitete zraka na IMI-u kao i provjera usporedih mjerenja istih elektrokemijskih senzora. U radu su prikazane prednosti i mane svih elektrokemijskih senzora koje je IMI koristio na projektima. Usporedba obuhvaća dizajn, tehničke i računalne parametre, mogućnosti kalibracije, terensku upotrebu te jednostavnost upotrebe elektrokemijskih senzora.

## MATERIJALI I METODE

Usporedba senzora koji su korišteni u projektima obuhvaćala je veličinu uređaja, dizajn uređaja, programersko rješenje (software), mogućnosti slanja podataka na vanjske uređaje



(servere), licencu za korištenje i modifikaciju programa i samih uređaja, te mogućnost kalibracije senzora.

Projekt Smart City – Osjeti ZG zrak vodio je Fakultet elektrotehnike i računarstva. Tokom 2014 godine u sklopu projekta se na Institutu provodilo testiranje senzora i usporedba s referentnim metodama na automatskoj mjernoj postaji lociranoj na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada. Senzori korišteni u projektu su razvijeni na FER-u te su mogli sadržavati samo dva elektrokemijska senzora. U svrhu usporedbe korišteni su senzori za NO<sub>2</sub> i CO.

U sklopu projekta „Ekološka karta grada Zagreba“ nabavljeno je 8 senzorskih setova (tipa AQMeshPod) za mjerenje kvalitete zraka koji omogućuju praćenje plinovitih onečišćujućih tvari SO<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i O<sub>3</sub>, frakcija lebdećih čestica PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>10</sub>, ukupnih lebdećih čestica kao i broja čestica te tlaka, temperature i vlage u zraku. Tijekom cijele 2018. godine jedan set senzora postavljen je na automatskoj mjernoj postaji na lokaciji Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada radi usporedbe sa referentnim metodama za mjerenje kvalitete zraka. Na navedenoj postaji provode se mjerenja SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> normiranim metodama, akreditiranim prema normi EN ISO/IEC 17025.

Godine 2020. u Zagrebu je započeo i drugi projekt vezan za senzore za praćenje kvalitete zraka. Projekt „Deployment of lower-cost ambient air quality sensor systems in urban environments“ je sufinanciran od strane Europske Unije, uključene su četiri države (Italija, Belgija, Norveška i Hrvatska) te četiri institucije (Joint Research Centre (JRC), Flemish Institute for Technological Research NV (VITO), Norwegian Institute for Air Research (NILU) i IMI). U sklopu projekta ukupno je postavljeno 100 setove senzora (tipa AirsensEUR) u četiri grada (grad Zagreb 17 setova) kako bi se ispitala njihova pouzdanost i mogućnost mjerenja kvalitete zraka u različitim vremenskim uvjetima i na različitim lokacijama u Europskim gradovima. U Zagrebu je tijekom svibnja 2020. godine postavljeno 17 setova senzora na različito onečišćenim lokacijama.

## REZULTATI I RASPRAVA

**Tablica 1.** Pregled usporedbe senzora korištenih u projektima

	Smart City	Ekološka karta grada Zagreba	sensEURcity
Veličina	Mali (osobni)	Veliki (mjerna postaja)	Veliki (mjerna postaja)
Dizajn	Copyright FER	Copyright AQMesh	Open source
Software	Open source	Copyright AQMesh	Open source
Slanje podataka / mogućnosti povezivanja na internet	Bluetooth	Sim card	Sim card, wifi
Licenca	Djelomično open source	Copyright	Open source
Kalibracija	-(projekt prekinut)	Regresijska analiza	Identifikacija outlier-a, linearna regresija, ovisnost interferencije plinova, ovisnost temp. I vlage



Tablica 1 prikazuje usporedbu senzora korištenih u projektima u kojima je sudjelovao Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada. Gledajući veličinu senzorskih setova jedino se senzori korišteni u projektu Smart City mogu koristiti kao i osobni senzori i imaju mogućnost postavljanja na bicikle. Ostali senzorski setovi su po svojoj veličini puno veći te se mogu montirati samo na stupove i automatske postaje. Takvi senzori mogu mjeriti veći broj parametara ali time se utječe na njihovu prenosivost.

Prilikom ocjene dizajna senzorskih setova promatrano je može li se dizajn setova mijenjati za potrebe drugih projekata ili u sklopu izrade doktorata. Senzori u projektu sensEURcity jedini imaju slobodnu licencu te se njihov dizajn u maloj mjeri ili u cijelosti može mijenjati za potrebe drugih projekata ili npr. izrade doktorata. Jedini uvjet je da novi dizajn mora biti *opensource* i ne smije se koristiti *copy write*.

Programerska rješenja koja su se koristila u sensorima većinom su bila *opensource* rješenja korištenjem besplatnih programa te se mogu mijenjati po potrebi. Jedini izuzetak su bili senzori korišteni u projektu Ekološke karte grada Zagreba koji su bili zaštićeni licencom i nisu se smjeli mijenjati.

Za povezivanje senzora sa vanjskim uređajima se u većini slučajeva koristila mobilna mreža korištenjem SIM kartica. Jedino su senzori korišteni u projektu Smart City koristili bluetooth za slanje podataka na mobitel, te su se podaci preko mobitela slali na server. Najveći broj različitih načina povezivanja imali su senzori korišteni i projektu sensEURcity koji su imali mogućnost povezivanja korištenjem sim kartice ili wifi mreže. Polje licenca se odnosi na mogućnosti promjena dizajna, elektrokemijskih senzora ili programa u sklopu drugih projekata ili za potrebe znanstvenih istraživanja. Jedino senzori korišteni u projektu sensEURcity su u potpunosti *opensource* i omogućuju jednostavnu promjenu svim kriterijima.

Ako se promatra kalibracija, najsloženiju i najdetaljniju kalibraciju imaju senzori u projektu sensEURcity. Niti jedan set senzora nema jednostavnu kalibraciju samih senzora te zahtijevaju velike napore u prikazivanju točnijih rezultata mjerenja.

## ZAKLJUČAK

S obzirom da raste broj znanstvenih radova i projekata vezanih za upotrebu senzora u mjerenjima kvalitete zraka, mnogi proizvođači senzora povezuju se sa znanstvenim institucijama za analizu kvalitete rada njihovih senzora, rješavanja problema u mjerenjima te za savjete u novijim istraživanjima. Pri upotrebi senzora u mjerenjima najveći problem predstavlja njihova kalibracija. Senzori pokazuju relativno dobra mjerenja u kontrolirani uvjetima, međutim u stvarnim vremenskim uvjetima mjerenja su upitna. Iz mjerenja i pokušaja kalibracije senzora u stvarnim uvjetima vidljiv je velik utjecaj vremenskih meteoroloških promjena i klimatskih promjena. Kroz sve projekte u kojima je sudjelovao IMI zaključeno je da je za područje grada Zagreba potrebna kalibracija za svako godišnje doba korištenjem većeg broja parametara (kao što je utjecaj meteoroloških parametara, među reakcije između plinova koji mogu međusobno reagirati itd.) te da se kalibracija treba provoditi odvojeno za različite tipove postaja.





## LITERATURA

- Barakeh Z A, Breuil P, Redon N., Pijolat C., Locoge N., Viricelle J., 2017. Development of a normalized multi-sensors system for low cost on-line atmospheric pollution detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* 241, 1235-1243
- Borghì F., Spinazzè A., Rovelli S., Campagnolo D., Del Buono L., Cattaneo A., Cavallo D.M. 2017. Miniaturized Monitors for Assessment of Exposure to Air Pollutants: A Review. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14(8), 909
- Castell V., Guerreiro M. 2013. Real-world application of new sensor technologies for air quality monitoring. *mQuerol*
- CITI-SENSE, 2016. Development of citizen observatories for improvement of quality of life in cities. In: Project Summary, Deliverable D9.16.
- Clements A L., Griswold W G., Abhijit R S, Johnston J.E, Herting M.M., Thorson J., Collier-Oxandale A., Hannigan M. 2017. Low-Cost Air Quality Monitoring Tools: From Research to Practice (A Workshop Summary). *Sensors* 11, 2478
- Edwards L. 2016. Validate personal air-pollution sensors. *Nature* 535 (7610), 29-31
- European norm for determination of mass concentration of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2,5</sub> particle fraction, EN 12341:2014
- Jovašević-Stojanović M., Bartonova A., Topalović D., Lazović I., Pokrić B., Ristovski Z. 2015. On the use of small and cheaper sensors and devices for indicative citizen-based monitoring of respirable particulate matter. *Environmental Pollution* 206, 696-704
- Kamionka M., Breuil P, Pijolat C., 2006.a Calibration of a multivariate gas sensing device for atmospheric pollution measurement. *Sensors and Actuators B, chemical* 110, 323-327
- Kamionka M., Breuil P, Pijolat C. 2006.b Atmospheric pollution measurement with a multi- materials sensing device. *Sensors and actuators B. Chemical* 26, 290-296
- Ködderitzsch P, Bischofa R., Veitenhansl P, Lorenz W, Bischoff G., 2005. Sensor array based measurement technique for fast-responding cigarette smoke analysis. *Sensors and Actuators B. Chemical* 107, 479-489
- Kumar P, Morawska L., Martani C., Biskos G., Neophytou M., Di Sabatino S., Bell M., Norford L., Britter R. 2015. The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities. *Environment International* 75, 199-205
- Kumar P, Skouloudis A.N., Bell M., Viana M., M. Carotta C., Biskos G., Morawska L. 2016. Real-time sensors for indoor air monitoring and challenges ahead in deploying them to urban buildings. *Science of The Total Environment* 560-561, 150-159
- Ma Y, Richards M., Ghanem M., Guo Y, Hassard J., 2008. Air Pollution Monitoring and Mining Based on Sensor Grid in London. *Sensors*, 3601-3623
- Nakagawa H., Okazaki S., Asakura S., Fukuda K., Akimoto H., Takahashi S., et al. 2000. An automated car ventilation system. *Sens. Actuators B Chem.* 65, 133-137
- Nakagawa H., Okazaki S., Asakura S., Fukuda K., Akimoto H., Takahashi S., et al. 2000. An automated car ventilation system. *Sens. Actuators B Chem.* 65, 133-137
- Nobori Y. and Kengo S., 2009. New perspectives of gas sensor technology. *Chemical* 138, 100-107
- Pijolat C., Pupier C., Sauvan M., Tournier G., Laulauze R., 1999. Gas detection for automotive pollution control. *Sensors and Actuators B. Chemical* 59, 195-202
- Report by an EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence, 2010. GUIDETO THE DEMONSTRATION OF EQUIVALENCE OF AMBIENT AIR MONITORING METHODS
- Rivière B., Viricelle J.P., Pijolat C. 2003. Development of tin oxide material by screen-printing technology for micro-machined gas sensors. *Sensors and Actuators B. Chemical* 93, 531-537





- Snyder E.G., Watkins T.H., Solomon P.A., Thoma E.D., Williams R.W, Hagler G.S.W., Shelow D., Hindin D.A., Kilaru V.J., Preuss P.W. 2013. The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring. *Environ. Sci. Technol.* 47 (20), 11369-11377
- Spinelle L., Gerboles M., Villani M.G., Alexandre M., Bonavitacola F. 2015. Field calibration of a cluster of low-cost available sensors for air quality monitoring. Part A: Ozone and nitrogen dioxide. *Sensors and Actuators B: Chemical* 215, 249-257
- Spinelle, L; Kotsev, A; Signorini, M; Gerboles, M, 2017.a Evaluation of low-cost sensors for air pollution monitoring. Technical report by Joint Research Centre (JRC)
- Spinelle L., Gerboles M., Kok G., Persijn S., Sauerwald T. 2017.b Review of Portable and Low-Cost Sensors for the Ambient Air Monitoring of Benzene and Other Volatile Organic Compounds. *Sensors* 8, 15
- Spinelle L., Gerboles M., Villani M.G., Alexandre M., Bonavitacola F. 2017.c Field calibration of a cluster of low-cost commercially available sensors for air quality monitoring. Part B: NO, CO and CO<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical* 238, 706-7015
- Thompson J.E. 2016. Crowd-sourced air quality studies: A review of the literature & portable sensors. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 11, 23-34



Oral presentation

Silvije Davila<sup>1</sup>, Gordana Pehnac<sup>1</sup>, Ivan Bešlić<sup>1</sup>

## EXPERIENCES WITH THE WORK OF ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR MONITORING AIR QUALITY FROM 2014 TO 2021

### ABSTRACT

*From 2014 to 2021, the Institute for Medical Research and Occupational Health (IMROH) tested electrochemical sensors for air quality monitoring as part of several projects. IMROH participated in the project of the Faculty of Electrical Engineering and Computing called "Smart City Zagreb" from 2014 to 2016, in which a device using electrochemical sensors was developed for monitoring air quality. The role of IMROH was to conduct a comparison with reference methods, analyze the results and propose a calibration of the sensors for better sensor accuracy. Since 2018, IMROH has been involved in the "Ecological Map of the City of Zagreb" project, in which a comparison of electrochemical sensors of the AQMeshPod type with reference methods was carried out for a period of one year. The results of the comparison were presented in the form of a report on the conducted comparison as well as at various national and international congresses. Since 2020, IMROH has been involved in the European project "Deployment of lower-cost ambient air quality sensor systems in urban environments" as a representative of one of three partner cities (Antwerp, Oslo and Zagreb). Within the project, 17 electrochemical sensors for air quality monitoring of the AIRSENSEUR type were installed in the area of the city of Zagreb. The sensors were installed at air quality monitoring stations in Zagreb, as well as at locations where air quality measurements had not yet been carried out. In addition to the measurements within the project, a calibration of all electrochemical devices was performed using data from the reference station for air quality monitoring at IMROH as well as verification of comparative measurements of the same electrochemical sensors. This paper presents the advantages and disadvantages of all electrochemical sensors used by IMROH in its projects. It compares the design, technical and computational parameters, calibration capabilities, field use, and ease of use of electrochemical sensors. The desired outcome is to establish which electrochemical sensor would best meet the requirements of field measurement, and which type of sensor has the best characteristics for scientific research in the field of air quality and other technical fields.*

**Keywords:** AIRSENSEUR, AQMeshPod, comparison

---

Corresponding author: [sdavila@imi.hr](mailto:sdavila@imi.hr)

<sup>1</sup> Institute for medical research and occupational health, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



Postersko priopćenje

Ivana Jakovljević<sup>1</sup>, Zdravka Sever Štrukil<sup>1</sup>, Gordana Pehneć<sup>1</sup>

## USPOREDBA ULTRAZVUČNE EKSTRAKCIJE I UBRZANE EKSTRAKCIJE OTAPALOM PRI ODREĐIVANJU PAU U LEBDEĆIM ČESTICAMA

### SAŽETAK

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) najpoznatiji su onečišćivači okoliša koji imaju štetan učinak na zdravlje ljudi. U istraživanjima prisutne su razne metode ekstrakcije PAU od najstarije Soxhlet ekstrakcije do najnovije ubrzane ekstrakcije otapalom (ASE). Cilj ovog istraživanja bio je usporediti učinkovitost ultrazvučne ekstrakcije (UZV) i ubrzane ekstrakcije otapalom pri analizi PAU-a iz lebdećih čestica u zraku i standardnog referentnog materijala (Urban Dust, NIST 1649b). Uzorkovanje se provodilo 24 - satnim prosisavanjem zraka kroz filter od kvarcnih vlakana, volumen proisanog zraka iznosio je ~ 55 m<sup>3</sup>. Koncentracija PAU-a određivana je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti uz fluorescentni detektor promjenjivih valnih duljina ekscitacije i emisije. Kod ekstrakcije standardnog referentnog materijala ASE je imala bolju učinkovitost za PAU-e s četiri aromatska prstena (fluoranten, piren, benzo(a)antracen, krizen), koji lakše isparavaju, u odnosu na PAU-e s većim brojem prstenova. Kod pripreme PAU-a iz uzoraka PM<sub>10</sub> frakcije lebdećih čestica sakupljenih na filtre, ASE je pokazala bolju učinkovitost za sve PAU-e, a naročito za fluoranten i piren. Učinkovitost ASE-a za NIST 1649b bila je veća od 96 %, dok je za UZV ekstrakciju učinkovitost bila veća od 82 %. Rezultati pokazuju vrlo dobru korelaciju između izmjerenih i certificiranih vrijednosti za oba postupka pripreme ( $R^2 = 0,98$  za UZV ekstrakciju i  $R^2 = 0,99$  za ASE ekstrakciju).

**Ključne riječi:** ASE, PAU, UZV

### UVOD

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) jedni su od najpoznatijih onečišćivača okoliša. Dosadašnja istraživanja potvrdila su njihovo karcinogeno i toksično djelovanje na ljudsko zdravlje (US EPA 1996; Katsouyanni i sur., 1997; Pope and Dockery, 1999). PAU-i nastaju tijekom raznih prirodnih i antropogenih procesa. Lintelmann i sur. 2005 u svom istraživanju navode da oko 90 % emisije PAU u okoliš dolazi iz antropogenih izvora. U zraku PAU-i s dva i tri aromatska prstena prisutni su uglavnom u plinovitoj fazi, dok su PAU-i s četiri i više aromatska prstena vezani na lebdeće čestice (Eiguren-Fernandez i sur., 2004; Re-Poppi i Santiago-Silva, 2005; Li i sur., 2010). Porastom broja prstenova tj. porastom molekulske mase PAU-a raste i njihova karcinogena aktivnost (Ravindra i sur., 2008; Hanedar i sur., 2014). Pri analizi PAU-a u zraku koriste se razni postupci pripreme. Soxhlet ekstrakcija najstarija je tehnika pripreme te se zbog svoje visoke učinkovitosti još uvijek često koristi i u novijim istraživanjima. (Agudelo-Castañeda i Teixeira, 2014; Teixeira i sur., 2012). Zbog potrebe za smanjenjem vremena ekstrakcije i potrošnje otapala te poboljšanje automatizacije razvijene su razne drugetehnike ekstrakcije. Jedna od takvih tehnika je ultrazvučna (UZV) ekstrakcija i ubrzana ekstrakcija otapalom (ASE). ASE se pokazao kao najbrža tehnika ekstrakcije. Istu učinkovitost ekstrakcije PAU-a iz lebdećih čestica koja se dobiva Soxhlet metodom može se postići s ASE, pri čemu se koristi vrlo mali volumen otapala (Berset i Holzer, 1999; Li i sur., 2010). Međutim, instrument uključuje prilično velika ulaganja i servisiranje, a veliki problem može biti montaža i demontaža ćelije za uzorke. U prethodnim istraživanjima ASE se primjenjivala

Dopisni autor: [ijakovljevic@imi.hr](mailto:ijakovljevic@imi.hr)

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



za ekstrakciju PAU iz različitih uzoraka okoliša dok su istraživanja za ekstrakciju PAU-a iz lebdećih čestica vrlo rijetka (Lintelmann i sur., 2005; Turrio-Baldassarri i sur., 2003; Li i sur. 2010). Kod razvoja metode ekstrakcije PAU-a iz lebdećih čestica vrlo je važno imati dostupan standardni referentni materijal (SRM). Nacionalni institut standarda i tehnologije (NIST, eng. National Institute of Standards and Technology) razvio je SRM 1649b s certificiranim vrijednostima koje su prisutne u urbanoj prašini.

Cilj ovoga rada bio je usporediti učinkovitost ultrazvučne ekstrakcije i ubrzane ekstrakcije otapalom za ekstrakciju organskih spojeva iz lebdećih čestica te iz standardnog referentnog materijala NIST 1649b.

## MATERIJALI I METODE

Prilikom ispitivanja učinkovitosti ekstrakcijskih metoda za određivanje PAU korištene su dvije metode ekstrakcije te dva različita medija – SRM 1649b i  $PM_{10}$  frakcija lebdećih čestica sakupljena na jednom urbano-industrijskom području. Pri ekstrakciji PAU-a iz SRM 1649b odvagano je ~ 20 mg SRM-a na filter od kvarcnih vlakana. Uzorci su zatim ekstrahirani ASE i UZV ekstrakcijom. U svaku ASE ćeliju i epruvetu za UZV stavljen je i neizložen filter od kvarcnih vlakana. ASE je provedena pomoću Dionex ASE 350 uređaja, a ekstrakcijska ćelija korištena za ovo istraživanje imala je volumen od 10 mL. Prije stavljanja uzorka u ćeliju, na dnu ćelije postavljen je celulozni filter te je nakon dodavanja uzorka ćelija napunjena dijetomejskom zemljom. Uzorci su ekstrahirani na temperaturi od 125 °C pod tlakom od 1500 psi. Statičko razdoblje ekstrakcije postavljeno je na 5 min s volumenom ispiranja od 70 % volumena ćelije. Pri ekstrakciji korištena je mješavina otapala cikloheksan/toluen 3:7. Nakon ASE uzorci su upareni do suhog pomoću Rocket uparivača te otopljeni u acetonitrilu. Isto otapalo korišteno je i za UZV ekstrakciju, a sam postupak je opisan u Jakovljević i sur. (2015). Ukratko, uzorci su ekstrahirani 1 sat u ultrazvučnoj kupelji, centrifugirani i upareni do suhog u struji dušika. Takvi uzorci su otopljeni u acetonitrilu. Isti postupak pripreme ponovljen je i za  $PM_{10}$  frakciju lebdećih čestica. Uzorci  $PM_{10}$  frakcije lebdećih čestica sakupljeni su 20 dana u jednom urbano – industrijskom području. 24-satni uzorci čestica sakupljeni su prisisavanjem zraka kroz filter od kvarcnih vlakana pomoću sekvencijalnog uzorkivača (LVS3, Sven Leckel) malog volumena protoka zraka ( $2,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ), prema europskom standardu EN 12341.

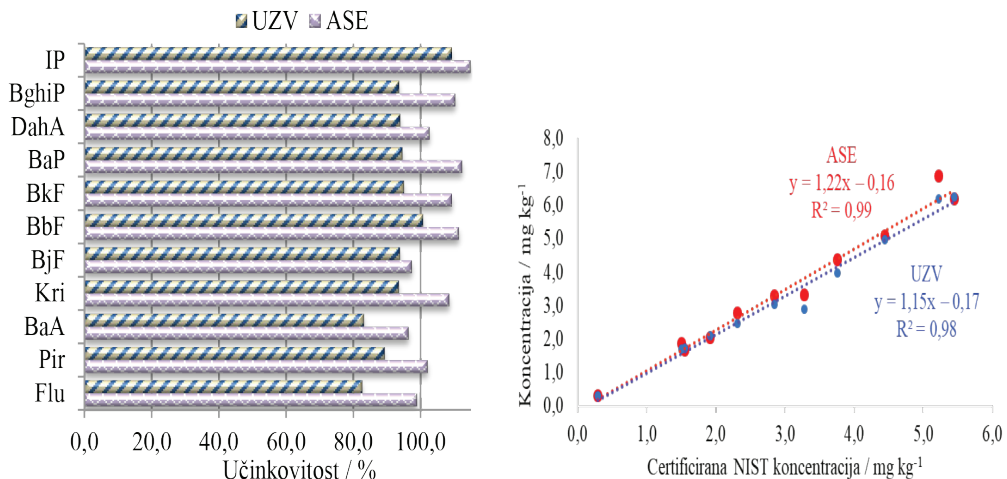
Masena koncentracija PAU određena je s Agilent Infinity tekućinskim kromatografom visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom. Određivano je 11 PAU: fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo (a) antracen (BaA), krizen (Kri), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), dibenzo(ah)antracen (DahA), benzo(ghi)perilen (BghiP) i indeno(1,2,3, cd)piren (IP).

## REZULTATI I RASPRAVA

Za usporedbu učinkovitosti ekstrakcije ASE-a i UZV-a korišteni su uzorci standardnog referentnog materijala NIST SRM 1649b te  $PM_{10}$  frakcija lebdećih čestica sakupljena na jednoj urbano - industrijskoj lokaciji. Rezultati istraživanja referentnog materijala pokazali su da je učinkovitost veća ASE metodom pripreme referentnog materijala za sve PAU-e osobito za PAU-e s četiri aromatska prstena (Flu, Pir, BaA i Kri) koji imaju sposobnost



lakšeg isparavanja i prelaska u plinovitu fazu (Slika 1a). Tome uvelike doprinosi sami ekstrakcijski postupak jer su ASE bočice za sakupljanje ekstrakta kompatibilne s Rocket uparivačem te stoga nema gubitaka uzoraka pri prelijevanju ekstrakta u novi set bočica za uparavanje.

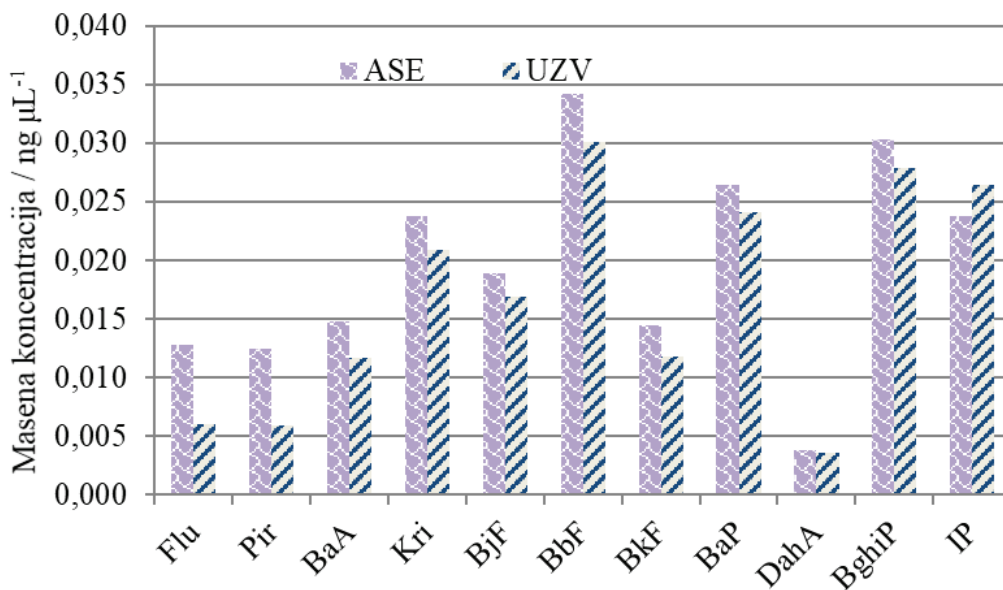


**Slika 1.** Učinkovitost (a) i točnost metoda (b) na više koncentracijskih nivoa za ASE i UZV ekstrakciju certificiranog referentnog materijala (NIST 1649b)

Koncentracije dobivene ekstrakcijom certificiranog referentnog materijala te njihova usporedba s certificiranim vrijednostima navedenim u NIST certifikatu prikazane na Slici 1. Povrati ASE metode za NIST 1649b je veći od 96 %, dok je za UZV ekstrakciju povrat metode veći od 82 % (Slika 1a). Ponovljivost ekstrakcije iskazana kao relativno standardno odstupanje (RSD) za metodu ASE kretale se u rasponu od 1,8 % za BaP do 12,2 % za DahA, dok je za UZV metodu RSD raspon bio od 2,2 % za Flu do 11,6 % za DahA. Rezultati pokazuju točnost pripreme uzoraka ekstrakcijskim metodama na više koncentracijskih razina s nagibom pravca 1,15 ( $R^2 = 0,98$ ) za UZV metodu i 1,22 ( $R^2 = 0,99$ ) za ASE metodu (Slika 1b).

Ovo istraživanje pokazuje da su obje metode ekstrakcije prihvatljive za ekstrakciju PAU-a iz standardnog referentnog materijala uz naglasak da ASE metoda daje bolje rezultate za PAU-e s četiri aromatska prstena.

Obje ekstrakcijske tehnike primjenjene su za ekstrakciju PAU iz filtera s uzorcima PM<sub>10</sub> frakcije lebdećih čestica. Filtar je podijeljen na dva jednaka dijela, jedan dio je ekstrahiran s ASE dok je drugi prošao proceduru UZV ekstrakcije. Rezultati ekstrakcije PAU-a iz uzoraka PM<sub>10</sub> frakcije lebdećih čestica prikazani su na Slici 2.



**Slika 2.** Usporedba ASE i UZV ekstrakcije za PAU-e iz PM<sub>10</sub> frakcije lebdećih čestica

Masene koncentracije PAU u PM<sub>10</sub> lebdećim česticama bile su više prilikom ekstrakcije ASE-om, što je najviše izraženo kod PAU-a s četiri aromatska prstena (Flu, Pir, BaA i Kri). Flu i Pir su PAU-i lakših molekulskih masa te se iz njihovih odnosa može predvidjeti potencijalni izvor onečišćenja, te su uglavnom indikator izgaranja drva (Agudelo-Castañeda i Teixeira, 2014; Teixeira i sur., 2012). Najvišu izmjerenu vrijednost imao je BbF, dok je najnižu vrijednost imao DahA s obje ekstrakcijske metode.

## ZAKLJUČCI

Obje metode ekstrakcije daju zadovoljavajuće rezultate s obzirom na učinkovitost određivanja PAU-a iz standardnog referentnog materijala te iz lebdećih čestica. ASE ekstrakcija je brza, jednostavna, motorizirana i ekonomična. ASE uređajem vrlo je lako upravljati, a sama tehnika može biti korisna za ekstrakciju i drugih organskih onečišćenja iz različitih okolišnih uzoraka.

## LITERATURA

- Agudelo-Castañeda DM, Teixeira EC. 2014. Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM<sub>10</sub>. *Atmospheric Environment* 96:186–200.
- Berset JD, Holzer R. 1999. Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sewage sludges using supercritical fluid extraction and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 852:545-558.
- Eiguren-Fernandez A, Miguel AH, Froines JR, Thurairatnam S, Avol EL. 2004. Seasonal and Spatial Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Vapor-Phase and PM<sub>2.5</sub> in Southern California Urban and Rural Communities *Aerosol Science and Technology* 38:447-455.
- HRN EN 12341:2014 - European committee for standardization, 2014. Ambient air – Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>10</sub> or PM<sub>2.5</sub> mass





concentration of suspended particulate matter (EN 12341:2014)

- Hanedar A, Alp K, Kaynak B, Aşar E. 2014. Toxicity evaluation and source apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at three stations in Istanbul, PTurkey. *Science of Total Environment* 488–489:437–446.
- Jakovljević I, Pehnc G, Vađić V, Šišović A, Davila S, Bešlić I. 2015. Carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons bounded on particle fraction. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 15931–15940.
- Katsouyanni K, Touloumi G, Spix C, Schwartz J, Balducci F, Medina S. 1997. Short term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project. *BMJ* 314:1658-1663.
- Li Z, Pittman EN, Trinidad DA, Romanoff LC, Mulholland J, Sjödin A. 2010. Determination of 43 polycyclic aromatic hydrocarbons in air particulate matter by use of direct elution and isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 396:1321-1330.
- Lintelmann J, Fischer K, Karg E, Schroppel A. 2005. Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples by high-performance liquid chromatography and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381:508-519.
- Pope CA, Dockery DW. 1999. In: Holgate ST, Samet JM, Koren HS, Maynard RL (eds) *Air pollution and Health*. Academic, San Diego, pp 673-705.
- Ravindra K, Sokhia R, Van Grieken R. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation: a review. *Atmospheric Environment* 42:2895–2921.
- Re-Poppi N, & Santiago-Silva M. 2005.. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39, 2839–2850.
- Teixeira EC, Agudelo-Castañeda DM, Fachel JMG, Leal KA, Garcia KO, Wiegand F. 2012. Source identification and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with atmospheric fine and coarse particles in the Metropolitan Area of Porto Alegre, RS, Brazil. *Atmospheric Research* 118:390–403.
- Turrio-Baldassarri L, Battistelli CL, Iamiceli AL. 2003. Evaluation of the efficiency of extraction of PAHs from diesel particulate matter with pressurized solvents, *Analytical Bioanalytical Chemistry* 375:589-595.
- US-EPA United States Environmental Protection Agency Office of Research and Development. 1996. *Air quality criteria for particulate matter*, Washington. EPA/600/P-95/001cF.





Poster presentation

Ivana Jakovljević<sup>1</sup>, Zdravka Sever Štrukil<sup>1</sup>, Gordana Pehnec<sup>1</sup>

## A COMPARISON OF ULTRASONIC EXTRACTION AND ACCELERATED SOLVENT EXTRACTION OF PAH FROM AIR PARTICULATE MATTER

### ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are one of the most well-known environmental pollutants that can have adverse effects to human health. In previously studies various extraction methods are present, from the Soxhlet extraction to nowadays accelerated solvent extraction (ASE). This study compared the efficiencies of the ultrasonic liquid extraction (ULE) and accelerated solvent extraction in the extraction of organic compounds from airborne and urban dust (Standard Reference Material NIST 1649b). 24 - hour air samples were collected on quartz filter from about ~ 55 m<sup>3</sup> of air. The analysis of PAHs was performed using an Agilent Infinity 1260 high-performance liquid chromatography (HPLC) with a fluorescence detector and programmed changes in excitation and emission wavelengths. The results showed that ASE extraction of NIST 1649b has better efficiency for PAHs with four aromatic rings (fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene) which can evaporate easier than PAHs with five or more rings. Extraction of PM<sub>10</sub> particle matter from filter by ASE procedure gives higher results for all PAHs especially for Flu and Pyr. The efficiency of PAHs by ASE extraction for NIST 1649b was higher than 96 %, while for ULE extraction it was higher than 82 %. Results shows very good correlations for both extraction methods ( $R^2=0.98$  for ULE and  $R^2=0.99$  for ASE extraction).

**Ključne riječi:** ASE, PAU, ULE

Corresponding author: [ijakovljevic@imi.hr](mailto:ijakovljevic@imi.hr)

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



# PROCJENA IZLOŽENOSTI ONEČIŠĆENJIMA U ZRAKU I UČINCI NA ZDRAVLJE





Postersko priopćenje

Zdravka Sever Štrukil<sup>1</sup>, Ivana Jakovljević<sup>1</sup>, Ranka Godec<sup>1</sup>, Gordana Pehneć<sup>1</sup>

## KANCEROGENA AKTIVNOST POLICIKLIČKIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA U PM<sub>1</sub> FRAKCIJI LEBDEĆIH ČESTICA U ZAGREBU

### SAŽETAK

Fine čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 1 μm (PM<sub>1</sub>) igraju važnu ulogu u učincima na ljudsko zdravlje jer ostaju raspršene dulje vrijeme u atmosferi u odnosu na krupnije čestice, mogu se prenositi na velike udaljenosti i prodiru dublje u pluća. U ovom istraživanju određene su masene koncentracije deset policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) vezanih na PM<sub>1</sub> frakciju lebdećih čestica, te je procijenjena njihova kancerogena aktivnost. Uzorkovanje lebdećih čestica provedeno je tijekom 30 dana u svakom godišnjem dobu u 2019. godini na dvije lokacije u Zagrebu. Lokacija A je gradska pozadinska postaja s umjerenom gustoćom prometa, dok je lokacija B gradska prometna postaja. Srednje vrijednosti deset mjerenih PAU bile su u rasponu od 0,036 ng m<sup>-3</sup> ljeti do 1,314 ng m<sup>-3</sup> zimi na lokaciji A odnosno 0,069 – 2,756 ng m<sup>-3</sup> na lokaciji B. Masene koncentracije benzo(a)pirena (BaP) na obje lokacije bile su u rastućem raponu: ljeto < proljeće < jesen < zima. Najviša kancerogena aktivnost pronađena je zimi na lokaciji B (5,021 ng m<sup>-3</sup>), a najniža ljeti (0,059 ng m<sup>-3</sup>) na lokaciji A. Najveći doprinos kancerogenoj aktivnosti na obje lokacije dolazi od BaP (66,3 % na lokaciji B, odnosno 65,2 % na lokaciji A).

**Ključne riječi:** benzo(a)piren, HPLC, PAU, toksični ekvivalenti faktor

### UVOD

PAU zbog svojih dokazano toksičnih, mutagenih i kancerogenih svojstava postaju jedna od glavnih briga u pogledu učinaka na zdravlje ljudi. Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC) klasificira neke PAU kao poznate, moguće ili vjerojatno kancerogene za ljude (skupina 1, 2A ili 2B). Benzo(a)piren (BaP) je najčešće određivani spoj iz te skupine, izraženog kancerogenog djelovanja, koji se koristi kao indikator izloženosti PAU u okolišu (Delgado-Saborit i sur., 2011). Utjecaj PAU na zdravlje ljudi uglavnom ovisi o duljini i putu izloženosti PAU, količini ili koncentraciji PAU kojima je izložen, kao i o relativnoj toksičnosti pojedinih PAU. Glavni putevi izloženosti PAU u općoj populaciji su udisanje zraka u otvorenom i/ili zatvorenom prostoru, konzumiranje hrane koja sadrži PAU, pušenje cigareta, te udisanje dima iz otvorenih ložišta (Abdel-Shafy i Mansour, 2016). Zdravstveni učinci dugotrajne izloženosti PAU mogu uključivati smanjenu imunološku funkciju, oštećenje bubrega i jetre (npr. žuticu), probleme s disanjem, simptome slične astmi i poremećaje funkcije pluća. Povećan rizik od raka zabilježen je u zanimanjima s velikom izloženošću smjesama spojeva koje sadrže PAU (Diggs i sur., 2011; Olssen i sur., 2010). Poznato je da su PAU u zraku uglavnom vezani na lebdeće čestice manjeg aerodinamičkog promjera (PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>1</sub>) i nalaze se u respirabilnoj fazi bez obzira na godišnje doba. S tog su aspekta posebno zanimljive čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 1 μm (PM<sub>1</sub>) jer imaju veću površinu po jedinici mase u usporedbi s većim česticama i tendenciju apsorpcije većih koncentracija organskih i anorganskih spojeva poput PAU (Squizzato i sur., 2016). Malo je istraživanja u Europi i svijetu koja uključuju sastav PM<sub>1</sub> čestica i ona nisu vezana uz postojeću zakonsku regulativu. Dosadašnja mjerenja koncentracija i sastava PM<sub>1</sub> frakcije lebdećih čestica u Hrvatskoj obuhvaćala

Dopisni autor: zsever@imi.hr

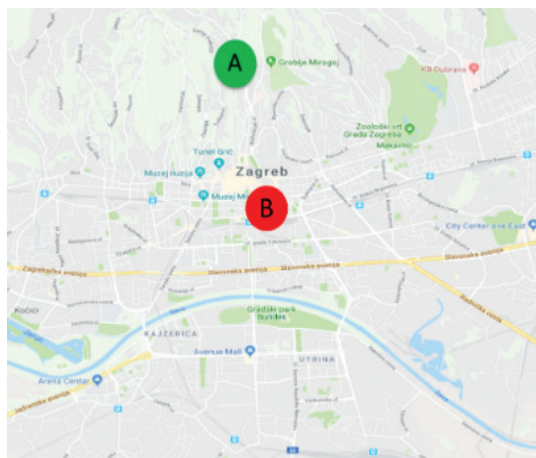
<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



su samo jednu lokaciju u Zagrebu na pozadinskoj mjernoj postaji u sjevernom dijelu grada. Cilj ovog rada bio je proširiti postojeća mjerenja na dodatne lokacije u Zagrebu te odrediti masene koncentracije PAU u PM<sub>1</sub> frakciji lebdećih čestica i ispitati njihovu kancerogenu aktivnost u svakom godišnjem dobu.

## MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje PM<sub>1</sub> frakcije lebdećih čestica provedeno je na dvije lokacije u Zagrebu. Lokacija A nalazi se u sjevernom dijelu grada s umjerenom gustoćom prometa i umjerenom naseljenošću stanovništva. Lokacija B je gradska prometna postaja okružena visokim stambenim zgradama tvoreći efekt kanjona (Slika 1).



**Slika 1.** Lokacije sakupljanja 24-satnih uzoraka PM<sub>1</sub> frakcije lebdećih čestica u Zagrebu

24-satni uzorci su sakupljeni na filtre od kvarcnih vlakana (proizvođač Pall) prisisavanjem približno 55 m<sup>3</sup> zraka pomoću LVS 3 I SEQ 47/80-Sven Leckel sakupljača. Na obje lokacije sakupljeno je po 30 uzoraka u svakom godišnjem dobu u 2019 godini. Periodi uzorkovanja PM<sub>1</sub> frakcije lebdećih čestica bili su: 01. – 30. siječanj (zima), 01. – 30. travanj (proljeće), 01. – 30. srpanj (ljetno), 01. – 30. studeni (jesen).

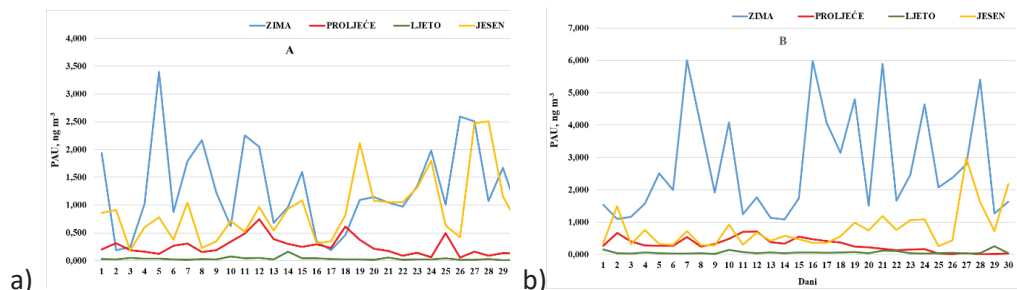
Nakon uzorkovanja, filtri s uzorkom su čuvani zamotani u aluminijsku foliju u zamrzivaču na temperaturi -18 °C. Uzorci PM<sub>1</sub> frakcije lebdećih čestica ekstrahirani su u smjesi cikloheksana i toluena (7:3) u ultrazvučnoj kupelji 1 sat na sobnoj temperaturi. Netopivi dio uzorka odvojen je centrifugiranjem 10 minuta pri 3000 o/min, a otapalo je upareno do suha u blagoj struji dušika pri 30 °C. Uzorci su potom otopljeni u acetonitrilu i analizirani tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom promjenjivih valnih duljina ekscitacije i emisije. Određivani su sljedeći PAU: fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo(a)antracen (BaA), krizen (Kri), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), dibenzo(a,h)antracen (DahA), benzo(ghi)perilen (BghiP) i indeno(1,2,3-cd)piren (IP). Za kromatografsko razdvajanje je korištena Zorbax Eclipse PAH kolona (100 x 4,6 mm) pri protoku pokretne faze (acetonitril:voda 60:40) od 1 mL/min. Na isti način kao i uzorci, pripravljene su i analizirane laboratorijske i terenske slijepe probe za svaku skupinu uzoraka obzirom na



lokaciju i vrijeme uzorkovanja. Za kalibraciju HPLC-a korištene su kalibracijske otopine pripremljene iz primarnog standarda Supelco EPA 610 PAH.

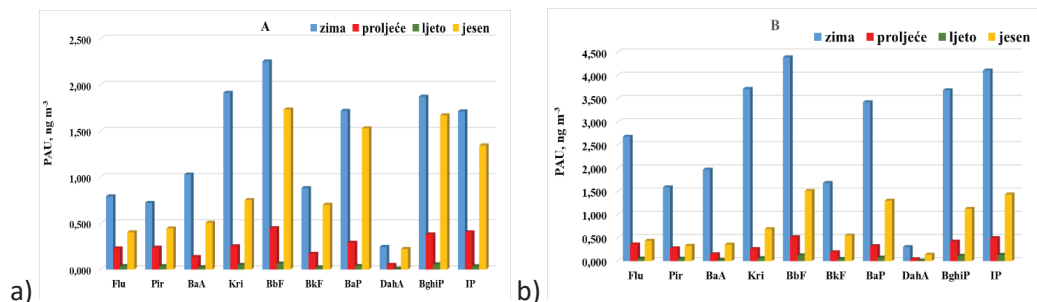
## REZULTATI I RASPRAVA

### Masene koncentracije PAU-a u PM<sub>1</sub> na lokacijama A i B



**Slika 2.** Srednje dnevne vrijednosti ukupnih masenih koncentracija PAU-a u PM<sub>1</sub> frakciji lebdećih čestica na lokaciji A (a) i na lokaciji B (b)

Srednje dnevne vrijednosti masenih koncentracija deset mjenjenih PAU na obje lokacije bile su u svim godišnjim dobima niže na lokaciji A u odnosu na lokaciju B, osim u jesen kada je na lokaciji B srednja vrijednost ukupnih PAU iznosila 0,788 ng m<sup>-3</sup>, a na lokaciji A 0,930 ng m<sup>-3</sup>. Najniže srednje vrijednosti PAU izmjerene su ljeti, 0,012 ng m<sup>-3</sup> na lokaciji A odnosno 0,026 ng m<sup>-3</sup> na lokaciji B. U zimi je na lokaciji B izmjerena najviša srednja dnevna vrijednost PAU (6,011 ng m<sup>-3</sup>), dok je istovremeno na lokaciji A ona iznosila 3,402 ng m<sup>-3</sup> (Slika 2).



**Slika 3.** Srednje vrijednosti masenih koncentracija pojedinih PAU-a u PM<sub>1</sub> frakciji lebdećih čestica na lokaciji A (a) i na lokaciji B (b)

U zimi su na lokaciji B izmjerene statistički značajno više koncentracije za sve PAU osim za DahA u odnosu na lokaciju A. Najviše masene koncentracije u zimi izmjerene su za BbF na obje lokacije (4,395 ng m<sup>-3</sup> na lokaciji B odnosno 2,254 ng m<sup>-3</sup> na lokaciji A). Ljeti su najviše izmjerene koncentracije na obje lokacije imali BbF i BghiP. U svim godišnjim dobima izmjerene su najniže masene koncentracije za DahA. Najniža izmjerena vrijednost DahA bila je u ljeti na lokaciji A (0,007 ng m<sup>-3</sup>). Masene koncentracije BaP na lokaciji A kretale su se od 0,037 ng m<sup>-3</sup> ljeti do 1,718 ng m<sup>-3</sup> zimi, dok su na lokaciji B bile u rasponu od 0,075 ng m<sup>-3</sup> do 3,425 ng m<sup>-3</sup> (Slika 3).



## Kancerogena aktivnost PAU na lokacijama A i B

**Tablica 1.** Masene koncentracije PAU izražene preko ekvivalenta BaP (BaP<sub>eq</sub>)

PAU	TEF <sup>a</sup>	BaP <sub>eq</sub> / ng m <sup>-3</sup>							
		A				B			
		zima	proljeće	ljetno	jesen	zima	proljeće	ljetno	jesen
<b>Flu</b>	<b>0,001</b>	0,001	0,0002	0,00004	0,0004	0,003	0,0004	0,00005	0,0004
<b>Pir</b>	<b>0,001</b>	0,001	0,0002	0,0004	0,0004	0,002	0,0003	0,00005	0,0003
<b>BaA</b>	<b>0,1</b>	0,103	0,013	0,002	0,051	0,197	0,015	0,002	0,036
<b>Kri</b>	<b>0,01</b>	0,019	0,003	0,0005	0,008	0,037	0,003	0,001	0,007
<b>BbF</b>	<b>0,1</b>	0,225	0,045	0,006	0,173	0,439	0,051	0,013	0,151
<b>BkF</b>	<b>0,1</b>	0,088	0,017	0,002	0,070	0,168	0,019	0,005	0,055
<b>BaP</b>	<b>1</b>	1,718	0,289	0,037	1,529	3,425	0,320	0,075	1,302
<b>DahA</b>	<b>1</b>	0,244	0,049	0,007	0,221	0,302	0,039	0,011	0,138
<b>BghiP</b>	<b>0,01</b>	0,019	0,004	0,001	0,017	0,037	0,004	0,001	0,011
<b>IP</b>	<b>0,1</b>	0,171	0,040	0,003	0,134	0,411	0,049	0,013	0,144
<b>Ukupno<sup>b</sup></b>		<b>2,590</b>	<b>0,460</b>	<b>0,059</b>	<b>2,204</b>	<b>5,021</b>	<b>0,501</b>	<b>0,120</b>	<b>1,845</b>

<sup>a</sup> Toksični ekvivalentni faktor (Nisbet and LaGoy, 1992)

<sup>b</sup> Ukupna kancerogena aktivnost PAU

Kancerogena aktivnost PAU određena je preko ekvivalenta BaP (BaP<sub>eq</sub>) prema formuli:

$$\Sigma BaP_{eq}(PAU) = \Sigma (TEF(PAU) \times \gamma(PAU)) \quad (1)$$

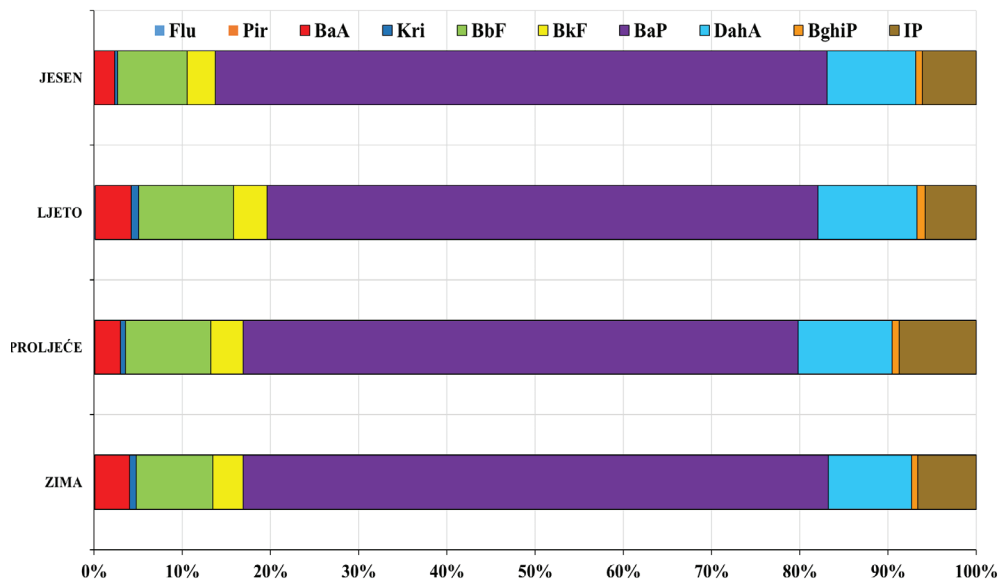
i prikazana je u Tablici 1. Kancerogene aktivnosti slijede isti trend kao i masene koncentracije PAU u padajućem rasponu: zima > jesen > proljeće > ljetno na obje lokacije. U zimi je na obje lokacije kancerogena aktivnost bila 40 puta viša u odnosu na ljetno. Na lokaciji B su kancerogene aktivnosti bile dva puta više u zimi i ljetu u odnosu na isti period na lokaciji A. Jedino je u jesen na lokaciji A izračunata kancerogena aktivnost bila viša u odnosu na lokaciju B.





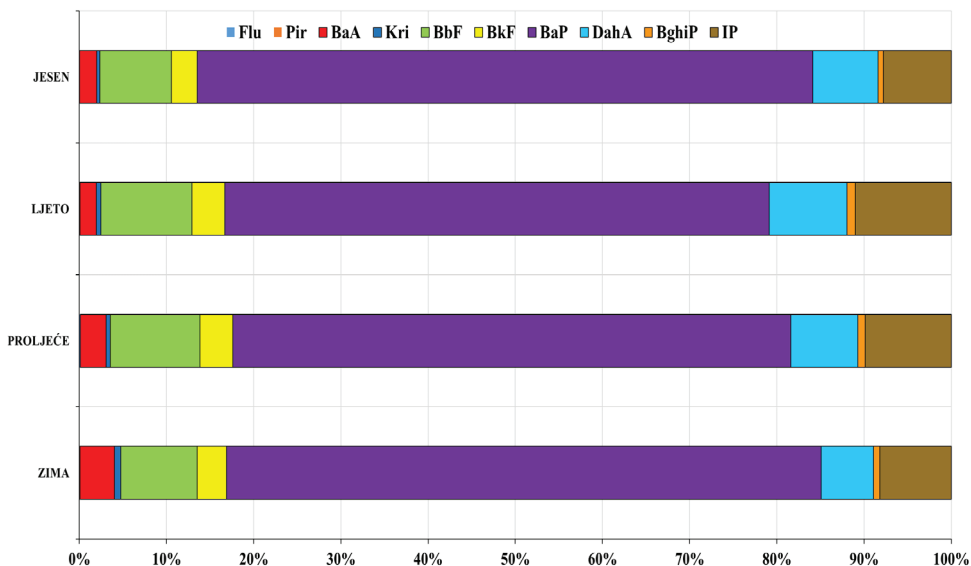
## Doprinos pojedinih PAU ukupnoj kancerogenoj aktivnosti na lokacijama A i B

A



Slika 4. Doprinos pojedinih PAU ukupnoj kancerogenoj aktivnosti na lokaciji A

B



Slika 5. Doprinos pojedinih PAU ukupnoj kancerogenoj aktivnosti na lokaciji B

Najmanji doprinos ukupnoj kancerogenoj aktivnosti na obje lokacije dolazio je od Flu i Pir, u rasponu od 0,02 do 0,07 %. Iza njih s doprinosima manjim od 1 % slijede Kri i



BghiP. Srednja vrijednost doprinosa BaA na lokaciji B je iznosila 2,66 %, a na lokaciji A 3,32 %, dok se doprinos BkF kretao od 2,99 % na lokaciji B do 3,81 % na lokaciji A. BaP, BbF, DahA i IP najviše doprinose ukupnoj kancerogenoj aktivnosti s preko 91 % na obje lokacije (Slika 4 i Slika 5). Slični doprinosi utvrđeni su na lokaciji A u istraživanju provedenom godinu dana ranije (Jakovljević i sur., 2020).

## ZAKLJUČCI

Koncentracije PAU pokazuju izrazitu sezonsku ovisnost sa značajno višim koncentracijama u zimi u odnosu na ljeto na obje lokacije. Prometnu lokaciju B karakterizirale su tijekom svih godišnjih doba, osim jeseni, više vrijednosti svih PAU u odnosu na pozadinsku postaju A. Također, za lokaciju B pronađene su više kancerogene aktivnosti u zimi, proljeće i ljeto u odnosu na lokaciju A. Uz BaP najveći doprinosi kancerogenoj aktivnosti dolazio je od BbF, DahA i IP s doprinosima 9,3 %, 8,9 % i 8,0 %. Zbroj doprinosa ostalih PAU bio je manji od 7,9 % na obje lokacije u svim godišnjim dobima.

## LITERATURA

- Abdel-Shafy HI, Mansour MSM. 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* 25: 107-123.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- Delgado-Saborit JM, Stark C, Harrison RM. 2011. Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards. *Environ. Int.* 37 (2): 383–392.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.10.011>
- Diggs DL, Huderson AC, Harris KL, Myers JN, Banks LD, Rekhadevi PV, Niaz MS, Ramesh A. 2011. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and digestive tract cancers - a perspective. *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev* 29 (4): 324-357.  
<https://dx.doi.org/10.1080%2F10590501.2011.629974>
- IARC (International Agency for Research on Cancer). 2010. Some non-heterocyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. *Monogr Eval Carcinog Risks Hum* 92: 765-771.
- Jakovljević I, Sever Štrukil Z, Godec R, Bešlić I, Davila S, Lovrić M, Pehnc G. 2020. Pollution Sources and Carcinogenic Risk of PAHs in PM<sub>1</sub> Particle Fraction in an Urban Area. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17 (24): 1-22.  
 doi: 10.3390/ijerph17249587
- Nisbet ICT, LaGoy PK. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 16: 290–300.  
[https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-x](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-x)
- Olsson AC, Fevotte J, Fletcher T, Cassidy A, Mannetje A, Zaridze D, Szeszenia-Dabrowska N, Rudnai P, Lissowska J, Fabianova E, Mates D, Bencko V, Foretova L, Janout V, Brennan P, Boffetta P. 2010. Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk: a multicenter study in Europe. *Occup Environ Med* 67 (2): 98-103.  
<https://doi.org/10.1136/oem.2009.046680>
- Squizzato S, Masiol M, Agostini C, Visin F, Formenton G, Harrison R, Rampazzo G. 2016. Factors, origin and sources affecting PM<sub>1</sub> concentrations and composition at an urban background site. *Atmos. Res.* 180: 262–273. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.06.002>



Poster presentation

Zdravka Sever Štrukil<sup>1</sup>, Ivana Jakovljević<sup>1</sup>, Ranka Godec<sup>1</sup>, Gordana Pehneć<sup>1</sup>

## CARCINOGENIC ACTIVITY OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN PM<sub>1</sub> PARTICLE FRACTION IN ZAGREB

### ABSTRACT

*Fine particles with an aerodynamic diameter of less than 1 μm (PM<sub>1</sub>) play an important role in affecting human health because they can remain suspended for longer periods of time in the atmosphere than coarse particles, can be transported over long distances and penetrate more effectively into the deep lung. In this study, the mass concentrations of ten PAHs in PM<sub>1</sub> particle fraction were determined, and their carcinogenic activity was calculated. Sampling of PM<sub>1</sub> particle fraction was carried out during 30 days in each season in 2019 at two locations in Zagreb. Location A is a city background station with a moderate traffic density, while location B is a city traffic location. PAHs concentrations show a pronounced seasonal dependence with significantly higher concentrations in winter compared to summer in both locations. Mass concentrations of benzo(a)pyrene (BaP) at both locations were in the following ascending range: summer < spring < autumn < winter with a mean of 0.893 ng m<sup>-3</sup> at location A and 1.281 ng m<sup>-3</sup> at location B. The highest carcinogenic activity was 5.021 ng m<sup>-3</sup> in winter at location B, and the lowest 0.059 ng m<sup>-3</sup> in summer at location A. The largest contribution to carcinogenic activity at both locations comes from BaP (66.3 % at location B and 65.2 % at location A).*

**Keywords:** benzo(a)piren, HPLC, PAHs, toxic equivalency factor

Corresponding author: zsever@imi.hr

<sup>1</sup> Institute for medical research and occupational health, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



Usmeno priopćenje

Zdenka Šušić<sup>1</sup>, Mirta Eberhard<sup>1</sup>, Hrvoje Mrkonjić<sup>1</sup>, Ivan Damjanović<sup>1</sup>

## DVADESET GODINA MJERENJA KONCENTRACIJE PELUDA AMBROZIJE (*Ambrosia artemisiifolia* L.) U OSJEČKO-BARANJSKOJ ŽUPANIJ

### SAŽETAK

Zbog većeg broja ljudi osjetljivih na pelud ambrozije (*Ambrosia artemisiifolia* L.) u Osječko-baranjskoj županiji, u Osijeku je 2001. godine uspostavljena prva mjerna postaja u Hrvatskoj za praćenje alergena peluda u zraku. Cilj rada je utvrditi oscilacije u koncentracijama peludnih zrnaca u zraku ambrozije na području Osječko-baranjske županije, u periodu od dvadeset godina. Mjerenje se obavlja Burkard-ovim volumetrijskim aparatom, a izražava se brojem peludnih zrnaca/ m<sup>3</sup> zraka. Rezultati mjerenja pokazuju da je tijekom dvadeset godina mjerenja, koncentracija peluda ambrozije u zraku varirala, a svoju maksimalnu vrijednost u Osijeku je dosegla 2010. godine (1610 pz/m<sup>3</sup> zraka), u Našicama 2009. (1883 pz/m<sup>3</sup>), u Đakovu 2016. (1295 pz/m<sup>3</sup>), a u Belom Manastiru 2011. (738 pz/m<sup>3</sup>). Maksimalne dnevne koncentracije su krajem kolovoza i početkom rujna. Najviše dnevne koncentracije peluda ambrozije zabilježene su tijekom prijedpodnevni sati. Pelud ambrozije prisutan je u zraku oko tri mjeseca, od 60 do 115 dana. Razvijena je suradnja s Udrugom za borbu protiv alergijskih bolesti Osijek, lokalnom samoupravom i tvrtkama koja provode košnju ambrozije. Uspostavljena je suradnja s međunarodnim laboratorijima, a postali smo dio mreže EAN (European Aeroallergen Network). Rezultati mjerenja se koriste za izradu biometeorološke prognoze, alergijskog semafora, peludnog kalendara i planiranje preventivnih akcija suzbijanja.

**Ključne riječi:** *alergija, ambrozija, monitoring, Osječko – baranjska županija, pelud*

### UVOD

Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije oko 300 milijuna ljudi diljem svijeta pati od astme, koja može biti izazvana raznim čimbenicima, a između ostaloga i alergenom peludi.

U Europi od peludnih alergija pati oko 40 % populacije (D'Amato i sur., 2007). Efekt staklenika i globalno zagrijavanje, za one koji pate od peludnih alergija, imaju dodatnu težinu. Naime, zbog globalnog zagrijavanja pomiču se godišnja doba pa toplo razdoblje počinje ranije i traje duže. Do sada je uočeno da jesen traje sve duže. Klimatske promjene bi mogle više nego udvostručiti broj ljudi alergičnih na pelud ambrozije tijekom narednih 35 godina (Lake i sur., 2017).

Prema predviđanjima navedenog izvora, osjetljivost će se povećati u zemljama gdje je alergija na ambroziju već problem (npr. Mađarska i zemlje na Balkanu), no najveće povećanje će biti u zemljama gdje alergija na pelud ambrozije do sada nije bila tako veliki javno-zdravstveni problem (Njemačka, Poljska, Francuska).

Alergija je prekomjerna reakcija obrambenog sustava organizma na inače neškodljive tvari. Tvari koje izazivaju alergiju zovemo alergenima, a u zraku je to najčešće cvjetni prah ili pelud. Pelud je jedan od najčešćih prirodnih uzročnika alergija. Peludna alergija se javlja sezonski. Uzrokuje ju pelud drveća, trava i korova.

Područje istočne Hrvatske, posebice okolica Osijeka, evidentirano je kao područje s najvećom koncentracijom ambrozije u ovom dijelu Europe. Za prevenciju alergijskih simptoma od posebnog značaja za liječnika i bolesnika je podatak o početku i kraju peludne sezone, koji se dobiva sustavnim mjerenjem koncentracija peludnih zrnaca u zraku.

Dopisni autor: [zz-ekologija-pelud@zzjz-osijek.hr](mailto:zz-ekologija-pelud@zzjz-osijek.hr)

<sup>1</sup> Nastavni Zavod za javno zdravlje Osječko baranjske županije, Drinska 8, 31000 Osijek



U Osijeku je 2001. godine uspostavljena prva mjerna postaja za praćenje alergenoga peluda u zraku. U Našicama mjerenje počinje 2008., a 2009. godine u Đakovu i Belom Manastiru (Slika 1). Ta mjerenja pružaju dragocjene podatke alergičarima i liječnicima o početku, maksimumu i kraju polinacije pojedinih alergenih biljaka na našem području. Pelud je definirana kao najsnažniji prirodni aeroalergen i najčešći uzročnik alergijskih bolesti dišnog sustava (Bartra i sur., 2009).



**Slika 1.** Prikaz mjernih postaja za uzorkovanje u Osječko - baranjskoj županiji

Peludna hunjavica javlja se sezonski. Uzrokuju ju alergeni peludi biljaka koje se oprašuju vjetrom, a podijeljeni su u tri botaničke skupine: drveće, trave i korovi. Ova klasifikacija je preuzeta od American Academy of Allergy, Asthma and Immunology (AAAAI).

Rizik od alergije uzrokovane peludom ovisi o vrsti peluda, broju peludnih zrnaca u zraku, dužini polinacijske sezone i meteorološkim uvjetima (temperatura, vjetar i relativna vlažnost). Ako se simptomi javljaju svake godine, od srpnja do listopada, vjerojatno je riječ o alergiji na pelud ambrozije.

Od korovnih biljaka visoko alergenu pelud ima ambrozija (*Ambrosia artemisiifolia*) i pelin (*Artemisia sp.*), umjerenu kiselice (*Rumex sp.*) i koprive (*Urticaceae*), te slabu loboda (*Chenopodium sp.*) i trputac (*Plantago sp.*).

Nastavni zavod za javno zdravstvo Osječko – baranjske županije tijekom cijele godine na mrežnoj stranici Nastavnog zavoda (<https://www.zzzjosijek.hr/>), u obliku alergijskog semafora, obavještava javnost o koncentraciji peludi alergenih biljaka u zraku prema Kriteriju za ocjenu razine peludi u zraku (Tablica 1).



**Tablica 1.** Kriterij za ocjenu razine peludi u zraku (Izvor: *Pollen rating scale (PRS) – Forsyth County Environmental Affairs Department*)

Razina peludi	Broj peludnih zrnaca /m <sup>3</sup> zraka			Pojava simptoma alergijske reakcije
	Drveće	Trave	Korovi	
NIJE PRISUTAN	0	0	0	Bez simptoma
NISKA	1 do 15	1 do 5	1 do 10	Samo kod osobito osjetljivih osoba
UMJERENA	16 do 90	6 do 20	11 do 50	Kod 50% alergičnih osoba
VISOKA	91 do 1500	21 do 200	51 do 500	Gotovo kod svih alergičnih osoba
VRLO VISOKA	> 1500	> 200	> 500	Kod svih alergičnih osoba

Alergijski semafor je način dnevnog izvještavanja o količini peludnih zrnaca u zraku određenog područja. Na temelju broja peludnih zrnaca u m<sup>3</sup> atmosferskog zraka, određuju se boje alergijskog semafora.

## MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje se vrši Burkard-ovim volumetrijskim sakupljačem spora i peluda s ugrađenom vakuum pumpom protoka 10 l/min. Uređaj je prilagođen za prikupljanje čestica iz zraka, poput spora ili peludnih zrnaca i postavljen je približno 15 m iznad tla, udaljen od visokih zgrada ili drugih prepreka.

Očitavanje se vrši brojanjem peludnih zrnaca pod mikroskopom, pri povećanju od 400 puta. Mikroskopska analiza preparata zasniva se na kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi (determinacija i brojnost peludnih zrnaca). U analizi se primjenjuje metoda longitudinalnih, horizontalnih linija. Pregleda se 3 horizontalne linije, međusobno razmknute oko 2 mm, u središnjem dijelu trake. Istraživana površina uzorka ne smije biti manja od 10-12 % čitavog uzorka.

Obradom dobivenih podataka utvrđuje se ukupna dnevna koncentracija i period u kojem je razdoblju dana koncentracija peludnih zrnaca bila najveća. Odabir vrsta je preporučen od strane IAA (*International Association for Aerobiology*) i EAN (*European Aeroallergen Network*). Vrste posjeduju alergenu pelud i pripadaju biljkama umjerenog klimatskog područja.

Aeropalinološko istraživanje za kontinentalni dio zemlje (specifična vegetacija biogeografskog i bioklimatskog istraživanog područja) provodi se tijekom cijele kalendarske godine. Obuhvaća početak polinacije lijeske i johe, te kraj polinacije trava i ambrozije.

Uzorkovanje na dnevnoj bazi obuhvaća razdoblje od 00:00 do 24:00 sata.

## REZULTATI

Rezultati mjerenja pokazuju da je tijekom dvadeset godina, koncentracija peluda ambrozije u zraku varirala, a svoju maksimalnu vrijednost u Osijeku je dosegla 2010. godine (1610 pz/m<sup>3</sup> zraka), u Našicama 2009. godine (1883 pz/m<sup>3</sup>, U Đakovu je maksimalna koncentracija ambrozije izmjerena 2016. godine i iznosila je 1295 pz/m<sup>3</sup>, a u Belom Manastiru je najviše peluda ambrozije bilo 2011. godine (738 pz/m<sup>3</sup>).

Maksimalne dnevne koncentracije su od 33. do 35. tjedna (kraj kolovoza i početak rujna). Najviše dnevne koncentracije peluda ambrozije su zabilježene tijekom prijepodnevnih sati.



Mjerenja pokazuju da je pelud ambrozije prisutan u zraku oko tri mjeseca, od 60 do 115 dana (Tablica 2).

**Tablica 2.** Rezultati mjerenja koncentracije peluda na mjernim postajama u Osječko - baranjskoj županiji

Lokacija	Godina	Ukupno (pz/m <sup>3</sup> )	Maksimalna koncentracija ambrozije (pz/m <sup>3</sup> )	datum
OSIJEK	2001	3891	329	01.09.
	2002	3038	227	31.08.
	2003	3729	250	29.08.
	2004	2053	189	26.08.
	2005	4367	364	30.08.
	2006	7423	987	03.09.
	2007	5776	414	23.08.
	2008	5550	345	03.09.
	2009	6079	669	29.08.
	2010	10385	1610	27.08.
	2011	12403	1132	05.09.
	2012	6967	632	31.08.
	2013	6589	802	03.09.
	2014	6752	658	26.08.
	2015	6848	923	31.08.
	2016	7392	1024	31.08.
	2017	14116	1077	01.09.
	2018	10045	717	22.08.
	2019	10153	520	21.08.
	2020	7466	622	25.08.
	do 27.08.2021.	2021	1482	232
NAŠICE	2008	4630	362	05.09.
	2009	14244	1883	29.08.
	2010	15629	1679	01.09.
	2011	17492	986	30.08.
	2012	11448	944	05.09.
	2013	2715	240	16.09.
	2014	2977	227	29.08.
	2015	770	83	23.08.
	2016	390	47	30.08.
	2017	10224	977	01.09.
	2018	9134	841	25.08.
2019	0	0	0	





Lokacija	Godina	Ukupno (pz/m <sup>3</sup> )	Maksimalna koncentracija ambrozije (pz/m <sup>3</sup> )	datum
ĐAKOVO	2009	13097	1012	29.08.
	2010	12253	1232	27.08.
	2011	10168	894	31.08.
	2012	6320	502	09.09.
	2013	2299	303	03.09.
	2014	0	0	0
	2015	0	0	0
	2016	10531	1295	31.08.
	2017	8811	880	28.08.
	2018	1837	214	25.08.
	2019	0	0	0
BELI MANASTIR	2009	7048	585	27.08.
	2010	2309	551	09.09.
	2011	11053	738	27.08.
	2012	4158	357	31.08.
	2013	2473	290	05.09.
	2014	2761	152	26.08.
	2015	2232	277	03.09.
	2016	1461	113	30.08.
	2017	3006	163	31.08.
	2018	4457	609	26.08.
	2019	0	0	0

## RASPRAVA

Najviše dnevne koncentracije peluda ambrozije su zabilježene tijekom prijepodnevnih sati. Mjerenja pokazuju da je pelud ambrozije prisutna u zraku oko tri mjeseca, od 60 do 115 dana.

Na koncentraciju peluda utječu meteorološke prilike, ruža vjetrova i mjere koje se provode u cilju smanjenja površina zakorovljenih ambrozijom.

Iako je tijekom dvadesetogodišnjeg monitoringa utvrđen trend povećavanja koncentracije peludnih zrnaca ambrozije u atmosferi, zbog nedostatka financiranja, mjerenja su 2019. godine prekinuta u Našicama, Đakovu i Belom Manastiru.

## ZAKLJUČCI

Od samog početka praćenja peluda u zraku, razvijena je vrlo dobra suradnja s Udrugom za borbu protiv alergijskih bolesti Osijek, lokalnom samoupravom i tvrtkama koja provode košnju ambrozije.



Obavljena je edukacija inkasatora i komunalnih redara o prepoznavanju biljke, tiskani su leci s fotografijom ambrozije, kliničkim znacima alergije i uputama za pravilno suzbijanje korova, postavljeni su jumbo plakati na tri lokacije u gradu Osijeku, uspostavljen je ambrozijski telefon, održano je niz sastanaka s tvrtkama koje su zadužene za održavanje cesta, nasipa HŽ, u cilju da se košnje nasipa usklade s vremenom cvjetanja ambrozije. Rezultati mjerenja se koriste za izradu biometeorološke prognoze, alergijskog semafora, peludnog kalendara i planiranje preventivnih akcija suzbijanja.

Klimatske promjene (povišena konc.CO<sub>2</sub> i temperature) bi mogle više nego udvostručiti broj ljudi alergičnih na pelud ambrozije tijekom narednih 35 godina. Zbog toga bi trebalo kontinuirani aerobiološki monitoring uvesti u zakonsku regulativu i osigurati financiranje istog. Naša je zajednička društvena odgovornost vlastitim doprinosom utjecati na suzbijanje i kontrolu ambrozije i drugih alergenih biljaka.

S obzirom na visoke koncentracije peluda ambrozije u Osječko – baranjskoj županiji potrebno je nastaviti aktivnosti mehaničkog uklanjanja ambrozije i drugih korova, te raditi na širenju svijesti o potrebi uklanjanja ambrozije oko okućnica građana. U svrhu učinkovitijeg rješavanja problema potrebno je aktivnije uključiti i inspeksijske organe.

## ZAHVALE

Zahvaljujemo se Osječko – baranjskoj županiji i Gradu Osijeku što su prvi prepoznali problem ambrozije i pružili financijsku potporu mjerenju koncentracija peluda ambrozije i drugih alergenih biljaka na području Osječko – baranjske županije.

## LITERATURA

- AAAAI - American Academy of Allergy, Asthma and Immunology. <https://www.aaaai.org/>
- Bartra J, Sastre J, del Cuvillo A, Montoro J, Jauregui I, Davila I, Ferrer M, Mullol J, Valero A. 2009. From pollinosis to digestive allergy. *Journal of investigational allergology & clinical immunology* 2009; Vol. 19, Suppl. 1: 3-10. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19476048/>
- D'Amato G, Cecchi L, Bonini S, Nunes C, Annesi-Maesano I, Behrendt H, Liccardi G, Popov T, Van Cauwenberge P 2007. Allergenic pollen and pollen allergy in Europe. *Allergy* 2007; 62: 976–990. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1398-9995.2007.01393.x>
- Lake I R, Jones N R, Agnew M, Goodess C M, Giorgi F, Hamaoui-Laguel L, Semenov M A, Solomon F, Storkey J, Vautard R, Epstein M M. 2017. Climate Change and Future Pollen Allergy in Europe. *Environ Health Perspect.* 2017 Mar; 125(3): 385–391. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5332176/>



Oral presentation

Zdenka Šušić<sup>1</sup>, Mirta Eberhard<sup>1</sup>, Hrvoje Mrkonjić<sup>1</sup>, Ivan Damjanović<sup>1</sup>

## TWENTY YEARS OF RAGWEED (*Ambrosia artemisiifolia* L.) POLLEN CONCENTRATION MEASUREMENTS IN OSIJEK– BARANJA COUNTY

### ABSTRACT

*Due to the growing number of people sensitive to ragweed (*Ambrosia artemisiifolia* L.) pollen in the Osijek-Baranja County, the first measuring station for monitoring allergen pollen in the air was established in Osijek in 2001. The aim of the paper was to determine the oscillations in the concentrations of ragweed pollen grains in the air of the Osijek-Baranja County, during the period of twenty years. The measurements were performed with a Burkard volumetric spore trap and expressed by the number of pollen grains/m<sup>3</sup> of air. The results showed that during the twenty years of measurement, the concentration of ragweed pollen in the air varied, with maximum values in Osijek in 2010 (1610 pg/m<sup>3</sup> of air), in Našice in 2009 (1883 pg/m<sup>3</sup>), in Đakovo in 2016 (1295 pg/m<sup>3</sup>), and in Beli Manastir in 2011 (738 pg/m<sup>3</sup>). Maximum daily concentrations were found in the end of August and beginning of September. The highest daily concentrations of ragweed pollen were during the morning and late morning hours. Ragweed pollen is present in the air for about three months, from 60 to 115 days. Cooperation was developed with the Association for Allergic Diseases Osijek, local authorities and companies that mow ragweed. We established cooperation with laboratories abroad and became part of the European Aeroallergen Network (EAN). The measurement results are used to create a biometeorological forecasts, allergy alerts, pollen calendars and to plan preventive control actions.*

**Keywords:** *monitoring, Osijek, pollen, Ragweed*

Corresponding author: [zz-ekologija-pelud@zzjosijek.hr](mailto:zz-ekologija-pelud@zzjosijek.hr)

<sup>1</sup>Teaching Institute of Public Health for the Osijek-Baranja County, Drinska 8, 31000 Osijek



**ZAŠTITA ZRAKA U SUSTAVU  
PROSTORNOG UREĐENJA,  
GRADITELJSTVA I ZAŠTITE OKOLIŠA**





Usmeno priopćenje

Iva Šimić<sup>1</sup>, Gordana Mendaš<sup>1</sup>,  
Ranka Godec<sup>1</sup>, Martina Šilović Hujic<sup>1</sup>, Gordana Pehneć<sup>1</sup>

# ORGANSKE ONEČIŠĆUJUĆE TVARI U UKUPNOJ TALOŽNOJ TVARI NA PODRUČJU ZAGREBA I OKOLICE JUŽNO OD RIJEKE SAVE

## SAŽETAK

Podaci o atmosferskom taloženju neophodni su za procjenu utjecaja različitih organskih onečišćujućih tvari na okoliš i ljudsko zdravlje, kao i za određivanje mogućih izvora. Cilj istraživanja bio je procijeniti koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU), polikloriranih bifenila (PCB) te organoklorovih pesticida (OCP) prisutnih u ukupnoj taložnoj tvari (UTT) u hladnijem razdoblju godine. Mjesečni uzorci UTT-a sakupljeni su metodom otvorenog sakupljača (staklena boca i lijevak promjera 15 cm) u razdoblju od listopada 2020. do ožujka 2021. godine na mjernim mjestima koje se međusobno razlikuju s obzirom na različitu zastupljenost izvora onečišćenja na području Zagreba i okolice južno od rijeke Save. Analiza 12 PAU je provedena metodom plinske kromatografije vezane na spektrometar masa s trostrukim kvadrupolom (GC-MS/MS), a analiza 17 PCB-a i 7 OCP-a metodom plinske kromatografije vezane na detektor sa zahvatom elektrona (GC- $\mu$ ECD). U uzorcima UTT-a određen je i organski ugljik topiv u vodi (WSOC) na analizatoru ugljika s plameno ionizacijskim detektorom metodom termičko-optičke transmisije uz korištenje EUSAAR-2 temperaturnog programa. Rezultati ukazuju na prisutnost štetnih organskih tvari u atmosferskom taloženju kao i na nužnost detaljnije analize kako bi se procijenio mogući utjecaj različitih izvora na atmosfersko taloženje PAU-a, PCB-a i OCP-a.

**Ključne riječi:** OCP, PAU, PCB, ukupna taložna tvar, WSOC

## UVOD

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) i mnogi halogeni spojevi, kao što su poliklorirani bifenili (PCB) i organoklorovi pesticidi (OCP), sveprisutni su organski zagađivači u globalnom okolišu koji su poznati po svojim toksičnim svojstvima, a neki od njih klasificirani su kao kancerogeni, mutageni i teratogeni spojevi. PAU u zrak dospijevaju prirodnim putem (npr. vulkanske erupcije, šumski požari), izgaranjem ugljena te automobilskim ispušnim plinovima, a pojavljuju se vezani na lebdeće čestice u zraku. PCB-i su desetljećima naširoko korišteni kao dielektrične tekućine u transformatorima i kondenzatorima, plastifikatori i ljepila od 1930-ih do 1970-ih, dok su se OCP koristili u poljoprivredi zbog svojih izrazitih insekticidnih svojstava (Nežikova i sur., 2019).

Navedene organske onečišćujuće tvari mogu se naći u svim sastavnicama okoliša, a njihova fizikalna i kemijska svojstva omogućuju im transport iz jedne sastavnice okoliša u drugu. Iz atmosfere se uklanjaju procesima suhog i mokrog taloženja. Suho taloženje potaknuto je silom gravitacije i difuzijom, dok je mokro taloženje kontrolirano brzinom i intenzitetom oborina. Atmosfersko taloženje predstavlja važan mehanizam uklanjanja organskih onečišćujućih tvari iz atmosfere u vodene i kopnene sustave, te je stoga od velike važnosti za okoliš. Podaci o atmosferskim taloženjima nužni su za procjenu utjecaja različitih organskih onečišćujućih tvari na okoliš i zdravlje ljudi, a kemijska karakterizacija ukupnog atmosferskog taloženja predstavlja relevantan podatak o prostornoj i vremenskoj varijabilnosti atmosferskih onečišćivala (Amodio i sur., 2014).

Dopisni autor: [isimic@imi.hr](mailto:isimic@imi.hr)

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



## MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje ukupne taložne tvari (UTT) provedeno je na 4 lokacije na području grada Zagreba i okolice južno od rijeke Save koje se međusobno razlikuju s obzirom na različitu zastupljenost izvora onečišćenja, a klasificirane su kao:

Mjerno mjesto A - ruralna pozadinska postaja,

Mjerno mjesto B - prigradska pozadinska postaja opterećena onečišćenjima iz kućnih ložišta na drva te iz poljoprivredne djelatnosti,

Mjerno mjesto C - gradska prometna postaja s intenzivnim prometom,

Mjerno mjesto D - prigradska pozadinska postaja u neposrednoj blizini odlagališta otpada.

Sakupljeni su mjesečni uzorci metodom otvorenog sakupljača (staklena boca i lijevak promjera 15 cm) u razdoblju od listopada 2020. do ožujka 2021. godine.

Postupak ekstrakcije PAU-a i PCB-a iz uzoraka UTT-a i njihova analiza opisani su detaljnije u prethodnom radu (Šimić i sur., 2020). Isti postupak primijenjen je za određivanje OCP-a u uzorcima atmosferskog taloženja. Metodom plinske kromatografije vezane na spektrometar masa s trostrukim kvadrupolom (GC-MS/MS) analizirano je 12 PAU (fluoranten (FLU), piren (PYR), benzo(a)antracen (BaA), krizen (CHRY), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(j)fluoranten (BjF), benzo(e)piren (BeP), benzo(a)piren (BaP), indeno(1,2,3-cd)piren (IP), dibenzo(a, h)antracen (DahA) i benzo(ghi)perilen (BghiP), dok je metodom plinske kromatografije vezane na detektor sa zahvatom elektrona (GC- $\mu$ ECD) određeno 17 PCB-a (PCB-28, PCB-52, PCB-74, PCB-60, PCB-101, PCB-123, PCB-118, PCB-114, PCB-153, PCB-105, PCB-138, PCB-167, PCB-156, PCB-157, PCB-180, PCB-170 i PCB-189) i 7 OCP-a ( $\alpha$ -heksaklorcikloheksan ( $\alpha$ -HCH),  $\beta$ -heksaklorcikloheksan ( $\beta$ -HCH),  $\gamma$ -heksaklorcikloheksan ( $\gamma$ -HCH), heksaklorbenzen (HCB), 1,1,1-triklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (*p,p'*-DDT), 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (*p,p'*-DDD) i 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)eten (*p,p'*-DDE)). U uzorcima UTT-a određen je i organski ugljik topiv u vodi (WSOC) na analizatoru ugljika s plameno ionizacijskim detektorom metodom termičko-optičke transmisije uz korištenje EUSAAR-2 temperaturnog programa.

## REZULTATI I RASPRAVA

U Tablici 1 prikazane su razine atmosferskoga taloženja ukupnih PAU ( $\Sigma_{12}$ PAU), PCB-a ( $\Sigma_{17}$ PCB), i OCP-a ( $\Sigma_7$ OCP) te WSOC-a u uzorcima UTT-a sakupljenima na 4 mjerna mjesta na području grada Zagreba i okolice južno od rijeke Save. Najveće atmosfersko taloženje ukupnih PAU ( $\Sigma_{12}$ PAU) određeno je u prosincu na mjernim mjestima B i D te na mjernim mjestima A i C u studenom. Najmanje atmosfersko taloženje  $\Sigma_{12}$ PAU zabilježeno je u listopadu na mjernim mjestima A, B i D, dok je na mjernom mjestu C zabilježeno u ožujku. Za promatrano razdoblje mjerenja u uzorcima UTT-a razine prosječnog atmosferskog taloženja  $\Sigma_{17}$ PCB kretale su se od 24 ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> do 40 ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, a prosječnog atmosferskog taloženja  $\Sigma_7$ OCP od 15 ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> do 23 ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Razine prosječnog atmosferskog taloženja WSOC-a u promatranom razdoblju kretale su se od 41 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (mjerno mjesto B) do 299 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (mjerno mjesto D).





**Tablica 1.** Minimalna (min), prosječna (mean) i maksimalna (max) vrijednost razina atmosferskog taloženja  $\Sigma_{12}PAU$ ,  $\Sigma_{17}PCB$ ,  $\Sigma_7OCP$  i WSOC-a na mjernim mjestima A, B, C i D u razdoblju mjerenja od listopada 2020. godine do ožujka 2021. godine

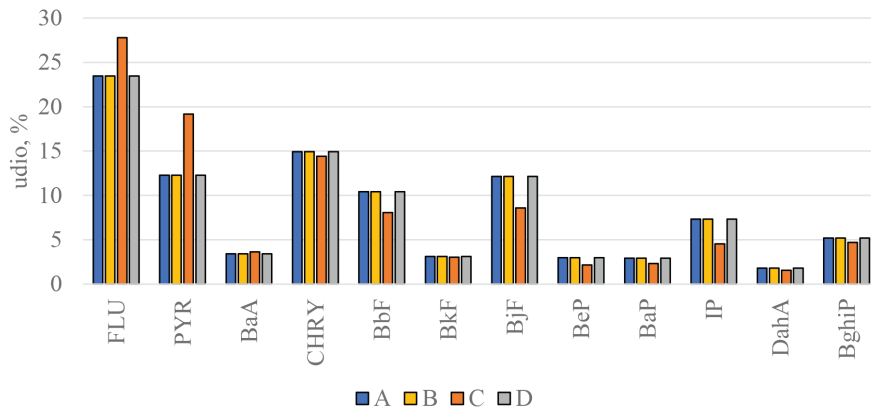
Mjerno mjesto	$\Sigma_{12}PAU$ ( $ng\ m^{-2}\ d^{-1}$ )			$\Sigma_{17}PCB$ ( $ng\ m^{-2}\ d^{-1}$ )			$\Sigma_7OCP$ ( $ng\ m^{-2}\ d^{-1}$ )			WSOC ( $mg\ m^{-2}\ d^{-1}$ )		
	min	mean	max	min	mean	max	min	mean	max	min	mean	max
A	108	655	1147	7	24	58	9	15	30	102	193	255
B	449	924	1785	7	40	106	13	23	50	41	136	200
C	409	809	1140	14	37	69	11	23	50	54	88	155
D	414	881	1505	18	33	53	10	17	32	66	122	299

Na Slikama 1, 2 i 3 prikazani su doprinosi pojedinih PAU ukupnoj masi  $\Sigma_{12}PAU$ , pojedinih PCB ukupnoj masi  $\Sigma_{17}PCB$  te pojedinih OCP ukupnoj masi  $\Sigma_7OCP$  na mjernim mjestima A, B, C i D, za razdoblje mjerenja od listopada 2020. godine do ožujka 2021. godine.

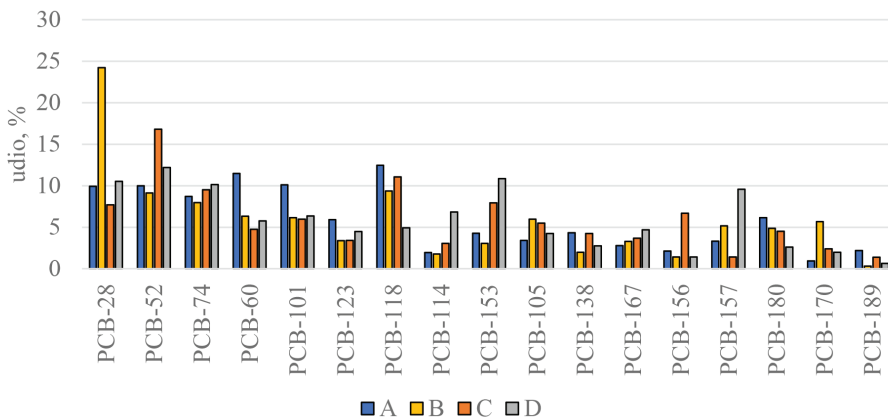
Najveće prosječne doprinose masa ukupnoj masi  $\Sigma_{12}PAU$  na sva 4 mjerna mjesta imali su FLU (25 %), CHRY (15 %), PYR (14 %), B<sub>j</sub>F (11 %) i B<sub>b</sub>F (10 %). Na sve 4 lokacije, prosječni udio B<sub>ghi</sub>P, DahA i B<sub>k</sub>F u ukupnoj masi  $\Sigma_{12}PAU$  bio je približno jednak. Za preostale PAU nije uočena razlika u njihovim prosječnim doprinosima ukupnoj masi  $\Sigma_{12}PAU$ , osim na mjernom mjestu C gdje je povećan udio FLU, PYR i BaA, a smanjen udio Chry, B<sub>b</sub>F, B<sub>j</sub>F, BaP, BeP i IP u odnosu na druga mjerna mjesta.

U uzorcima UTT-a na mjernim mjestima C i D određen je najveći prosječni udio PCB-52 u masi  $\Sigma_{17}PCB$  za promatrani period mjerenja, dok su najveći doprinosi masi  $\Sigma_{17}PCB$  na mjernim mjestima A i B dobiveni za PCB-118 i PCB-28. Dobiveni rezultati su u skladu s drugim studijama u Europi koji izvješćuju da su razine taloženja PCB-a manjih molekularnih masa dominantniji, a prostorne varijacije pojedinih PCB-a u uzorcima UTT-a nakon taloženja se očekuju kao posljedica prostorne varijabilnosti oborina i temperature (Nežikova i sur., 2019). Za detaljniju prostornu raspodjelu pojedinih PCB-a potrebna je dodatna analiza i korelacija s meteorološkim parametrima.

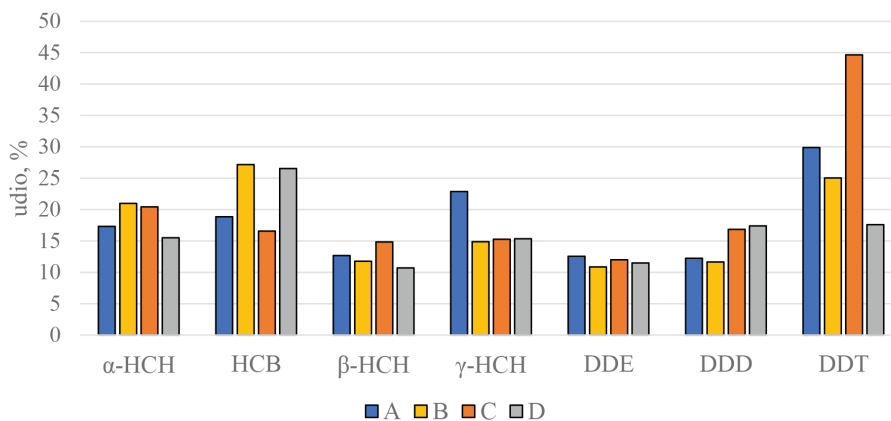
Na mjernim mjestima B i D uočen je najveći prosječni doprinosi HCB-a masi  $\Sigma_7OCP$  (27 %) što je opravdano s obzirom na poljoprivrednu aktivnost na tim područjima, dok je najmanji prosječni doprinos HCB-a masi  $\Sigma_7OCP$  (17 %) određen na mjernom mjestu C, gradskoj prometnoj postaji s intenzivnim prometom. U 7 uzoraka UTT-a detektiran je DDT, a njegov najveći doprinos masi  $\Sigma_7OCP$  određen je na mjernom mjestu A (30 %) i C (45 %).



**Slika 1.** Doprinosi pojedinih PAU ukupnoj masi  $\Sigma_{12}$ PAU na mjernim mjestima A, B, C i D u razdoblju mjerenja od listopada 2020. godine do ožujka 2021. godine



**Slika 2.** Doprinosi pojedinih PCB ukupnoj masi  $\Sigma_{17}$ PCB na mjernim mjestima A, B, C i D u razdoblju mjerenja od listopada 2020. godine do ožujka 2021. godine



**Slika 3.** Doprinosi pojedinih OCP ukupnoj masi  $\Sigma_{7}$ OCP na mjernim mjestima A, B, C i D u razdoblju mjerenja od listopada 2020. godine do ožujka 2021. godine



U Tablici 2 prikazani su prosječni omjeri razina atmosferskog taloženja DDE/DDT i  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH koji se često koriste kao pokazatelji nedavnih unosa DDT-a i lindana ( $\gamma$ -HCH) u okoliš ukoliko su vrijednosti omjera blizu 1 ili manje. Na sva 4 mjerna mjesta određen je omjer  $DDE/DDT \leq 1$ , a na mjernom mjestu A omjer  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH = 1, što upućuje na moguću ilegalnu upotrebu i/ili prijenos DDT-a i lindana na velike udaljenosti iz krajeva gdje je još uvijek u upotrebi.

**Tablica 2.** Prosječne vrijednosti omjera fluksa atmosferskog taloženja DDE/DDT i  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH na mjernim mjestima A, B, C i D u razdoblju mjerenja od listopada 2020. godine do ožujka 2021. godine

Mjerno mjesto	DDE/DDT	$\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH
A	0,2	1,0
B	0,3	1,5
C	0,2	1,8
D	1,0	1,2

## ZAKLJUČCI

S obzirom da rezultati ovog rada predstavljaju prva mjerenja organskih onečišćujućih tvari poput PAU, PCB-a i OCP-a u ukupnoj taložnoj tvari na području grada Zagreba i šire okolice, mjerenja je potrebno nastaviti s ciljem dobivanja većeg seta podataka potrebnih za procjenu mogućih štetnih učinaka mjerenih onečišćujućih tvari na okoliš i zdravlje ljudi te određivanje njihovih potencijalnih izvora.

## LITERATURA

- Amodio M, Catino S, Dambrosio PR, de Gennaro G, Di Gilio A, Giungato P, Laiola E, Marzocca A, Mazzone A, Sardaro A, Tutino M, 2014. Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Advances in Meteorology* 2014: e161730. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/161730>.
- Nežiková B, Degrendele C, Čupr P, Hohenblum P, Moche W, Prokeš R, Vaňková L, Kukučka P, Martiník J, Audy O, Příbylová P, Holoubek I, Weiss P, Klánová J, Lammel G. 2019. Bulk atmospheric deposition of persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in Central Europe. *Environmental Science and Pollution Research* 26: 23429–23441. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05464-9>.
- Šimić I, Mendaš G, Pehnc G. 2020. An optimized sample preparation and analysis method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in the atmospheric bulk deposition samples. *Journal of Chromatography A* 1633: 461599. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461599>.



Oral presentation

Iva Šimić<sup>1</sup>, Gordana Mendaš<sup>1</sup>,  
Ranka Godec<sup>1</sup>, Martina Šilović Hujic<sup>1</sup>, Gordana Pehnac<sup>1</sup>

## ORGANIC POLLUTANTS IN THE TOTAL DEPOSITED MATTER OF THE AREA OF ZAGREB AND SOUTH OF THE SAVA RIVER

### ABSTRACT

*Atmospheric deposition data are necessary to assess the impact of various organic pollutants on the environment and human health, as well as to determine possible sources. The aim of the study was to estimate the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) present in the total deposited matter (TDM) in the colder period of the year. Monthly deposited samples were collected by the open bulk method (glass bottle and funnel with a diameter of 15 cm) in the period from October 2020 to March 2021 at the measuring stations that differ from each other due to the varying presence of pollution sources at the Zagreb area and its surroundings south of the Sava river. Analysis of 12 PAHs was performed by gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS), and analysis of 17 PCBs and 7 OCPs by gas chromatography with electron capture detector (GC- $\mu$ ECD). Water-soluble organic carbon (WSOC) was also determined in TDM samples on a carbon analyser with a flame ionization detector by thermal-optical transmission using the EUSAAR-2 temperature program. The results indicated the presence of harmful organic substances in the atmospheric deposition and indicate the need for a more detailed analysis to assess the possible impact of different sources on the atmospheric deposition of PAHs, PCBs and OCPs.*

**Keywords:** OCP, PAH, PCB, total deposited matter WSOC

Corresponding author: [isimic@imi.hr](mailto:isimic@imi.hr)

<sup>1</sup> Institute for medical research and occupational health, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb



Silva Žužul<sup>1</sup>, Valentina Gluščić<sup>1</sup>, Iva Šimić<sup>1</sup>,  
Abra Penezić<sup>2</sup>, Andrea Milinković<sup>2</sup>, Sanja Frka<sup>2</sup>

## TEŠKI METALI U TALOŽNOJ TVARI U OKOLICI ŠIBENIKA

### SAŽETAK

Gravitacijskim taloženjem i taloženjem putem oborina, tvari prirodnog i antropogenog podrijetla dospijevaju na morske površine i tako predstavljaju jedan od značajnih putova unosa atmosferskih anorganskih i organskih spojeva u morski ekosustav. U sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost „Biokemijski odgovori površinskog sloja oligotrofnog područja Jadranskog mora na atmosfersko taloženje“ (BiREADI IP-2018-01-3105) analizirana je ukupna taložna tvar na području srednjeg Jadrana tijekom šest mjeseci, u razdoblju od siječnja do srpnja 2019. godine. Uzorci su sakupljeni na istraživačkoj postaji Zavoda za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković u okolici Šibenika. Analizirana su 23 metala metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Razina ukupne taložne tvari u promatranom razdoblju bila je niska i iznosila je od 22 do 185 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Razine štetnih metala: nikla, kadmija, arsena, talija i olova u ukupnoj taložnoj tvari, kao pokazatelji kvalitete vanjskog zraka, također su bile niske. Rezultati su pokazali da donos saharke prašine zračnim strujanjima iz Afrike značajno doprinosi povećanom taloženju Fe, Al, Ce, Co, Cs, La i Sr. Najviše vrijednosti kalija i rubidija izmjerene su u uzorku sakupljenom nakon požara zabilježenog u blizini mjesta uzorkovanja. Značajna korelacija između Cd, Ni, Pb i Zn upućuje na promet kao jedan od antropogenih izvora onečišćenja zraka koji dospijeva i u atmosfersko taloženje.

**Ključne riječi:** *atmosfersko taloženje, kvaliteta vanjskog zraka, metali*

### UVOD

Atmosfersko taloženje čine složeni procesi kojima nehomogene smjese krutih i tekućih tvari dolaze iz atmosfere na površinu Zemlje. Ukupno atmosfersko taloženje ne može se odrediti jednom jednostavnom metodom jer prijenos i taloženje čestica ovise o brojnim čimbenicima kao što su vrsta podloge, meteorološki uvjeti, topografija područja, veličina i oblik prisutnih čestica i drugo (Amodio i sur., 2014; Liu i sur., 2016; Mariraj Mohan, 2016). Taložne tvari utječu na kvalitetu vanjskog zraka te ovisno o svom sastavu mogu posredno djelovati na onečišćenje voda, tla i vegetacije kao i utjecati na oštećenja građevina i narušavati kvalitetu života (Guerzoni i sur., 2005; Maro i sur., 2014). Zračna strujanja smatraju se jednim od dominantnih putova unosa prirodnog materijala kao i spojeva antropogenog podrijetla s kontinenta na obalu i otvoreno more. To je osobito značajno za slabo produktivna, oligotrofna morska područja gdje atmosfersko taloženje može značajno utjecati na kvalitetu i kvantitetu organske tvari koju proizvodi fitoplankton, a time i na razmjenu CO<sub>2</sub> te biogeokemijsko kruženje ugljika (Chen i sur., 2007).

U sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost „Biokemijski odgovori površinskog sloja oligotrofnog područja Jadranskog mora na atmosfersko taloženje“ (BiREADI IP-2018-01-3105) analizirana je taložna tvar i njezin sastav na području srednjeg Jadrana kako bi se procijenio doprinos taloženja makro i mikro nutrijenata, kao i anorganskih i organskih zagađivala iz zraka te istražilo složeno djelovanje atmosferskog taloženja na biokemijski odgovor morskih površinskih sustava.

U ovom radu prikazani su rezultati analize ukupne taložne tvari (UTT) i njenog elementnog sastava u ispitivanom razdoblju. Dobiveni podaci uspoređeni su u odnosu

Dopisni autor: [szuzul@imi.h](mailto:szuzul@imi.h)

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb

<sup>2</sup> Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb



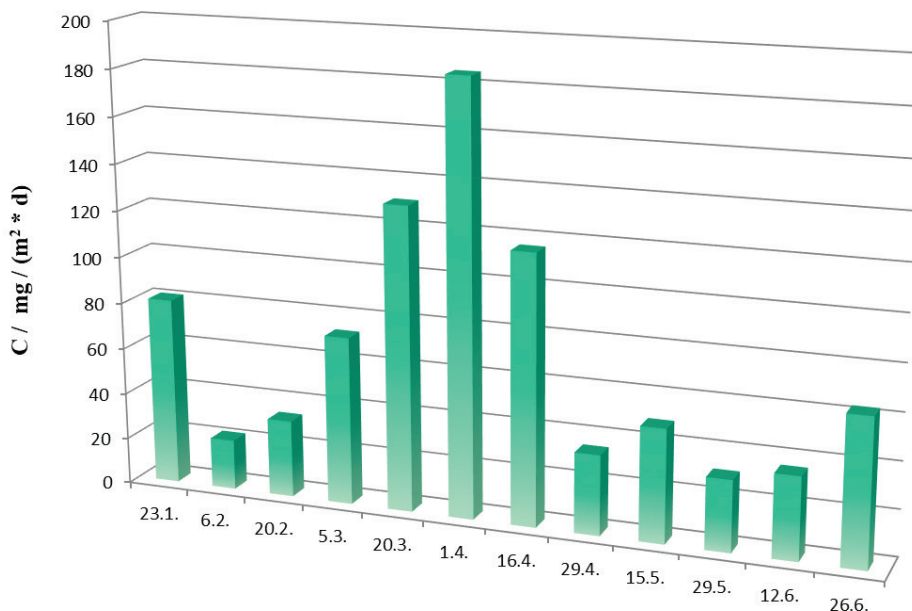
na specifične prirodne i antropogene događaje koji mogu utjecati na sastav atmosferskog taloženja.

## MATERIJALI I METODE

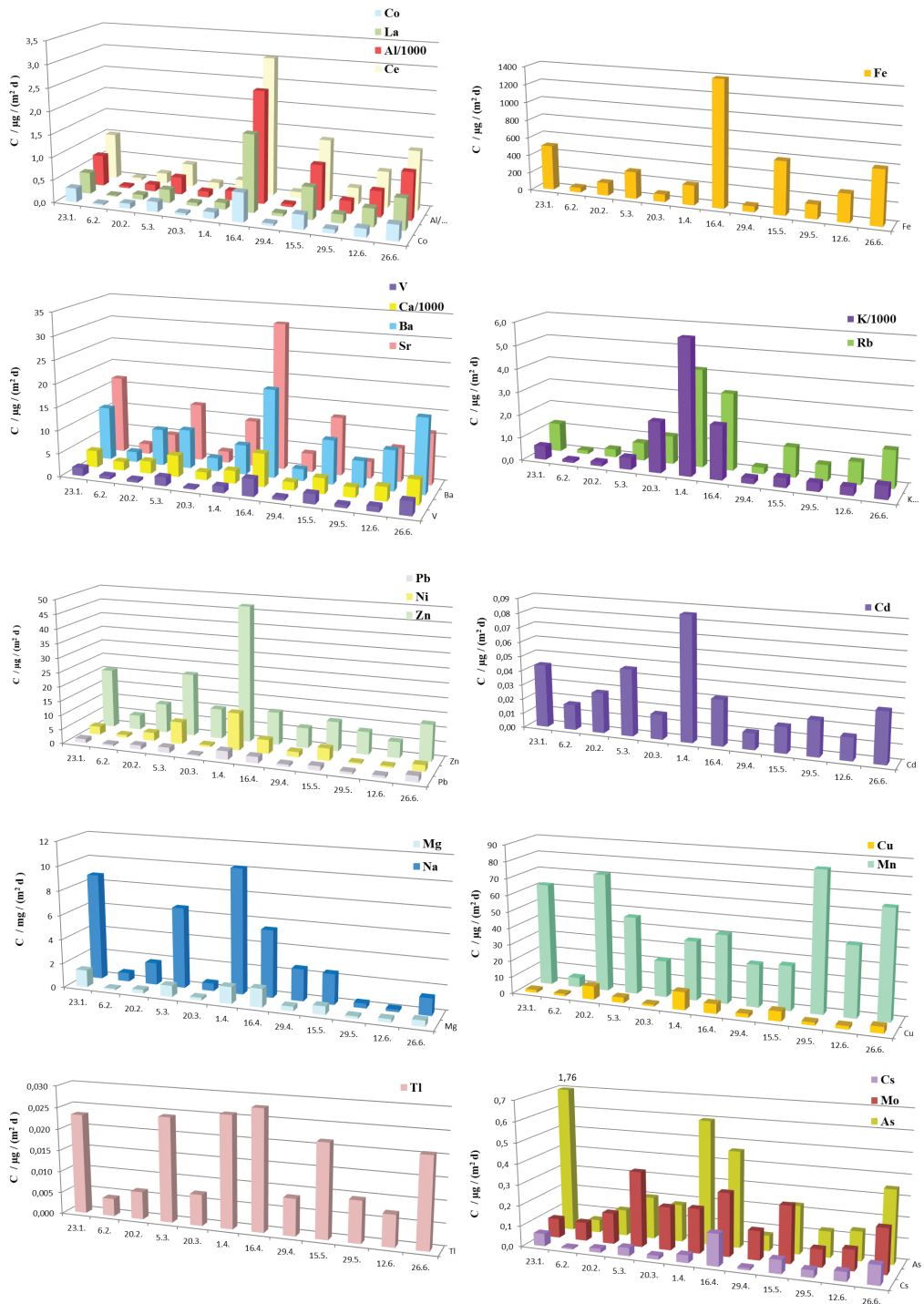
Uzorci ukupne taložne tvari sakupljeni su Bergerhoffovim sakupljačem na istraživačkoj postaji Martinska (43°73'N, 15°87'E), Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković. Postaja je smještena na pozadinskom lokalitetu, na obalnom području srednjeg Jadrana, u neposrednoj blizini grada Šibenika. Dvotjedni uzorci sakupljeni su u razdoblju od 23. siječnja do 10. srpnja 2019. godine. Razine ukupne taložne tvari određene su gravimetrijski na vagi Mettler Toledo AX 205/A. Uzorci ukupne taložne tvari su potom razoreni uz dušičnu kiselinu, povišenu temperaturu i tlak u uređaju za mikrovalno razaranje (UltraClave IV, Milestone). Kvantitativno određivanje elementnog sastava UTT provedeno je spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS 7500cx, Agilent). Određene su razine 23 elementa: Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Tl, V i Zn.

## REZULTATI

Razine 2-tjednih uzoraka ukupne taložne tvari prikazane su na Slici 1, a elementni sastav UTT prikazan je na Slici 2.



**Slika 1.** Razine 2-tjednih uzoraka ukupne taložne tvari na postaji Martinska u razdoblju od 23. siječnja do 10. srpnja 2019. godine



Slika 2. Razine elemenata u 2-tjednim uzorcima ukupne taložne tvari na postaji Martinska u razdoblju od 23. siječnja do 10. srpnja 2019. godine





## RASPRAVA

Rezultati pokazuju da su razine ukupne taložne tvari tijekom promatranog razdoblja bile niže od zakonski propisane godišnje granične vrijednosti ( $350 \text{ mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ). Srednja vrijednost iznosila je  $71 \text{ mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , a najviša izmjerena vrijednost od  $185 \text{ mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$  izmjerena je u razdoblju od 1. do 16. travnja. Najveći udio u ukupnoj taložnoj tvari imali su natrij, kalcij, kalij, magnezij, aluminij i željezo, a potom slijede ostali elementi s oko 1000 puta manjom razinom taloženja, u  $\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ .

Prema podacima vatrogasne zajednice Šibensko-kninske županije (<http://www.vatrogastvo-sibenik-knin.hr/>) u razdoblju od 31. ožujka do 2. travnja 2019. na području unutar 20 km od mjesta uzorkovanja došlo je do otvorenog požara. Najviše vrijednosti kalija i rubidija izmjerene su u uzorku sakupljenom od 1. do 16.4.2019. Kalij je specifičan marker za gorenje biomase, a rezultati pokazuju da njegov značajan izvor u uzorcima atmosferskog taloženja mogu biti otvoreni požari koji su česti na Mediteranu, osobito u ljetnim mjesecima. Utjecaj otvorenih požara na atmosfersko taloženje organskih spojeva tijekom iste kampanje uzorkovanja opisali su Jakovljević i sur. (2021), dok su Milinković i sur. (2022) ukazali na promjene u sastavu anorganskih soli dušika i fosfora u lebdećim česticama i njihovih taložnih tokova.

U razdoblju od 21. do 25. travnja kretanja zračnih masa uzrokovala su značajni donos saharskog pijeska iz sjeverne Afrike što je opisano i prikazano upotrebom HYSPLIT modela u radu Penezić i sur. (2021), a UTT uzorak sakupljen u tom razdoblju sadržavao je čestice pijeska. Donos pijeska daljinskim transportom iz sjeverne Afrike u tom razdoblju nije značajnije utjecao na porast razine ukupne taložne tvari, ali je utjecao na porast razina željeza, aluminijska, lantana, cerija, kobalta, stroncija i cezija, čije su vrijednosti bile četiri do šest puta više u odnosu na preostalo razdoblje uzorkovanja. U istom uzorku nađene su i povišene razine vanadija, rubidija, barija, magnezija i kalcija, ali rezultati pokazuju da taloženje ovih elemenata dolazi i iz drugih izvora tijekom cijelog razdoblja mjerenja. Za razliku od bakra, mangana, molibdena i arsena koji nisu korelirali s drugim elementima tijekom ispitivanog razdoblja, statistički značajna pozitivna korelacija ( $p < 0,001$ ) nađena je za slijedeće skupine elemenata: (1) Fe – La – Ce – Al – Co – V – Ca – Ba – Sr – Cs; (2) K – Rb; (3) Pb – Cd – Ni – Zn; (4) Tl – Mg – Pb; (5) Na – Mg. Značajna korelacija olova, kadmija, nikla i cinka upućuje na njihov zajednički izvor u zraku. Ovi elementi su antropogenog podrijetla i mogu potjecati od prometa (cestovnog, ali i pomorskog, karakterističnog za promatrano područje). Iako su razine olova, kadmija i talija izmjerene u ovom istraživanju bile značajno niže od onih koje su prethodno objavljene za područje Šibenika u razdoblju od 1998. do 2006. godine (Kalinić i sur., 2007; Čačković i sur., 2009), ovo je područje pod konstantnim utjecajem lokalnih/regionalnih emisija iz prometa ali i pod značajnim utjecajem prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari (Milinković, i sur., 2021). Značajna korelacija natrija i magnezija u UTT ukazuje na doprinos morskog aerosola.

## ZAKLJUČCI

Rezultati analize ukupne taložne tvari i 23 metala u ukupnoj taložnoj tvari na području srednjeg Jadrana pokazuju da su dobivene vrijednosti niže od razina propisanih



zakonskom regulativom. Sastav uzoraka atmosferskog taloženja karakterističan je za morski aerosol, a od izmjerenih elemenata, prevladavali su natrij, kalcij, kalij, magnezij, aluminij i željezo. Donos zračnih masa s česticama pijeska daljinskim transportom iz Afrike značajno je utjecao na porast razina Fe, Al, La, Ce, Co, Sr i Cs u ukupnoj taložnoj tvari. Značajne razine kalija u atmosferskom taloženju posljedica su intenzivnih požara koji su se dogodili tijekom ispitivanog razdoblja na obalnom području srednjeg Jadrana. Također, korelacije između elemenata antropogenog porijekla ukazuju na moguće doprinose emisija iz prometa na ovom području.

## ZAHVALE

Ovaj rad je financiran sredstvima istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost BiREADI (HrZZ IP-2018-01-3105).

## LITERATURA

- Amodio M, Catino S, Dambruoso PR, de Gennaro G, Di Gilio A, Giungato P, Laiola E, Marzocca A, Mazzone A, Sardaro A, Tutino M. 2014. Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Advances in Meteorology* 2014: 161730. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/161730>.
- Chen Y, Mills S, Street J, Golan D, Post A, Jacobson M, Paytan A. 2007. Estimates of atmospheric dry deposition and associated input of nutrients to Gulf of Aqaba seawater. *Journal of Geophysical Research* 112: D04309. <https://doi.org/10.1029/2006JD007858>.
- Čačković M, Kalinić N, Vadić V, Pehnc G. 2009. Heavy metals and acidic components in total deposited matter in Šibenik and National Park Kornati, Croatia. *Archives of environmental contamination and toxicology*. 56, 1, 12-20. <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9169-7>.
- Guerzoni S, Rampazzo G, Molinaroli E, Rossini P. 2005. Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice Part II. Source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy. *Environment International* 31: 975-982. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.007>.
- Jakovljević I, Šimić I, Mendaš G, Sever Štrukil Z, Žužul S, Gluščić V, Godec R, Pehnc G, Bešlić I, Milinković A, Bakija Alempijević S, Šala M, Ogrizek M, Frka S. 2021. Pollution levels and deposition processes of airborne organic pollutants over the central Adriatic area: Temporal variabilities and source identification. *Marine pollution bulletin* 172, 112873. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112873>.
- Kalinić N, Vadić V, Lambaša-Belak Ž, Žužul S, Mihelčić V. 2007. Ukupna taložna tvar i teški metali na području Šibenika i kategorizacija kakvoće zraka prema starim i novim propisima. U: *Zbornik radova Petog hrvatskog znanstveno-stručnog skupa "Zaštita zraka '07"*, Šega K. (ur.), 9.-13. listopada 2007., Zadar, Hrvatska, str. 193-203.
- Liu J, Zhu L, Wang H, Yang Y, Liu J, Qiu D, Ma W, Zhang Z, Liu J. 2016. Dry deposition of particulate matter at an urban forest, wetland and lake surface in Beijing. *Atmospheric Environment* 125: 178-187. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.023>.
- Mariraj Mohan S. 2016. An overview of particulate dry deposition: measuring methods, deposition velocity and controlling factors. *International Journal of Environmental Science and Technology* 13: 387-402. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0898-7>.
- Maro D, Connan O, Flori J.P, Hebert D, Mestayer P, Olive F, Rosant J.M, Rozet M, Sini J.F, Solier L. 2014. Aerosol dry deposition in urban environment: assessment of deposition velocity on building facades. *Journal of Aerosol Science* 69: 113-131. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.12.001>.



- Milinković A, Gregorič A, Džaja Grgičin V, Vidič S, Penezić A, Cvitešić Kušan A, Bakija Alempijević S, Kasper-Giebl A, Frka S. 2021. Variability of black carbon aerosol concentrations and sources at a Mediterranean coastal region. *Atmospheric Pollution Research*, 12(11) 101221. doi.org/10.1016/j.apr.2021.101221.
- Milinković A, Penezić A, Cvitešić Kušan A, Gluščić V, Žužul S, Skejić S, Šantić D, Godec R, Pehnec G, Omanović D, Engel A, Frka S. 2022. Variabilities of biochemical properties of the sea surface microlayer: Insights to the atmospheric deposition impacts. *Science of the total environment*, 838, 156440. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156440>.
- Penezić A, Milinković A, Bakija Alempijević S, Žužul S, Frka S. 2021. Atmospheric deposition of biologically relevant trace metals in the eastern Adriatic coastal area. *Chemosphere*, 283, 131178. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131178>.



Oral presentation

Silva Žužul<sup>1</sup>, Valentina Glučić<sup>1</sup>, Iva Šimić<sup>1</sup>,  
Abra Penezić<sup>2</sup>, Andrea Milinković<sup>2</sup>, Sanja Frka<sup>2</sup>

## NATURAL AND ANTROPOGENIC IMPACT ON LEVELS OF TOTAL DEPOSITED MATTER AND ITS ELEMENTAL CONTENT AT THE MIDDLE ADRIATIC

### ABSTRACT

*Deposited matter of both natural and anthropogenic origin, precipitates from the air on the sea surface and represents an important pathway for the input of inorganic and organic components into the marine ecosystem. Within the project "Biochemical responses of oligotrophic Adriatic surface ecosystems to atmospheric deposition inputs" (BiREADI IP-2018-01-3105), funded by the Croatian Science Foundation, total deposited matter was analysed at the middle Adriatic during a six-month period, from January to July 2019. Samples were collected at a research station of the Ruđer Bošković Institute, Division for Marine and Environmental Research, in the vicinity of the city of Šibenik. Total deposited matter was analysed for 23 elements by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Levels of total deposited matter were low and varied between 22 and 185 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Levels of toxic metals, nickel, cadmium, arsenic, thallium and lead in total deposited matter were low. Results show that Saharan dust intrusion with air masses from Africa significantly increased the deposition of Fe, Al, Ce, Co, Cs, La and Sr. The highest value of potassium and rubidium were found in the sample collected after an open wildfire in the vicinity. Significant correlation between Cd, Ni, Pb and Zn was found, indicating traffic as one of the anthropogenic sources of air pollution in atmospheric deposition.*

**Keywords:** air quality, atmospheric deposition, metals

Corresponding author: [szuzul@imi.hr](mailto:szuzul@imi.hr)

<sup>1</sup> Institute for medical research and occupational health, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb

<sup>2</sup> Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb



# INSTITUT ZA MEDICINSKA ISTRAŽIVANJA I MEDICINU RADA



*Ksaverska cesta 2*  
*HR 10001 ZAGREB*  
*Tel.: + 385 1 46 82 500*  
*Fax.: + 385 1 46 73 303*  
*[http:// www.imi.hr](http://www.imi.hr)*



## ***DJELATNOST***

- Istraživački rad
- Stručna djelatnost
- Nastava
- Izdavačka djelatnost

## ***JEDINICE***

- Centar za kontrolu otrovanja
- Jedinica za analitičku toksikologiju i mineralni metabolizam
- Jedinica za biokemiju i organsku analitičku kemiju
- Jedinica za dozimetriju zračenja i radiobiologiju
- Jedinica za higijenu okoline
- Jedinica za laboratorijske životinje
- Jedinica za medicinu rada i okoliša
- Jedinica za molekulsku toksikologiju
- Jedinica za mutagenezu
- Jedinica za toksikologiju
- Jedinica za zaštitu od zračenja
- Znanstvenoistraživački poligon "Šumbar"





*Ksaverska cesta 2*

*HR 10001 ZAGREB*

*Tel.: + 385 1 46 82 500*

*Fax.: + 385 1 46 73 303*

## *Jedinica za higijenu okoline*

- Mjerenja imisija
- Razvoj i provjera metoda
- Modeliranja izloženosti i razina rizika
- Pomoć pri pripremi i razradi zakonskih propisa i normi
- Ispitni laboratorij s dozvolom Ministarstva zaštite okoliša i energetike za obavljanje djelatnosti praćenja kvalitete zraka
- Referentni laboratorij za određivanje masene koncentracije i sadržaja frakcija lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>



### Akreditirane metode:

- HRN EN 12341:2014 (EN 12341:2014)
- HRN EN 14212:2012 (EN 14212:2012); HRN EN 14212:2012/Isp.1:2014(EN 14212:2012/AC:2014)
- HRN EN 14625:2012 (EN 14625:2012)
- HRN EN 14211:2012 (EN 14211:2012)
- HRN EN 14626:2012 (EN 146256:2012)
- HRN EN 14902:2007 (EN 14902:2005); HRN EN 14902/ AC:2007 (EN 14902/AC:2006)
- HRN EN 16909:2017 (EN 16909:2017)
- HRN EN 15549:2008 (EN 15549:2008)
- HRI – CEN/TR 16269:2017 (CEN/TR 16269:2011)
- VDI 4320 Part 2:2012 (VDI 4320 Part 2:2012)
- HRS CEN/TS 16645:2016 (CEN/TS 16645:2014)
- HRN EN 15841:2010 (EN 15841:2009)
- Vlastita metoda OP-610-UTT-TI
- HRN EN 16913:2017 (EN 16913:2017)





Mjerna postaja Državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka Višnja, Foto: Mladen Rupčić

DHMZ podržava održivi i gospodarski razvoj države, davanjem informacija o okolišu, klimi i klimatskim varijacijama i promjenama. Također, u skladu s preporukama Svjetske meteorološke organizacije i direktivama Europske Unije, bavi se izdavanjem upozorenja na opasne vremenske, hidrološke i ekološke pojave u cilju ublažavanja njihovih posljedica.

DHMZ upravlja meteorološkom i hidrološkom infrastrukturom te infrastrukturom za praćenje i mjerenje kvalitete zraka te provodi pouzdano i prepoznatljivo međunarodno partnerstvo.

### Djelatnosti DHMZ-a

- Proizvodnja informacija te pružanje informacija korisniku iz područja meteorologije, hidrologije i kvalitete zraka
- Izgradnja infrastrukture i mjernih sustava te planiranje i održavanje svih vrsta meteoroloških i hidroloških postaja te postaja za mjerenje kvalitete zraka na državnoj mreži
- Izgradnja i održavanje baza podataka (meteorološka, hidrološka, kvaliteta zraka)
- Primijenjeno znanstveno istraživanje i razvoj metoda za povećanje kvalitete informacija koje DHMZ nudi korisnicima







# Making Sense of the Elements.



**smartsense**

Connect With Your Environment.

[smartsense.hr](http://smartsense.hr)



UNDERSTANDING,  
ACCELERATED



1nm SMPS



3086

3081A

3085A

# KOBIS

[info@kobis.hr](mailto:info@kobis.hr)  
[www.kobis.hr](http://www.kobis.hr)



**DIGITEL**  
enviro-sense  
[www.digitel-ag.com](http://www.digitel-ag.com)  
*we care*

# SVE ZA DOBRU ATMOSFERU



- | Plinska kromatografija
- | Tekućinska kromatografija
- | Spektrometrija masa - Q, QQQ, Q-TOF
- | Atomska spektroskopija - AAS, ICP-OES, MP-AES, ICP-MS, ICP-MSMS
- | Molekulska spektroskopija - FTIR, UV/Vis/NIR, fluorescencija, LDIR
- | Laboratorijske kemikalije
- | Edukacije i programi osposobljavanja
- | Servis i podrška



**Agilent**

Authorized  
Distributor

**MARKES**  
international

AlphaChrom d.o.o.

Karlovačka cesta 24, Blato HR-10000 Zagreb, Croatia

t: 01 550 2200 | e: prodaja@alphachrom.hr

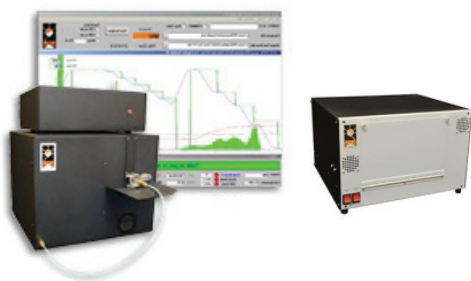
www.alphachrom.hr



Ionska kromatografija

**thermo**  
scientific

Authorized Distributor



OC-EC aerosol analizatori



Sustavi za ultra čistu vodu

**stakpure**



Liofilizatori, perlice,  
koncentratori, glove box



Pipete, nastavci, automatizirani pipetori,  
priprema uzoraka

**GILSON**



# METTLER TOLEDO



## Inteligentna rješenja za sve laboratorijske aplikacije

METTLER TOLEDO precizni instrumenti koriste se u laboratorijima diljem svijeta. Naš široki asortiman proizvoda vam omogućava fleksibilnost i preciznost u svakoj primjeni.

- Vaganje
- Titracije
- Mjerenje pH, vodljivosti, kisika
- Mjerenje gustoće i indeksa refrakcije
- Termalna analiza
- Pipetiranje
- UV/VIS spektroskopija
- Automatizirana kemija
- Programska oprema
- Servisne usluge i umjeravanje

Green  MT



► [www.mt.com/lab](http://www.mt.com/lab)





# EKO-MONITORING

d.o.o. za kontrolu i zaštitu okoliša i inženjering

## NAŠE USLUGE:

### ZAŠTITA OKOLIŠA

Izrada studija o utjecaju zahvata na okoliš, izrada dokumentacije za provedbu postupka ocjene o potrebi procjene utjecaja zahvata na okoliš, izrada elaborata o zaštiti okoliša

### ISPITNI LABORATORIJ

Mjerenje emisije onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora za sve vrste ložišta i tehnoloških ispusta, ispitivanje vodonepropusnosti sustava odvodnje i vodoopskrbe, CCTV (video) inspekcija cjevovoda

### ZAŠTITA NA RADU I ZAŠTITA OD POŽARA

## OVLAŠTENI ZASTUPNIK I DISTRIBUTER TALIJANSKE TVRTKE TCR TECORA - VODEĆEG PROIZVOĐAČA UREĐAJA ZA KONTROLU EMISIJE U ZRAK I KVALITETE ZRAKA TE RADNE OKOLINE

## DIO NAŠEG PRODAJNOG ASORTIMANA:

### EMISIJE U ZRAK

IZOKINETIČKI UZORKIVAČ - G4

UZORKIVAČI KONSTANTNOG PROTOKA - BRAVO DUO,  
BRAVO X, EASYGAS

UZORKOVANJE DIOKSINA - DECS



### KVALITETA ZRAKA

UZORKOVANJE LEBDEĆIH ČESTICA  
PM10 i PM2.5 - SKYPOST PM HV, ECHO PM  
UZORKIVAČI VELIKOG PROTOKA -  
ECHO Emergency HV



OUTDOOR AIR QUALITY

INDUSTRIAL EMISSIONS

OCCUPATIONAL HEALTH

**TCR TECORA®**  
POLLUTION CHECK



**EKO-MONITORING**

d.o.o. za kontrolu i zaštitu okoliša i inženjering



Kučanska 15, 42000 Varaždin - Croatia

Telefon: +385(0) 42 351 442    Telefax: +385(0) 42 351 444

E-mail: [info@eko-monitoring.hr](mailto:info@eko-monitoring.hr)    Web: [www.eko-monitoring.hr](http://www.eko-monitoring.hr)





HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA  
CROATION AIR POLLUTION PREVENTION ASSOCIATION