

**ODNOS MASENIH KONCENTRACIJA KISELIH  
KOMPONENTI U PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> I PM<sub>1</sub> FRAKCIJI LEBDEĆIH  
ČESTICA U ZRAKU ZAGREBA**

**Mirjana Čačković, Vladimira Vadić, Krešimir Šega i Ivan Bešlić**

*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Ksaverska c. 2*

## UVOD

- Mjerenje frakcija čestica  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$  postalo je uobičajeno u većini razvijenih zemalja svijeta, uključujući većinu zemalja Europe, a sve veća pozornost usmjerena je i na istraživanje razina i kemijskog sastava čestica još manjih veličina.
- **Istraživanja pokazuju da postoji povezanost između onečišćenja zraka lebdećim česticama i štetnih učinaka na:**
  - zdravlje ljudi,
  - smanjenja vidljivosti,
  - erozivnog i korozivnog djelovanja na građevine,
  - životinjski i biljni svijet,
  - pri čemu su veličina i kemijski sastav čestica važni čimbenici.

- Kiselost aerosola (sulfati su najbolji surogat-pokazatelj za H<sup>+</sup> ione) jedan je od značajnijih čimbenika u definiranju štetnih učinaka lebdećih čestica na okoliš.

### **Kiseli aerosoli u zraku nastaju:**

- oksidacijom primarnih i sekundarnih onečišćenja, (sumporov dioksid, dušikov dioksid i različiti ugljikovodici)
- u atmosferu dopijevaju iz različitih izvora, a najznačajniji su posljedica ljudske aktivnosti:
- procesi sagorijevanja fosilnih goriva
- promet

## **Određivanje kiselih komponenti u lebdećim česticama u nas**

- **od kraja 1998. godine**
- kontinuirana usporedna mjerenja
- kloridi, nitrati i sulfati ( $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$ )
- bila su to prva takva istraživanja u nas
  
- **od kraja 2008. godine**
- kontinuirana usporedna mjerenja
- kloridi, nitrati i sulfati ( $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$  i  $PM_1$ )
- prva takva istraživanja u nas

## Cilj rada

- prikazati rezultate usporednih mjerenja sadržaja u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata u frakcijama čestica  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  i  $PM_1$  u zraku Zagreba
- **prikazano je:**
  - razine masenih koncentracija,
  - njihov međusobni odnos,
  - udio pojedinog sastojka u sve tri frakcije čestica,
  - kao i njihov ukupni doprinos masi čestica te
  - sezonske razlike.

# **METODOLOGIJA**

## **Kontrola kvalitete i osiguranja mjerenja**

- **Potvrda o akreditaciji br. 1288 / HAA**
- **HRN EN ISO/IEC 17025:2007**

## **Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija (uključuje ispravak AC:2006)**

General requirement for the competence of testing and calibration Laboratories (includes corrigendum AC:2006)

(ISO/IEC 17025:2005+Cor.1:2006; EN ISO/IEC 17025:2005+AC:2006)

## **Ispitne metode:**

### **1. HRN EN 12341:2006 (EN 12341:1998)**

#### **Kakvoća zraka – Određivanje PM10 frakcije po veličini lebdećih čestica – Referentna metoda i terensko ispitivanje u svrhu dokazivanja jednakovaljanosti mjernih metoda (EN 12341:1998)**

Air quality – Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter – Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods (EN 12341:1998).

### **2. HRN EN 14907:2006 (EN 14907:2005)**

#### **Kvaliteta vanjskog zraka – Standardna gravimetrijska metoda za određivanje PM2,5 masene frakcije lebdećih čestica (EN 14907:2005)**

Ambient air quality – Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM2,5 mass fraction of suspended particulate matter (EN 14907:2005).

## Mjerna postaja i razdoblje uzorkovanja

- u sjevernom dijelu Zagreba
- 01. siječnja - 31. prosinca 2010. godine

## Sakupljanje uzoraka

### **PM<sub>10</sub>**

- sukladno HRN EN 12341:2006 (EN 12341:1998)
- 24-satni uzorci
- referentni uređaj (LVS3.2 Sven Leckel)
- kvarc filtri, promjera 47 mm
- protok 2.3 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>



## **PM<sub>2.5</sub>**

- sukladno **HRN EN 14907:2006** (EN 14907:2005)
- 24-satni uzorci
- uređaj (LVS3.2 Sven Leckel)
- kvarcni filtri, promjera 47 mm
- protok 2.3 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>

## **PM<sub>1</sub>**

- 24-satni uzorci
- uređaj (LVS3.2 Sven Leckel)
- kvarcni filtri, promjera 47 mm
- protok 2.3 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>

## **Određivanje masene koncentracije čestica**

- gravimetrijski sukladno:
- HRN EN 12341:2006 (EN 12341:1998),
- HRN EN 14907:2006 (EN 14907:2005)
- mikro vaga Mettler Toledo MX5 ( $d = 0.01 \text{ mg}$ )

## **Analiza uzoraka**

Sadržaj u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata određen je:

- otapanjem uzorka u ultrazvučnoj kupelji
- odvajanjem ne topljivog dijela centrifugiranjem
- separacija i kvantitativno određivanje ionskom kromatografijom na uređaju DIONEX-DX 120

## Ion kromatografski uvjeti određivanja

- **Uređaj:** Dionex DX 120
- **Kolone:** AS 14: 4mm Analytical Column + AG 14: 4mm Guard Column
- **Eluens:** 3,5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 1 mM NaHCO<sub>3</sub>
- **Protok eluensa:** 1,2 mL/min
- **Injektirani volumen:** 50 µL
- **Tlak:** 1200 PSI
- **Detektor:** ED 40 Konduktometrijski
- **Supresor:** Anion Self-Regenerating Suppressor ASRS-II-4mm
- **Vodljivost podloge:** 16-17 µS

# REZULTATI

## Masene koncentracije onečišćenja ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

Statistički parametri	N	$C_{\text{avg}}$	$C_{50}$	$C_{98}$	$C_{\text{max}}$
PM <sub>10</sub>	363	30,6	25,2	97,6	170,6
Cl <sup>-</sup>	363	0,15	0,08	1,00	1,74
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	364	2,34	1,42	9,54	17,85
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	364	3,64	2,65	13,45	27,98
PM <sub>2,5</sub>	363	24,4	17,9	83,2	157,2
Cl <sup>-</sup>	363	0,08	0,04	0,38	1,10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	364	1,95	1,01	8,26	17,12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	364	3,51	2,50	13,15	23,98
PM <sub>1</sub>	363	17,6	13,9	58,3	120,2
Cl <sup>-</sup>	363	0,06	0,04	0,24	0,80
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	364	1,40	0,80	5,55	12,73
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	364	2,31	1,79	8,22	12,74

N – broj uzoraka  $C_{\text{avg}}$  – srednja vrijednost  $C_{50}$  – medijan  $C_{98}$  – 98 percentil vrijednost  
 $C_{\text{max}}$  – maksimalna vrijednost

## Odnos između masenih koncentracija onečišćenja ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) u frakcijama čestica $\text{PM}_{10}$ , $\text{PM}_{2,5}$ and $\text{PM}_1$

Onečišćenje	N	r	p	$y = a + bx$
PM	363	0,985	**	$\text{PM}_{2,5} = -4,423 + 0,941 * \text{PM}_{10}$
	363	0,968	**	$\text{PM}_1 = -1,923 + 0,639 * \text{PM}_{10}$
Cl <sup>-</sup>	363	0,683	**	$(\text{Cl}^-)_{\text{PM}_{2,5}} = 0,024 + 0,334 * (\text{Cl}^-)_{\text{PM}_{10}}$
	363	0,687	**	$(\text{Cl}^-)_{\text{PM}_1} = 0,026 + 0,250 * (\text{Cl}^-)_{\text{PM}_{10}}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	364	0,845	**	$(\text{NO}_3^-)_{\text{PM}_{2,5}} = 0,149 + 0,769 * (\text{NO}_3^-)_{\text{PM}_{10}}$
	364	0,801	**	$(\text{NO}_3^-)_{\text{PM}_1} = 0,267 + 0,484 * (\text{NO}_3^-)_{\text{PM}_{10}}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	364	0,968	**	$(\text{SO}_4^{2-})_{\text{PM}_{2,5}} = 0,112 + 0,932 * (\text{SO}_4^{2-})_{\text{PM}_{10}}$
	364	0,913	**	$(\text{SO}_4^{2-})_{\text{PM}_1} = 0,539 + 0,493 * (\text{SO}_4^{2-})_{\text{PM}_{10}}$

N – broj uzoraka    r – koeficijent korelacije    \*\* P < 0,01     $y = a + bx$  – linearna regresija

## Korelacija između masenih koncentracija onečišćenja u $PM_{10}$ frakciji čestica

Korelirane komponente	$PM_{10}$	$Cl^-$	$NO_3^-$
$Cl^-$	<b>0,584**</b>		
$NO_3^-$	<b>0,743**</b>	<b>0,626**</b>	
$SO_4^{2-}$	<b>0,706**</b>	<b>0,265*</b>	<b>0,526**</b>

\*\*  $P < 0,01$  \*  $P < 0,05$

## Korelacija između masenih koncentracija onečišćenja u PM<sub>2,5</sub> frakciji čestica

Korelirane komponente	PM <sub>2,5</sub>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup>	0,736**		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,859**	0,742**	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,758**	0,282*	0,483**

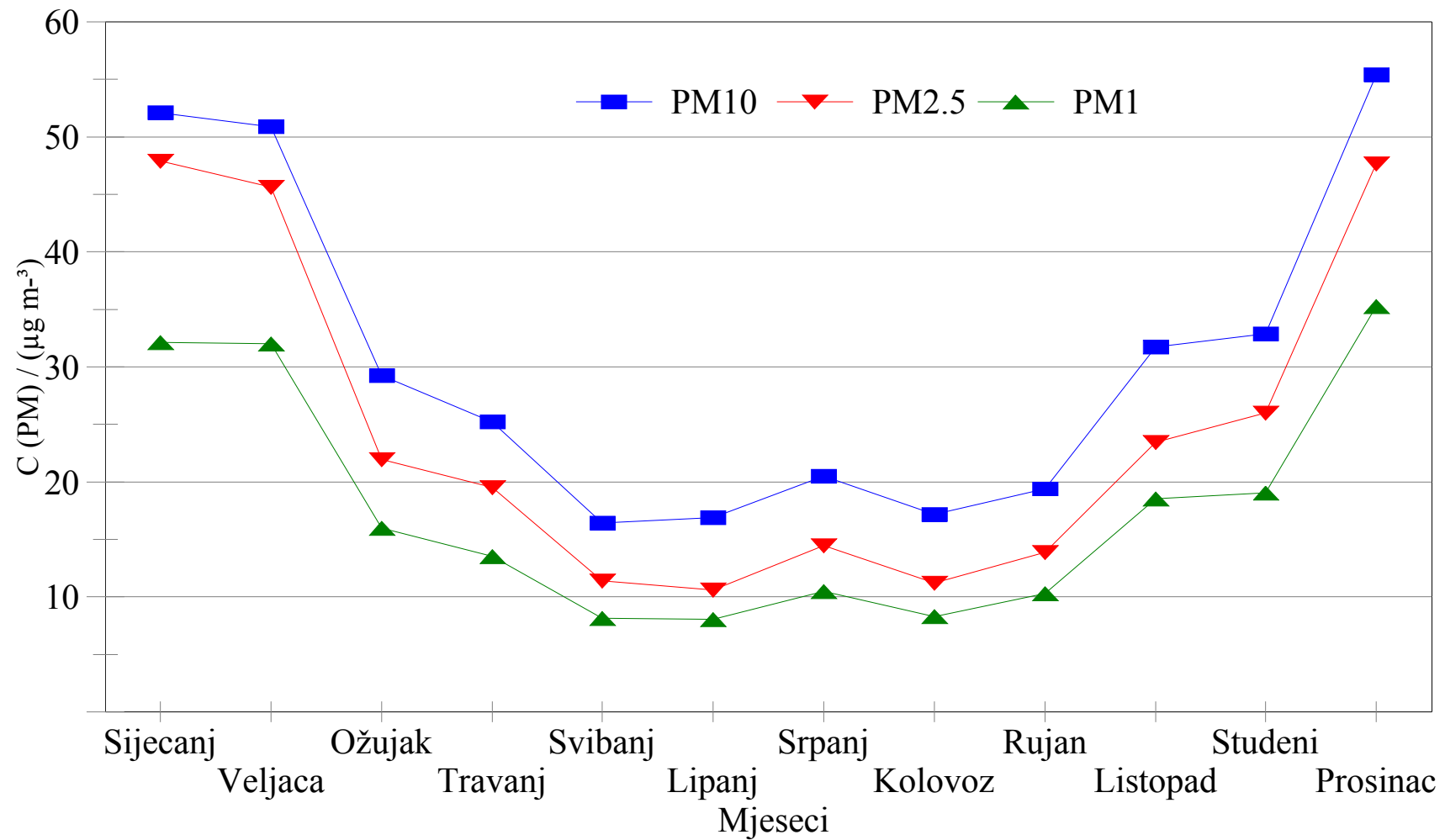
\*\* P < 0,01 \* P < 0,05



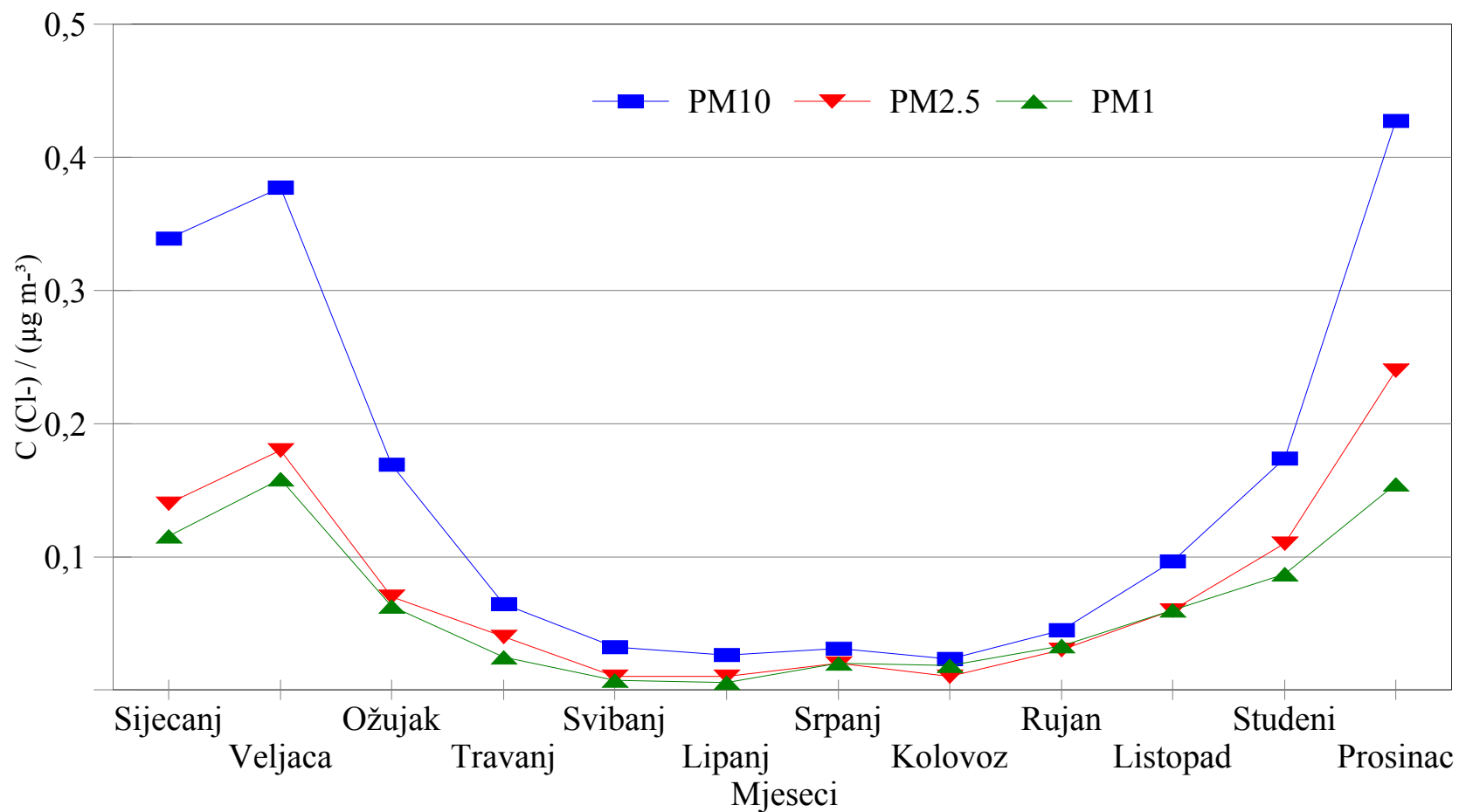
## Korelacija između masenih koncentracija onečišćenja u PM<sub>1</sub> frakciji čestica

Korelirane komponente	PM <sub>1</sub>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup>	0,730**		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,872**	0,691**	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,701**	0,282*	0,472**

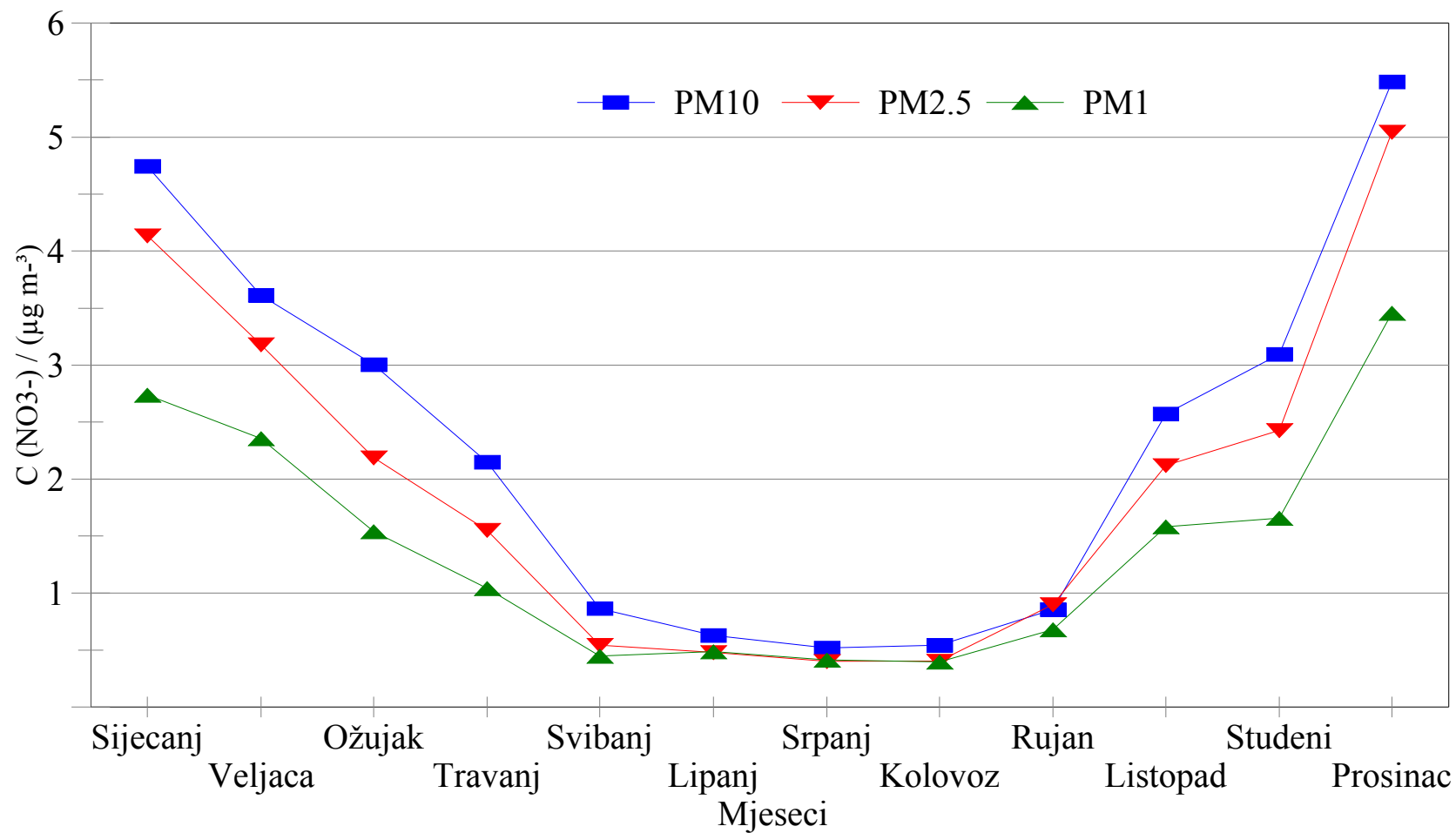
\*\* P < 0,01, \* P < 0,05



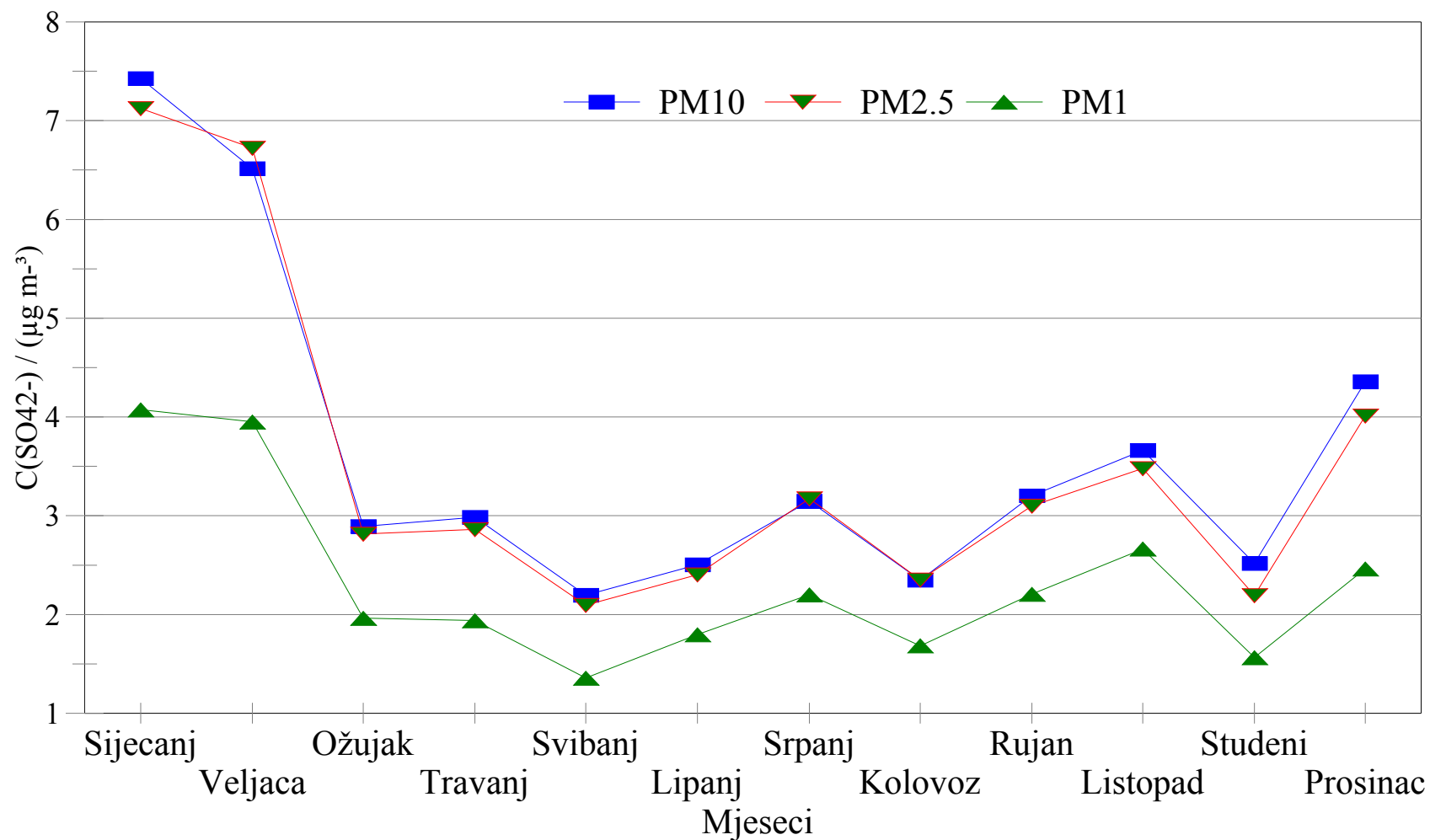
**Kretanje srednjih mjesečnih vrijednosti masenih koncentracija ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) frakcija čestica  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  i  $\text{PM}_1$**



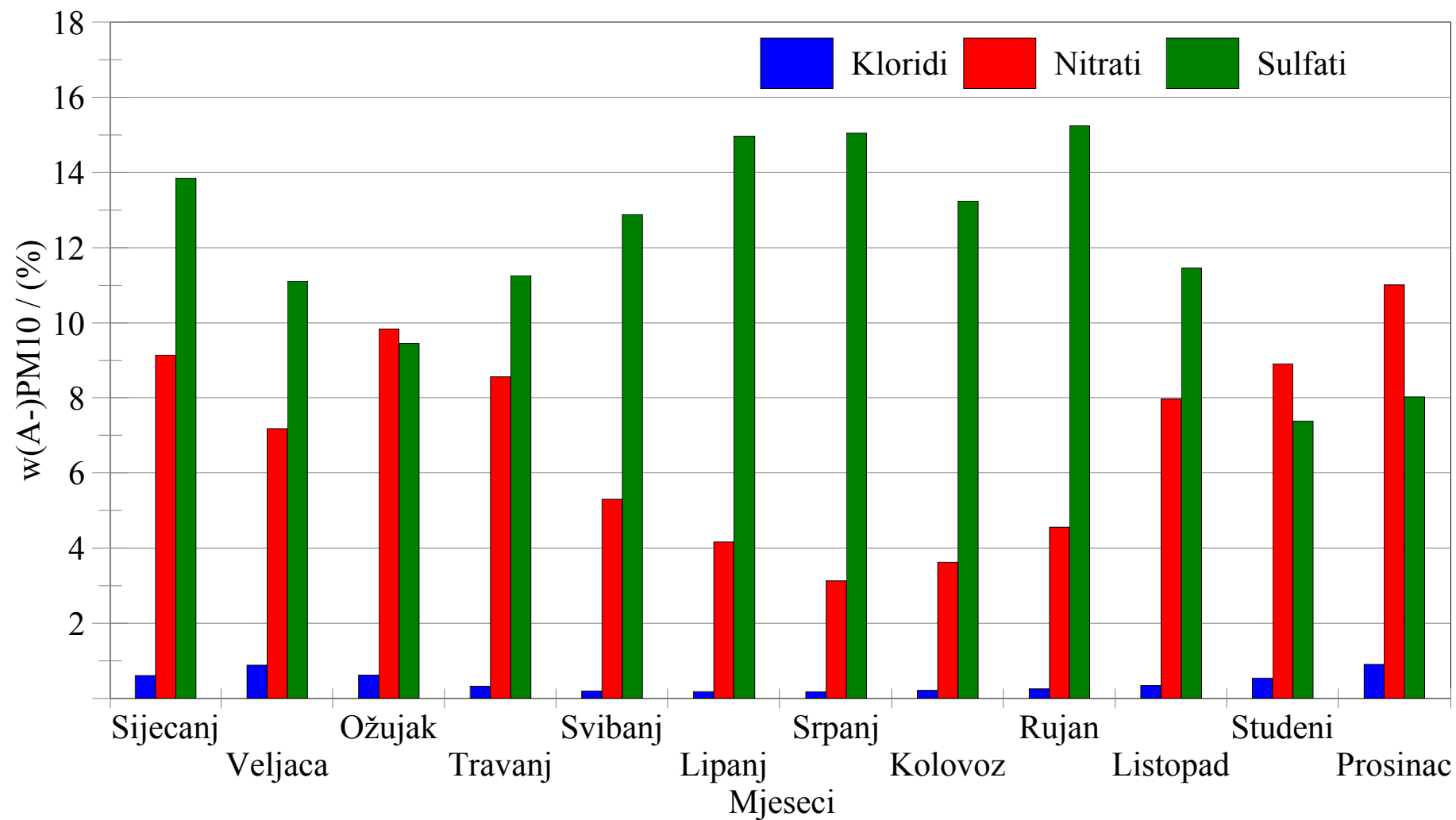
**Kretanje srednjih mjesečnih vrijednosti masenih koncentracija klorida ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) u frakcija čestica  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  i  $\text{PM}_1$**



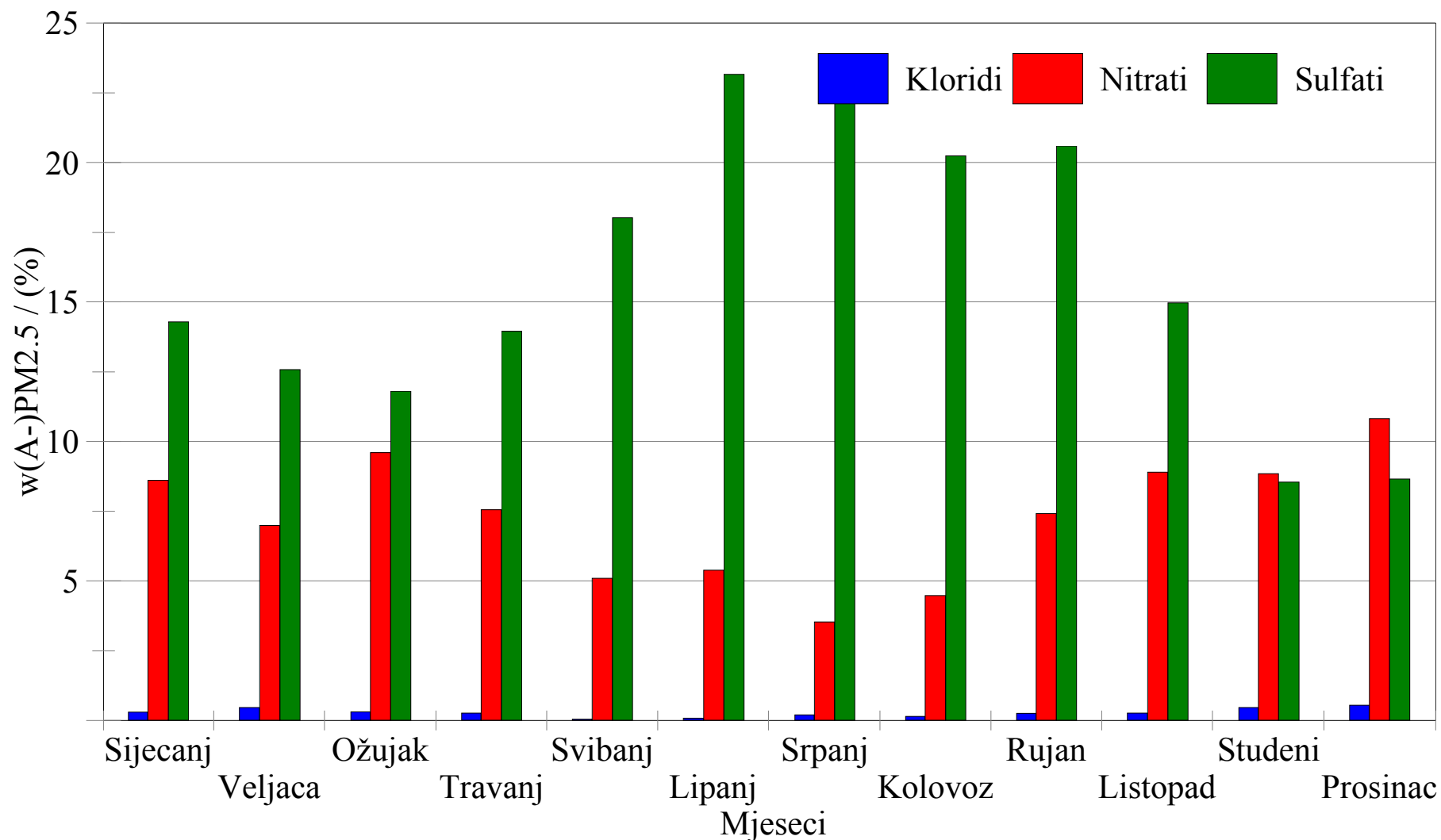
**Kretanje srednjih mjesečnih vrijednosti masenih koncentracija nitrata ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) u frakcija čestica  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  i  $\text{PM}_1$**



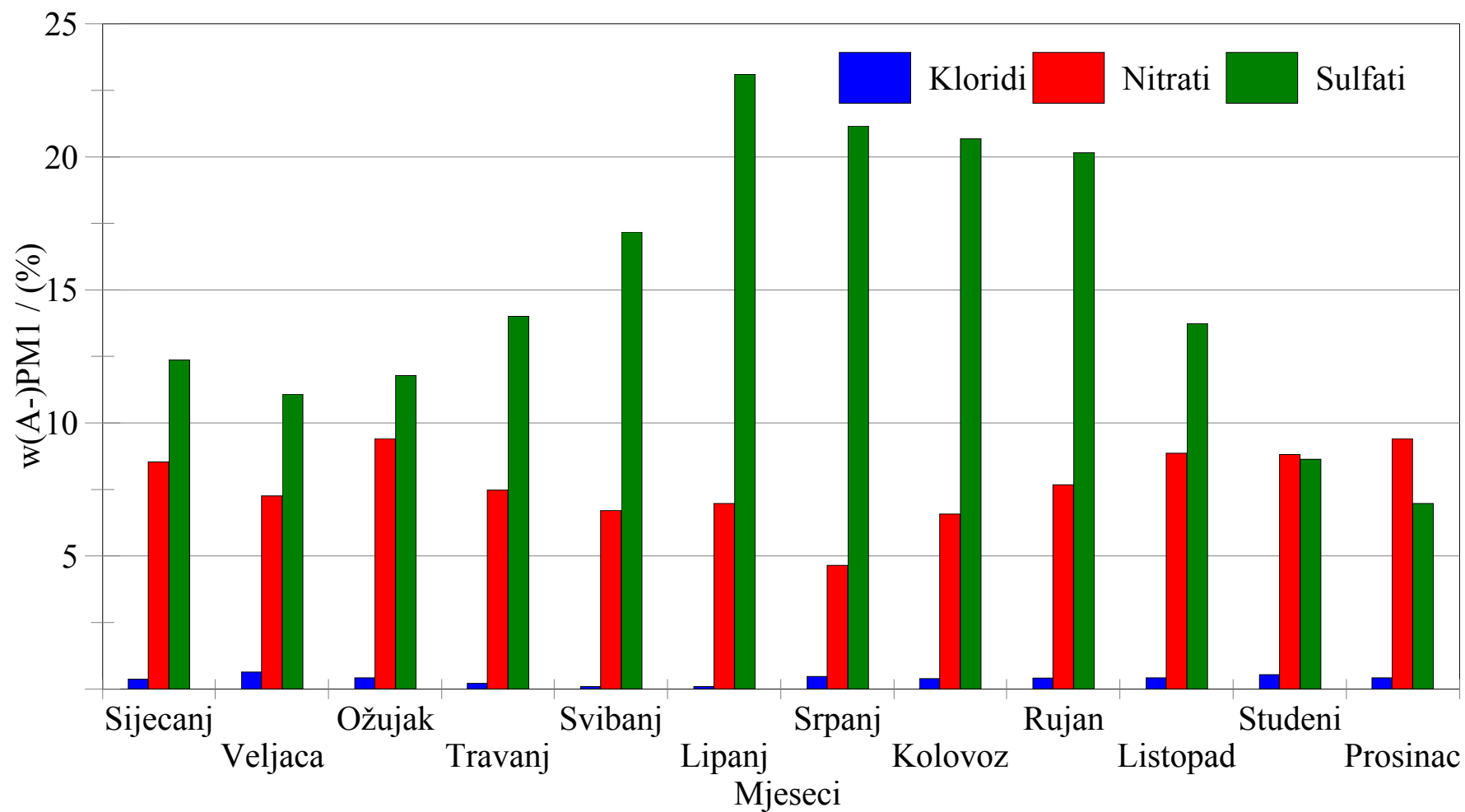
**Kretanje srednjih mjesečnih vrijednosti masenih koncentracija sulfata ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) u frakcija čestica  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  i  $\text{PM}_1$**



**Srednje mjesečne vrijednosti doprinosa (%) mase pojedinog aniona ukupnoj masi PM<sub>10</sub> frakcije čestica**

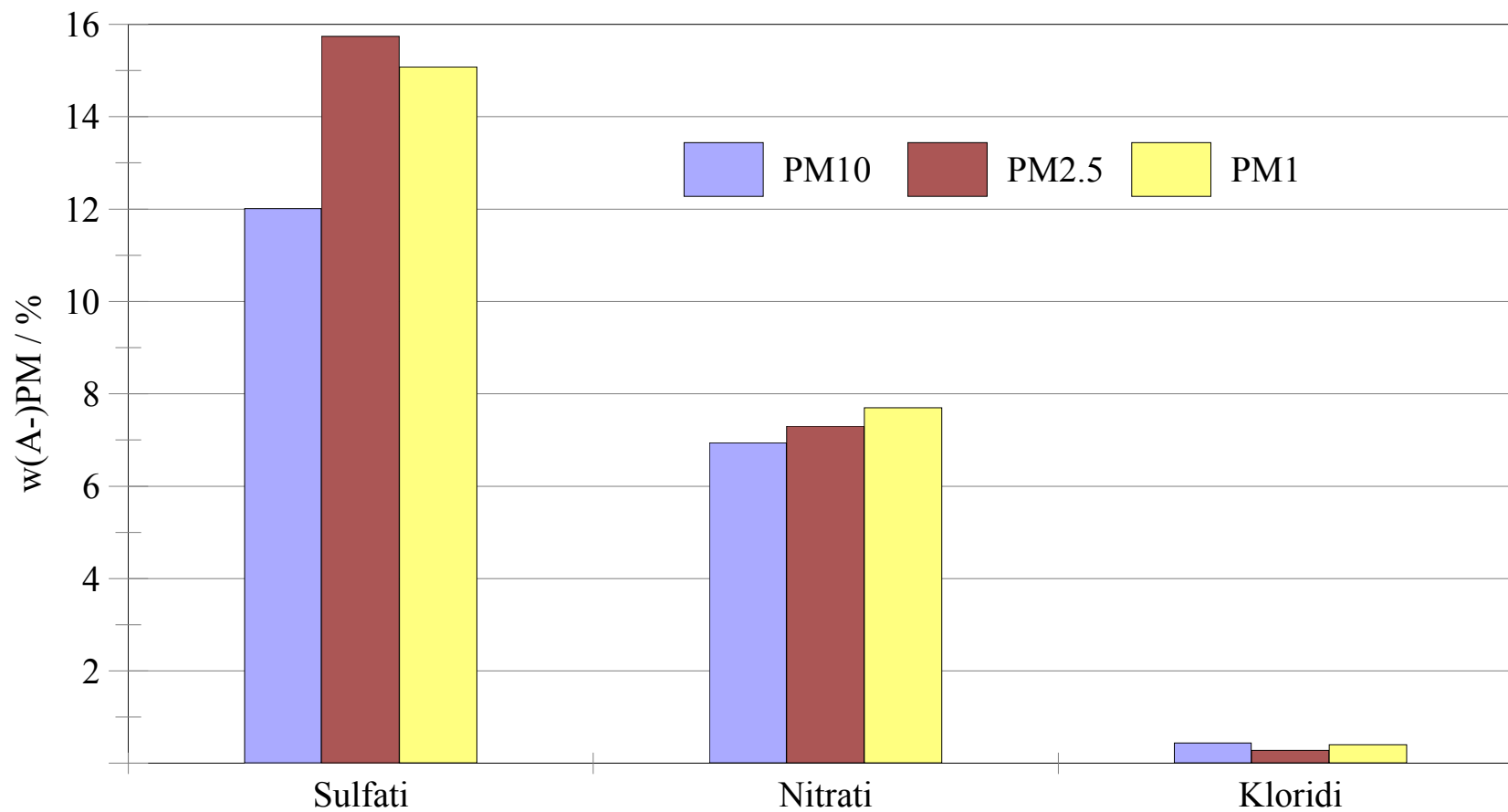


**Srednje mjesečne vrijednosti doprinosa (%) mase pojedinog aniona ukupnoj masi PM<sub>2,5</sub> frakcije čestica**

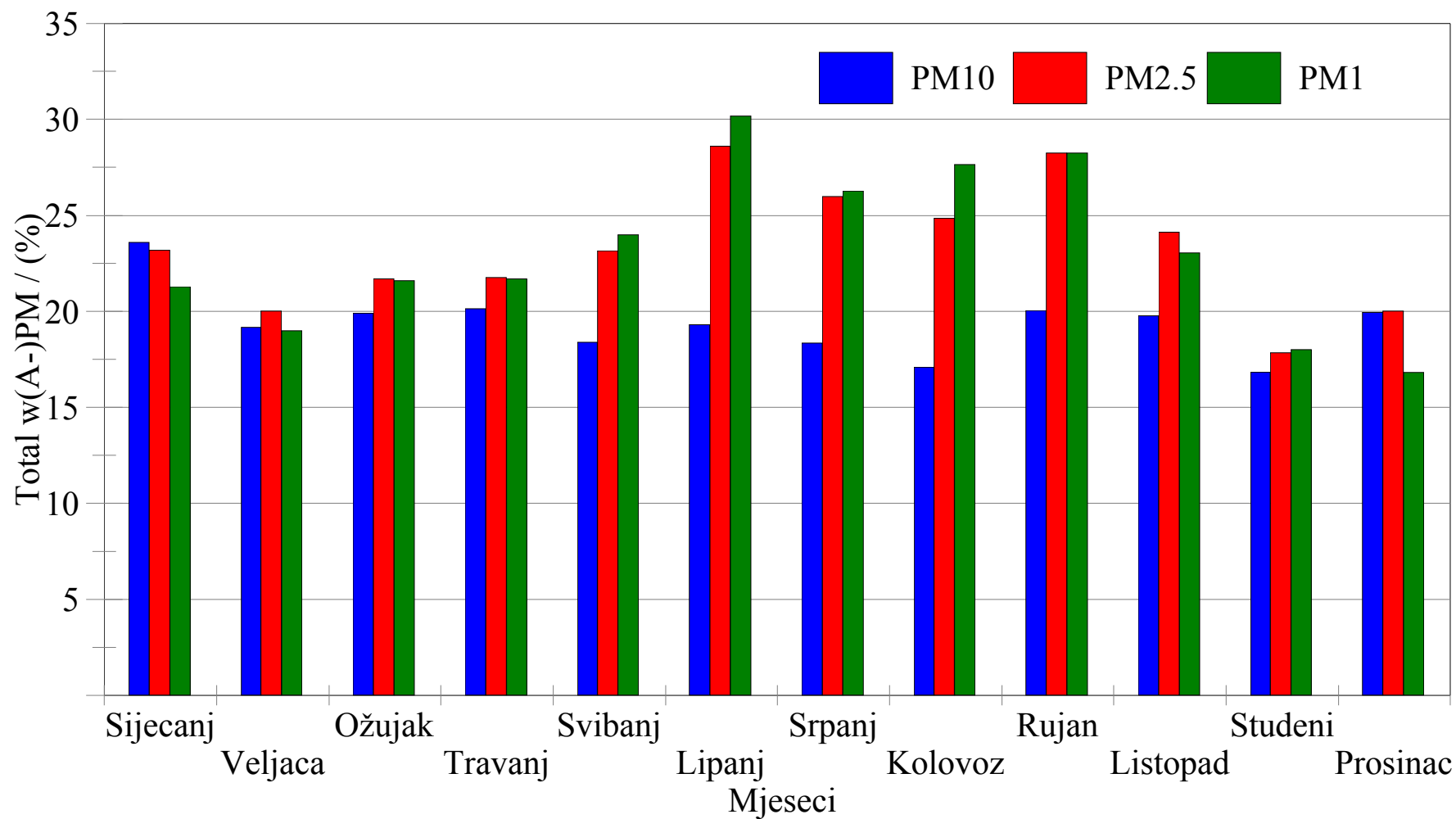


**Srednje mjesečne vrijednosti doprinosa (%) mase pojedinog aniona ukupnoj masi PM<sub>1</sub> frakcije čestica**

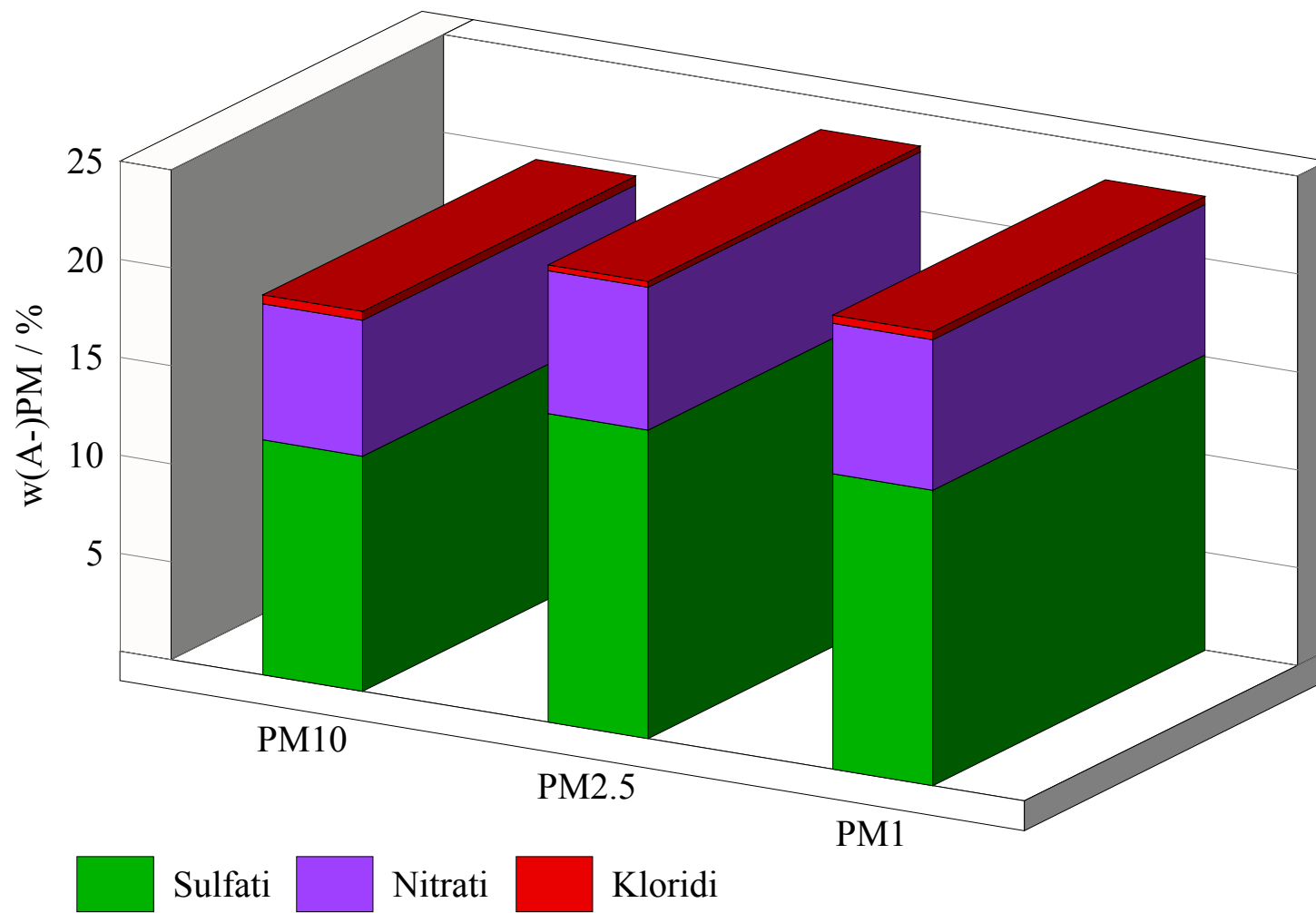




**Usporedba srednjih godišnjih vrijednosti doprinosa (%) mase aniona ukupnoj masi PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>1</sub> frakcija čestica**



**Srednje mjesečne vrijednosti ukupnog doprinosa (%) mase aniona ukupnoj masi PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>1</sub> frakcija čestica**



**Ukupni doprinos mase aniona masi  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  i  $PM_1$  frakcija čestica**

# ZAKLJUČAK

- Rezultati istraživanja odnosa kiselih komponenti u frakcijama  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  i  $PM_1$  pokazuju da su mjereni sastojci uglavnom sadržani u frakcijama čestica malih veličina.
- Razine masenih koncentracija mjenjenih onečišćenja pokazuju značajnu sezonsku ovisnost s višim vrijednostima tijekom hladnog dijela godine.

- Udio pojedinog sastojka u masi čestica  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  i  $PM_1$  je: sulfati > nitrati > kloridi.
- Doprinos mase pojedinog aniona ukupnoj masi čestica je:
  - kloridi:  $PM_{10} > PM_1 > PM_{2,5}$
  - nitrati:  $PM_1 > PM_{2,5} > PM_{10}$
  - sulfati:  $PM_{2,5} > PM_1 > PM_{10}$
- Ukupni doprinos mase aniona ukupnoj masi čestica je  $PM_{2,5} > PM_1 > PM_{10}$

Hvala na pozornosti!