Analiza metala u lebdećim česticama u zraku Južne Slavonije

Majić, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:852410

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Iva Majić

ANALIZA TEŠKIH METALA U LEBDEĆIM ČESTICAMA U ZRAKU JUŽNE SLAVONIJE

Diplomski rad

Mentor: doc.dr.sc. Elvira Kovač - Andrić

Osijek, 2020.

Zahvala

Zahvaljujem se mentorici, doc. dr. sc. Elviri Kovač – Andrić na razumijevanju, pomoći i konstruktivnim savjetima pri izradi diplomskog rada.

Zahvaljujem se Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada te dr. sc. Silvi Žužul na pomoći i strpljenju pri izradi eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Hvala mojim roditeljima i sestri na svoj podršci, ljubavi i vjeri u mene koji su mi bili potrebni u najtežim trenutcima.

Hvala prijateljima i kolegama na suosjećanju, smijehu i svakom zajedničkom učenju i druženju.

Hvala mom Luki na pažnji, razumijevanju i ohrabrivanju kroz sve moje uspjehe i neuspjehe.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

ANALIZA TEŠKIH METALA U LEBDEĆIM ČESTICAMA U ZRAKU JUŽNE SLAVONIJE

Iva Majić

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju i Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada
Mentor: doc.dr.sc. Elvira Kovač - Andrić

Sažetak:

Lebdeće čestice (eng. *Particulate Matter*, PM) su čvrste tvari ili tekućine koje se nalaze raspršene u nižim slojevima troposfere, a ubrajaju se među glavne onečišćujuće tvari.
U ovom radu prikazana je analiza podataka o izmjerenim koncentracijama lebdećih čestica PM_{10} u zraku grada Slavonskog Broda u razdoblju od 2015. do 2018. godine te analiza podataka o koncentracijama teških metala (nikla, olova, arsena i kadmija) u lebdećim česticama PM_{10}. Na temelju *Zakona o zaštiti zraka Republike Hrvatske* u kojem su propisane granične vrijednosti onečišćujućih tvari u zraku i *Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku* za promatrane prosječne dnevne vrijednosti koncentracija PM_{10} čestica u zraku na mjernoj postaju Slavonski Brod, granična vrijednost (GV) je prekoračena više od 35 puta tijekom promatranih kalendarskih godina, od 2015. do 2018. Veće vrijednosti koncentracija primijećene su tijekom zimskih mjeseci. U ovom radu izračunati su koeficijenti korelacije između analiziranih metala u PM_{10} česticama i samih lebdećih čestica PM_{10}. Sve vrijednosti izračunatih koeficijenata korelacije su pozitivne i ukazuju na međusobnu povezanost, odnosno može se pretpostaviti da imaju zajedničko podrijetlo.

Diplomski rad obuhvaća: stranica: 50, slika: 31, tablice: 4, literaturnih navoda: 35
Jezik izvornika: hrvatski
Ključne riječi: atmosfera, teški metali, lebdeće čestice, Slavonski Brod

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. Doc.dr.sc. Elvira Kovač - Andrić
2. Doc. dr. sc. Martina Šrajer Gajdošik
3. Doc. dr. sc. Martina Medvidović Kosanović

Rad je pohranjen: u knjižnici Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD **Diploma Thesis**

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate Study of Chemistry
Scientific Area: Natural Sciences
Scientific Field: Chemistry

ANALYSIS OF METAL IN PARTICULATE MATTERS IN AIR OF SOUTH SLAVONIA

Iva Majić

Thesis completed at: Department of Chemistry and Institute for Medical Research and Occupational health
Supervisor: Assist. Prof. Elvira Kovač - Andrić

Abstract:

Particulate Matter (PM) are solids or liquids that are dispersed in the lower layers of the troposphere and are among the major contaminants.
This paper presents an analysis of data on changes in the concentration of PM_{10} particles in the city of Slavonski Brod during 2015 to 2018 and an analysis of data on concentrations of heavy metals (nickel, lead, arsenic and cadmium) in free PM_{10} particles. Pursuant to the Air Protection Act of the Republic of Croatia, which prescribes limit values for air pollutants, and the Decree on air pollutant levels for the observed average daily values of PM10 particulate matter concentrations in the air at the measuring station Slavonski Brod, the limit value (GV) was exceeded more than 35 times during the observed calendar years, from 2015 to 2018. Higher concentration values were observed during the winter months. In this paper, the correlation coefficient between the analyzed metals in PM_{10} particles and the PM_{10} particles themselves were calculated. All values of the calculated correlation coefficients are positive and indicate an interrelationship, or can be assumed to have a common origin.

Thesis includes: pages: 50, figures: 31, tables: 4, references: 35
Original in: Croatian
Keywords: atmosphere, heavy metals, particulate matter, Slavonski Brod

Reviewers:

1. Assist. Prof. Elvira Kovač - Andrić
2. Assist. Prof. Martina Šrajer Gajdošik
3. Assist. Prof. Martina Medvidović Kosanović

Thesis deposited: at the Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, Osijek

Sadržaj

1. Uvod ... 1

2. Literaturni pregled ... 2

2.1. Atmosfera ... 2

2.2. Onečišćenje zraka ... 3

2.2.1. Izvori onečišćenja ... 4

2.3. Troposferski fotokemijski procesi ... 6

2.3.1. Heterogeni kemijski procesi ... 7

2.4. Lebdeće čestice ... 8

2.4.1. Učinci lebdećih čestica na zdravlje ljudi ... 11

2.4.2. Učinci lebdećih čestica na vegetaciju ... 13

2.5. Teški metali u lebdećim česticama ... 15

2.5.1. Glavni izvori teških metala i njihov utjecaj na zdravlje čovjeka ... 16

2.6. Meteorološki učinci ... 18

2.7. Obrada rezultata mjerenja ... 19

2.7.1. Regresijska i korelacijska analiza ... 19

2.7.2. Spearmanov koeficijent korelacije ... 20

2.7.3. Klaster analiza ... 21

2.7.4. Faktor obogaćivanja ... 21

3. Eksperimentalni dio ... 23

3.1. Opis mjerne postaje Slavonski Brod ... 24

3.2. Mjerni instrumenti za prikupljanje i analizu lebdećih čestica ... 26

3.3. Metode i postupak mjerenja ... 28

4. Rezultati i rasprava ... 31

5. Zaključak ... 47

6. Literatura ... 48

7. Životopis ... 50

1. Uvod

Pravo na čist zrak je temeljno ljudsko pravo koje je u posljednje vrijeme često narušeno prirodnim promjenama ili ljudskim djelovanjima. Najčešće onečišćujuće tvari su lebdeće čestice, prizemni ozon, sumporovi i dušikovi oksidi, amonijak te hlapljivi ugljikovodici. U ovom diplomskom radu biti će opisane lebdeće čestice (eng. *Particulate Matter*, PM) i njihov sastav koji ovisi o godišnjem dobu, veličini i starosti čestica te vrsti i svojstvima izvora. PM čestice su čvrste tvari ili tekućine koje se nalaze raspršene u nižim slojevima troposfere, a dijele se u tri skupine prema aerodinamičkom promjeru: grube PM_{10}, fine $PM_{2.5}$ i ultrafine $PM_{0.1}$. U njihov kemijski sastav ulaze različiti kemijski spojevi poput nitrata, organskih spojeva, sulfata, metala, soli i čestica vode. S obzirom na izvor, mogu biti primarne ili sekundarne lebdeće čestice. Primarne lebdeće čestice su u atmosferu dospjele izravno iz nekog izvora kao što je ispuh automobila. Sekundarne lebdeće čestice se u atmosferi formiraju preko nekog prekursora, a najčešći prekursori su sumporovi i dušikovi oksidi.

Cilj rada je analizirati podatke o izmjerenim koncentracijama PM_{10} čestica na području Južne Slavonije u razdoblju od 2015. do 2018. godine. Također, analizirati podatke o koncentracijama teških metala (nikla, arsena, olova i kadmija) u lebdećim česticama PM_{10} te pomoću korelacija utvrditi povezanost promatranih teških metala u PM_{10} česticama i samih PM_{10} čestica kako bi se odredio njihov izvor.

2. Literaturni pregled

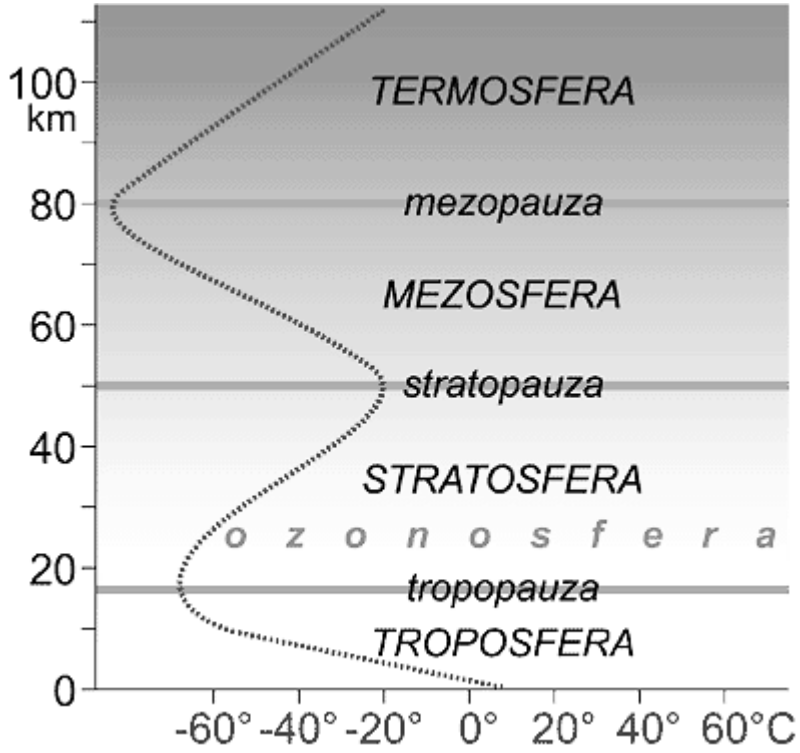
2.1. Atmosfera

Atmosfera je plinovita smjesa koja okružuje Zemlju i uz planet je vezana gravitacijskom silom. Zemljina atmosfera je mješavina plinova u kojoj su najzastupljeniji dušik (~ 78%), kisik (~ 21%) i argon (~ 0,9%) te ugljični dioksid, neon, ozon, helij, metan, kripton (manjinski plinovi) i vodena para. Osim navedenih plinova, atmosfera sadrži smjese plinovitih, čvrstih i tekućih tvari, npr. pare, amonijaka, joda, metalnih oksida nastalih kao produkt izgaranja (sumpor, fosfor) i aerosola (bakterije, pelud, dim, čađa itd.). Atmosfera se dijeli na više slojeva s obzirom na promjenu temperature s visinom (Slika 1.), a to su troposfera, stratosfera, mezosfera i termosfera.

U troposferi, najnižem sloju, temperatura opada s visinom te je najniža u tropopauzi (oko 12 km u geografskoj širini). U stratosferi, sloju iznad tropopauze, temperatura raste s visinom do stratopauze odnosno gornje granice stratosfere što je oko 50 km visine. Ova dva najniža sloja atmosfere sadrže preko 99.9% mase zraka. Zrak se u nižim slojevima troposfere i pri površini tla zagrijava apsorpcijom infracrvenog zračenja koje Zemlja emitira natrag u Svemir. Nadalje, zagrijava se i kondenzacijom vlage, trenjem o površinu tla prilikom strujanja zraka i direktnim dodirom s toplijom Zemljinom površinom. Obzirom da je u donjoj troposferi hladniji i gušći zrak iznad toplijeg dolazi do čestih vertikalnih izmjena zračnih masa. U stratosferi zračenje kratkih valnih duljina, ultraljubičasto zračenje (eng. *Ultraviolet,* UV) gotovo potpuno apsorbira prisutni ozon. Ozon apsorpcijom UV zračenja fotolizira i nastaju visoko energetski produkti te zagrijavaju stratosferski zrak.

S obzirom da je troposfera ispod stratosfere, što znači da se rjeđi i topliji zrak nalazi ispod gušćeg i hladnijeg zraka, troposfera je hidrostatski nestabilan sloj. Iz tog razloga, u troposferi se odvija proces stalnog miješanja zraka gdje se zbivaju vremenske promjene kao što su formiranje oblaka, kondenzacija isparene vode, padanje oborina i sve to u velikim količinama od 10^{14} tona godišnje[1]. Na taj način se troposfera stalno pročišćava od različitih plinova koji dospijevaju u nju prirodnim ili antropogenim djelovanjem.

Suprotno tome, stratosfera je stabilan sloj pa su izmjene zraka usporene. Sve promjene u sastavu koje mogu biti uzrokovane primjerice vulkanskim erupcijama ili padom meteora, u stratosferi se dugo zadržavaju [1,2] .



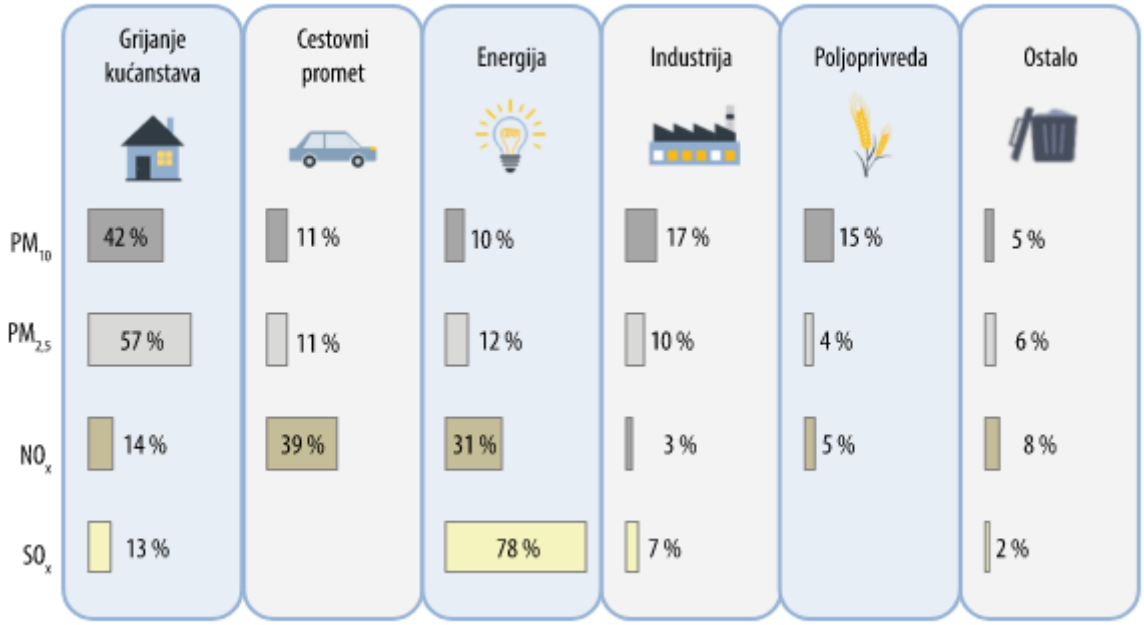
Slika 1. Dijelovi atmosfere s obzirom na promjenu temperature s visinom [2].

Mezosfera je atmosferski sloj koji se nalazi između 50 km i 80 km, a temperatura u tom sloju opada s visinom. U termosferi, koja se nalazi između 80 km i 500 km, temperatura ponovno raste.

2.2. Onečišćenje zraka

Onečišćeni zrak podrazumijeva zrak pogoršane kvalitete zbog prisutnosti jedne ili više onečišćujućih tvari koje se nalaze u atmosferi u visokim koncentracijama. Najčešće onečišćujuće tvari su lebdeće čestice PM_{10} i $PM_{2.5}$, prizemni ozon i druge npr. amonijak (NH_3), hlapljivi ugljikovodici (eng. *Volatile organic compouds,* VOC), sumporov(IV) oksid (SO_2) i dušikovi oksidi (NO_x) (dušikov(II) oksid + dušikov(IV) oksid) = NO_x). Slika 2 prikazuje postotke i izvore nekih onečišćujućih tvari[5] . Veliki problem je što onečišćujuće tvari prisutne u zraku, prelaze ogromne udaljenosti i tako utječu na kvalitetu zraka te zdravlje

i živote ljudi. Utječu na čovjeka i prirodu što na mjestu primarnog izvora tako i na mjestima koja su daleko od primarnog izvora ispuštanja onečišćujućih tvari. U nekim mjestima, najveći doprinos onečišćenju zraka predstavljaju lokalni izvori npr. cestovni promet, a u drugim mjestima zrak može biti onečišćen emisijom koja nastaje na razini grada, regije ili prijenosom onečišćujućih tvari preko državnih granica[4] .



Slika 2. Izvori onečišćujućih tvari u zraku[3].

2.2.1. Izvori onečišćenja

Postoje prirodni (biogeni) i antropogeni izvori onečišćujućih tvari. Prirodni izvori su geotermalne aktivnosti, erupcije vulkana, požari na nepristupačnim područjima, seizmičke aktivnosti, snažni vjetrovi ili transport čestica iz sušnih područja kao što je pustinjska prašina. Prirodnim izvorima smatraju se i razna prirodna isparavanja koja mogu biti nošena vjetrom. U prirodne onečišćujuće tvari spadaju aeroalergeni, dim, pepeo, vulkanski plinovi te plinovi šumskih požara, magla, meteorska prašina itd. Antropogeni izvori se dijele na pokretne i nepokretne emisijske izvore. Pokretni izvori onečišćujućih tvari su prijevozna sredstva npr. motorna vozila, plovni objekti, šumski i poljoprivredni strojevi, lokomotive, zrakoplovi, necestovni pokretni strojevi kao što su cestovni valjci, gusjeničari itd.

Nepokretni izvori dijele se u dvije kategorije; točkasti i difuzni. Točkasti izvori su svi oni koji onečišćujuće tvari ispuštaju u zrak iz određenih ispusta odnosno dimnjaka. Primjer su industrijski pogoni i postrojenja. Difuzni izvori su svi oni koji onečišćujuće tvari otpuštaju u zrak, ali one ne prolaze kroz određene dimnjake.

Najčešći onečišćujući plinovi su ugljikov(II) oksid i ugljikov(IV) oksid, sumporov(IV) oksid i sumporov(VI) oksid (od čega nastaje sumporna kiselina) te dušikovi oksidi. Halogeni elementi i njihovi spojevi se također mogu pojaviti kao onečišćujuće tvari, a to su najčešće fluor, brom, klor, klorovodik, jod te fluorovodik. Plin koji se smatra najštetnijom onečišćujućom tvari je prizemni ozon.

Sve tvari koje onečišćuju zrak dijele se u primarne i sekundarne onečišćujuće tvari. Primarne su tvari koje izravno emisijom dospijevaju u atmosferu (iz dimnjaka ili ispuha automobila). Sekundarne onečišćujuće tvari su one koje se u atmosferi formiraju iz plinovitih prekursora[5].

Za procjenu kvalitete zraka u naseljenim zonama mjere se onečišćujuće tvari:

- dušikov(II) oksid, dušikov(IV) oksid (NOx, dušikovi oksidi)
- etil benzen, benzen, toluen
- sumporov dioksid, sumporovodik
- lebdeće čestice (<10μm, PM_{10}), (<2.5μm$PM_{2,5}$), (<1μm$PM_{0,1}$)
- 1,3 - butadienozon
- *m,p*-ksilen

U cilju zaštite ekosustava, vegetacije te zdravlja i poboljšanja kvalitete života ljudi, nacionalnom legislativom koja je temeljena na pravnoj stečevini Europske unije, EU, u Republici Hrvatskoj donesen je *Zakon o zaštiti zraka* u kojem su propisane granične vrijednosti onečišćujućih tvari u zraku (tablica 1.). U *Uredbi o razinama onečišćujućih tvari* u zraku nalaze se podaci o graničnim vrijednostima (GV) i granicama tolerancije (GT) za određene onečišćujuće tvari u zraku.

Granična vrijednost je koncentracija onečišćenosti zraka ispod koje nema štetnih utjecaja na ljudsko zdravlje. GV se temelji na znanstvenim spoznajama i postignuta vrijednost se ne bi smjela prekoračiti. Granica tolerancije prikazuje postotak granične vrijednosti koji označava koliko puta ona može biti prekoračena[5,6].

Tablica 1. Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku; granične i tolerirane vrijednosti koncentracija PM_{10} [7].

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Razina granične vrijednosti (GV)	Učestalost dozvoljenih prekoračenja	Razina tolerirane vrijednosti (TV)
PM_{10}	24 sata	50 μg/m^3	GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine	75 μg/m^3 (TV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine)
	1 godina	40 μg/m^3	-	60 μg/m^3

2.3. Troposferski fotokemijski procesi

Troposfera je dinamičan sloj atmosfere u kojem varira koncentracija manjinskih plinova i čestica. U troposferu se emitiraju prizemna onečišćenja ovisno o vrsti tla, vegetaciji, naseljenosti, ljudskoj aktivnosti i vertikalnom miješanju zraka. U nižim i srednjim slojevima troposfere odvijaju se različiti kemijski procesi i dijele se na kemijske procese: plinovitih faza, tekućih faza i heterogenih (tekućih i čvrstih) faza.

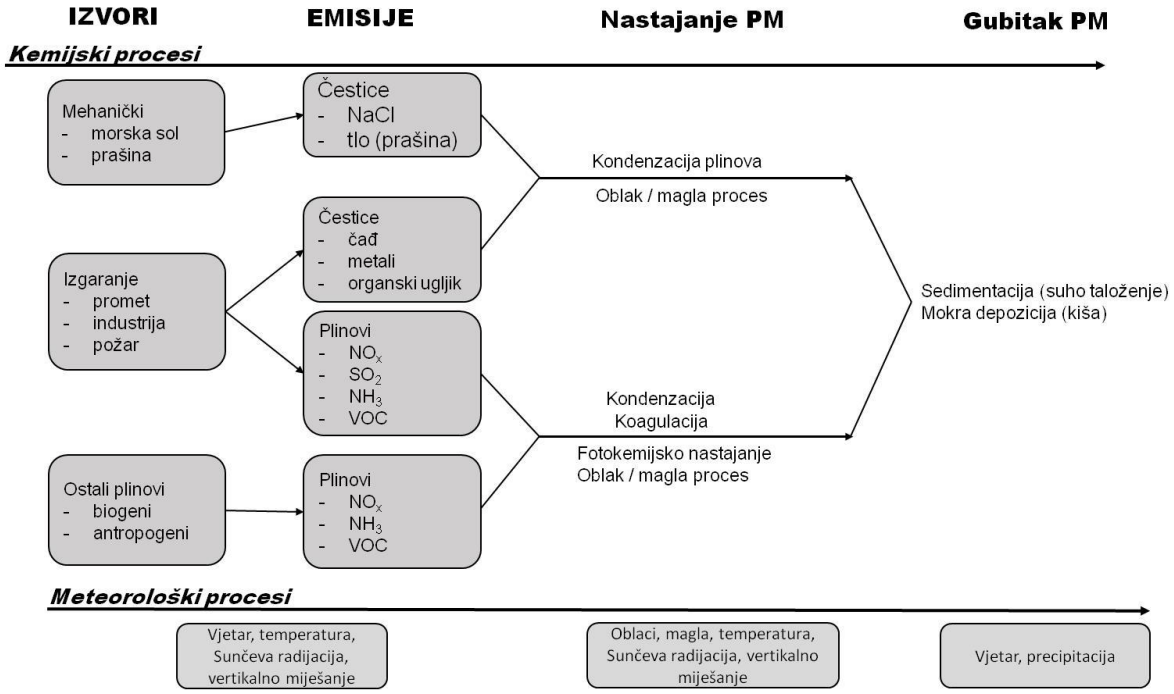
Kemijski procesi plinovitih faza podrazumijevaju niz kemijskih reakcija s radikalima pri čemu se oksidiraju hlapljivi ugljikovodici uz prisustvo dušikovih oksida i sunčevog zračenja. U ovim reakcijama ne sudjeluje metan (CH_4), iako je dosta zastupljen u atmosferi i jedan je od stakleničkih plinova. Troposferski ozon fotokemijskim reakcijama nastaje kao sekundarni onečišćivač iz prekursora dušikovih oksida (NOx) i hlapljivih ugljikovodika.

U kemijske procese heterogenih i tekućih faza uključene su reakcije aerosolnih i vodenih čestica, a to može u utjecati na razinu ozona tijekom nastajanja ili razgradnje hidroksilnih radikala ili dušičnih oksida[8,9].

2.3.1. Heterogeni kemijski procesi

Kemijski procesi koji uključuju aerosole (tekuće i čvrste čestice) u atmosferi nazivaju se heterogeni kemijski procesi. Obzirom da oblaci nastaju kao najčešći oblik suspenzije nastale kondenzacijom vodene pare, većina heterogenih kemijskih procesa odnosi se na nastanak oblaka i sličnih pojava.

Izuzev vodene pare i vode prisutno je puno tekućih i čvrstih čestica u zraku, koje nastaju direktno iz prizemnih izvora (ljudska aktivnost) ili atmosferskim kemijskim reakcijama pri čemu nastaju kao sekundarne čestice. Ove čestice se nazivaju lebdeće čestice (eng. *Particulate matter*, PM), koje su različitih dimenzija, oblika, kemijskog sastava i fizikalnih osobina. Slika 3 prikazuje izvore i mehanizme nastanka i gubitka PM čestica iz atmosfere te najznačajnije meteorološke pojave za pojedini proces. Meteorološke prilike u troposferi direktno utječu na nastanak ili gubitak PM čestica.

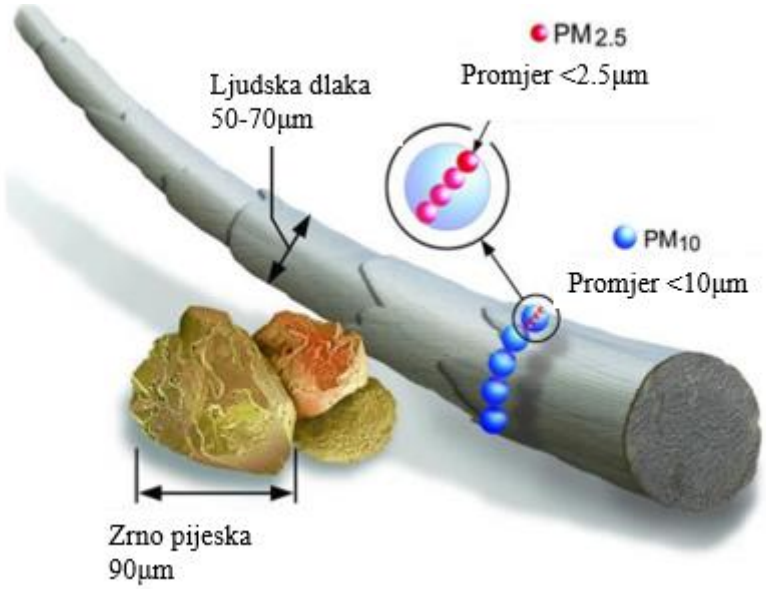


Slika 3. Izvori lebdećih čestica i mehanizmi nastanka i nestanka PM čestica iz atmosfere.

2.4. Lebdeće čestice

Lebdeće čestice (eng. *Particulate matter*, PM) su čvrste i tekuće čestice koje su raspršene u nižim dijelovima troposfere i one čine najočitiji oblik onečišćenja zraka. Mogu biti primarne, (izravno dospjele u atmosferu iz nekog izvora) i sekundarne (formirane u atmosferi iz nekog prekursora). Neki od prekursora su SO_2, NO_X, NH_3 i hlapljivi ugljikovodici. Iz prekursora se formiraju različiti spojevi kao što su amonijeve soli, fosfati ili nitrati i to najčešće fotokatalitičkim reakcijama. Iz dobivenih spojeva nastaju nove čestice u zraku ili dolazi do kondenzacije vode na primarnim česticama iz kojih nastaju sekundarne čestice koje se nalaze u obliku anorganskih i organskih aerosola koji mogu biti kapljični i čvrsti[3,5] .

Prema aerodinamičkom promjeru, lebdeće čestice se dijele u dvije skupine; PM_{10} i $PM_{2.5}$ (Slika 4.). PM_{10} čestice nazivaju se i grubim česticama te je njihov promjer manji od 10μm, a $PM_{2.5}$ čestice se nazivaju finim česticama i njihov promjer je manji od 2.5μm.

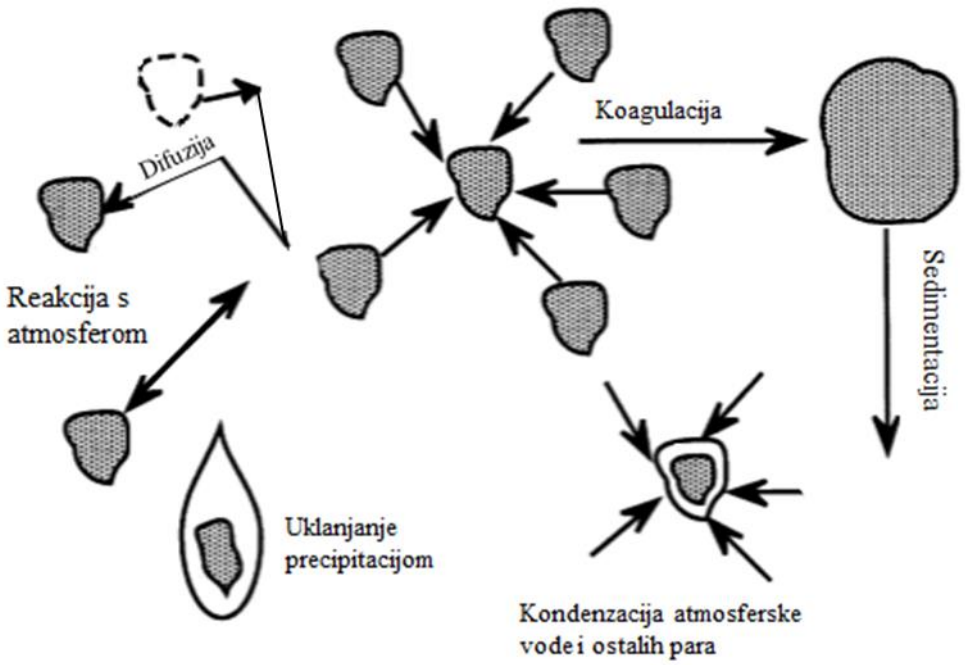


Slika 4. Usporedba veličina čestica PM_{10} i $PM_{2.5}$ sa zrnom pijeska i ljudskom dlakom[10].

Lebdeće čestice u rasponu od 0,001 do 10 μm obično se suspendiraju u zraku u blizini izvora onečišćenja poput urbane atmosfere, industrijskih postrojenja, autocesta i elektrana. Vrlo male, čvrste čestice uključuju čađu, srebrov jodid, čestice nastale sagorijevanjem i čestice morske soli. Veće čestice uključuju cementnu prašinu, prašinu tla koju otpuše vjetar, lijevanu

prašinu i prah. Tekuće čestice uključuju kišnice, maglu i sumpornu kiselinu. Čestice mogu biti organske ili anorganske.

Lebdeće čestice podliježu brojnim reakcijama u atmosferi (Slika 5.). Male koloidne čestice podliježu difuzijskim procesima. Manje čestice zgrušavaju se zajedno kako bi tvorile veće čestice. Sedimentacija ili suho taloženje čestica, koje su često dostigle dovoljnu veličinu da bi se taložilo koagulacijom, jedan je od dva glavna mehanizma za uklanjanje čestica iz atmosfere. Drugi je uklanjanje kišnim kapima i drugim oblicima oborina.



Slika 5. Procesi kojima čestice podliježu u atmosferi[11].

Kemijski procesi u atmosferi pretvaraju velike količine atmosferskih plinova u čestice. Među kemijskim vrstama koje su najodgovornije za ovu pretvorbu su organski zagađivači i dušični oksidi koji uzrokuju stvaranje ozona i fotokemijskog smoga u troposferi. Glavni udio čestica u okolišu nastaje pri pretvorbi atmosferskog plina u čestice. Pokušaji smanjenja razine čvrstih čestica zahtijevaju kontrolu istih emisija organskih i dušikovih oksida (NOx) koji su prethodnici urbanog i regionalnog stvaranja ozona. Većina kemijskih procesa koji stvaraju čestice su procesi izgaranja, uključujući i elektrane na fosilna goriva; spalionice, kamini te

kućne peći i peći za cement; motori s unutarnjim izgaranjem; požari u šumama i aktivni vulkani. Čestice iz izvora izgaranja obično se pojavljuju u rasponu veličina ispod 1 μm. Takve vrlo male čestice su posebno opasne, jer najlakše dospijevaju u alveole i vjerojatno se mogu obogatiti opasnijim sastojcima, poput toksičnih teških metala i arsena.

Lebdeće čestice mogu raspršiti svjetlost i time promijeniti smjer zraka svjetlosti bez apsorpcije zračenja. Tim procesom se smanjuje vidljivost u atmosferi. Zbog velike relativne vlažnosti zraka, dolazi do aerosolne apsorpcije vode. Upravo to uzrokuje porast njihova volumena, a posljedica toga je slabiji vizualni doseg pri raspršenju svjetlosti. Kako bi aerosolni sustav bio stabilan, čestice se moraju zadržati neko vrijeme u lebdećem stanju. Neke vrste aerosolnih sustava su:

a) prašina – čvrste čestice (veće od 1 μm) podložne sedimentaciji

b) crni dim – čvrste tvari i/ili tekućine, formiraju se nepotpunim sagorijevanjem

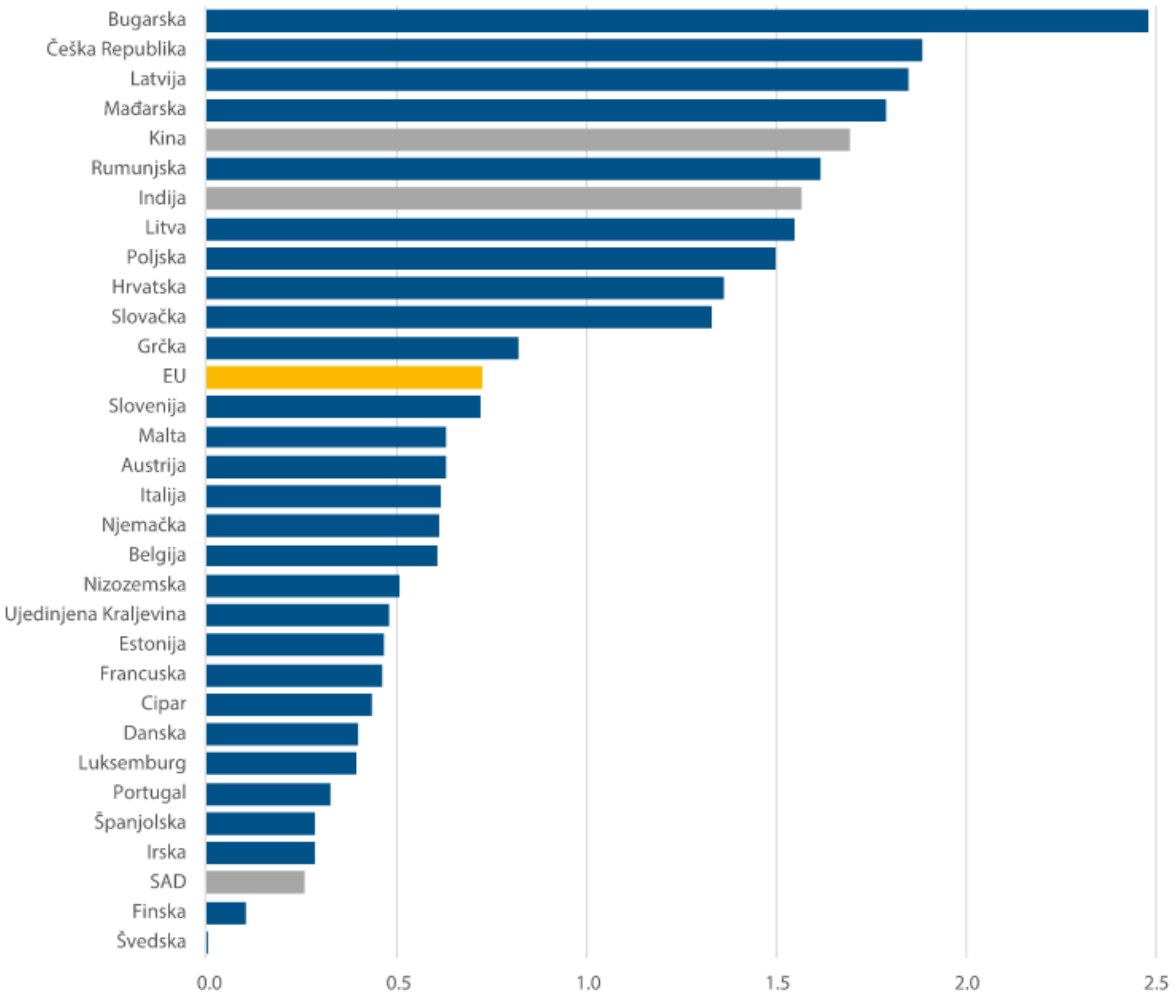
c) dimovi – metalni oksidi, štetni za ljudsko zdravlje, čestice (1-2 μm) u čvrstom i/ili tekućem stanju.

d) vodena prašina i magla – čestice (~ 20 μm) u tekućem agregacijskom stanju, formirale su se kondenzacijom vode

e) smog (eng. *smoke, fog*) – smjesa magle i dima, nastaje učinkom UV zračenja u velikim razvijenim gradovima gdje se prometom i industrijom uzrokuje visok stupanj zagađenja zraka[6,11,12] .

2.4.1. Učinci lebdećih čestica na zdravlje ljudi

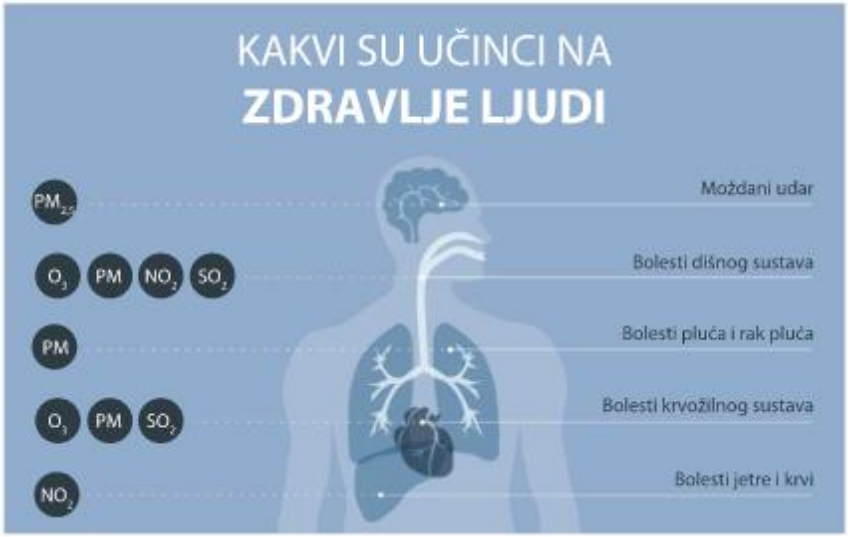
Svjetska zdravstvena organizacija (eng. *World Health Organization*, WHO) smatra kako je onečišćen zrak najveća opasnost za ljudsko zdravlje u Europi. Na Slici 6 prikazane su neke zemlje članice EU i godine zdravog života izgubljene zbog bolesti koje uzrokuje onečišćen zrak.



Slika 6. Izgubljene godine zdravog života na 100 stanovnika pojedinih zemalja EU[3].

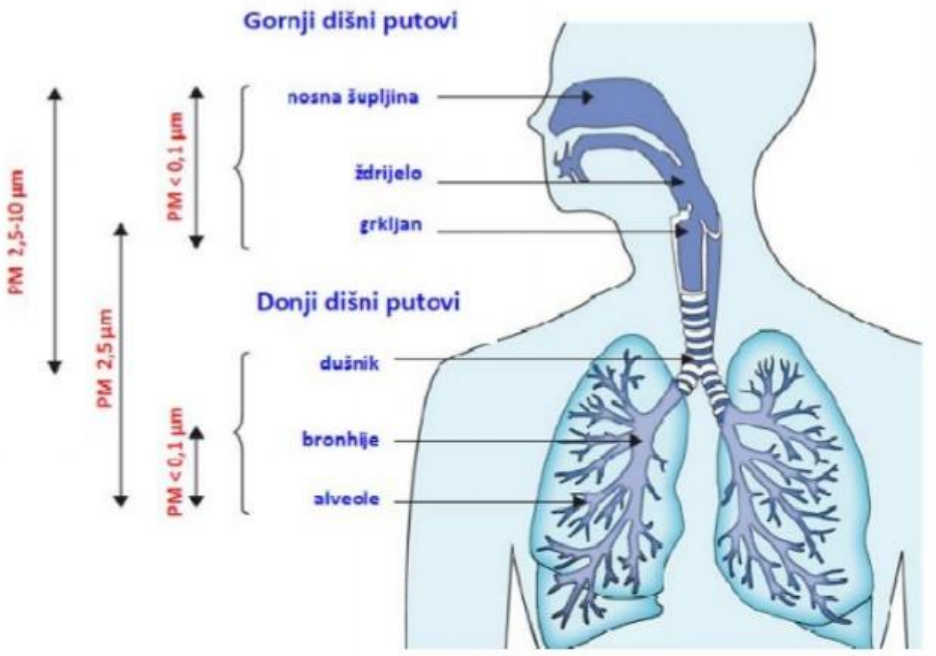
Među glavne onečišćujuće tvari pripadaju lebdeće čestice te se smatraju najštetnijim tvarima. Dugotrajna izloženost onečišćujućim tvarima uzrokuju razne bolesti (Slika 7.).

Onečišćujuće tvari u dišne putove ljudskog organizma ulaze u obliku kapljičnog ili čvrstog aerosola. Koliko će štetno djelovati na zdravlje čovjeka, ovisi o njihovoj koncentraciji, fizikalno-kemijskim svojstvima, agregatnom stanju i vremenu izloženosti. Nakon ulaska u organizam čovjeka, većina lebdećih čestica se zaustavlja u nosu zbog promjene smjera kretanja čestica. PM čestice se zadržavaju u sluznicama nosa zbog inercije što se naziva impakcija čestica. Masa i dimenzija čestica aerosola su svojstva o kojima ovisi veličina impakcije [2,3].



Slika 7. Učinci onečišćujućih tvari na ljudsko zdravlje[3].

Grube lebdeće čestice impaktiraju se na sluznicama i dlačicama nosa. Fine čestice prolaze gornje dišne putove i djelomično se talože na bronhijama. Najsitnije lebdeće čestice mogu prodrijeti skroz do alveola (Slika 8.). Topljivost lebdećih čestica je svojstvo o kojima ovisi dubina njihova prodiranja. Što su topljivije, lakše će prodrijeti kroz sluznicu nosa i brže će se resorbirati u dišnom sustavu[3].



Slika 8. Raspodjela aerosola prema veličini u dišnom sustavu[2].

2.4.2. Učinci lebdećih čestica na vegetaciju

Izloženost određenoj koncentraciji lebdećih čestica u zraku može dovesti do različitih fitotoksičnih reakcija, ovisno o smjesi deponiranih čestica. Taloženje čestica i učinci na vegetaciju neizbježno uključuju (1) nitrate i sulfate (kiselo taloženje) te (2) elemente u tragovima i teške metale, uključujući olovo. Minerali prašine su općenito manje topljivi i manje reaktivni u odnosu na sulfate i nitrate koji stvaraju antropogene kisele čestice. Prašina s pH vrijednostima ≥ 9 može prouzrokovati izravne ozljede tkiva lista na kojima se talože ili neizravno putem izmjene pH tla. Prašine koje nose otrovne topljive soli također će imati štetne učinke na biljke.

Izmjena energije između vegetacije i atmosfere uključuje apsorpciju i pretvorbu kratkovalnog zračenja i emisiju dugovalnog zračenja. Prašina taložena na površini lista mijenja svoja optička svojstva, posebno refleksiju površine u vidljivom i kratkovalnom rasponu infracrvenog zračenja te se smanjuje količina svjetlosti dostupne za fotosintezu. Prašina koja se nakupila na listovima površine može ometati difuziju plina između lista i zraka. Sedimentacija grubih čestica više utječe na gornje površine listova.

Uklanjanje čestica prašine vegetacijom putem presretanja iz atmosfere poboljšava kvalitetu zraka u urbanim područjima blizu prometnica. Svojstva i čestica i vegetacije važni su u odlučivanju njihovih interakcija i posljedično djelotvornost uklanjanja čestica iz atmosfere. Lišće, osjetljivi i vrlo izloženi dijelovi biljke, mogu djelovati kao adsorberi u zagađenom okolišu. Sposobnost lišća kao receptora za čestice prašine ovisi o njihovoj geometriji površine, filotaksi, epidermalnim i kutikularnim osobinama, pubertetu listova i visini krošnje stabala. Istraživanja pokazuju da se stabla otporna na onečišćenje mogu koristiti za razvoj zelenog pojasa[13] .

2.5. Teški metali u lebdećim česticama

Metali koji se najčešće mjere i analiziraju u okolišu na temelju njihove toksičnosti i/ili biološkog značaja su krom (Cr), olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), arsen (As), bakar (Cu), mangan (Mn), nikal (Ni), cink (Zn) i srebro (Ag). Što se tiče svojstava teških metala, većina ih ima visoku gustoću.

Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer,* IARC) klasificirala je teške metale u tri kategorije na temelju njihovih studija o kancerogenosti tih metala na ljudima. Metali prve grupe dokazano su kancerogeni za ljude. Spojevi grupe 2A vjerojatno su kancerogeni, a spojevi skupine 2B mogu biti kancerogeni. U treću skupinu spadaju spojevi koji nisu kancerogeni za ljude. S obzirom na kancerogenu prirodu teških metala arsen i njegovi spojevi, kadmij i njegovi spojevi, šesterovalentni krom te metalni nikal i njegovi spojevi kancerogeni su za ljude i pripadaju prvoj skupini. Povezani su s karcinomima pluća, jetre, nosa i bubrega. Neorganski spojevi olova pripadaju 2A grupi, a metalni Pb i metil živa skupini 2B. Metalni Cr, trovalentni Cr, metalna živa i organski Pb spojevi navedeni su kao spojevi iz skupine 3[14] .

Priroda PM čestica može biti anorganska, organska ili njihova mješavina koja daje organske spojeve između 10% i 40% mase PM. Među anorganskim elementima koji čine PM čestice, važne skupine koje treba uzeti u obzir su teški metali i drugi toksični elementi koji potječu iz različitih izvora okoliša. Neki od ovih elemenata, kao što su As, Pb, Cd, Hg, Zn, Ni, Cu i Cr, zanimljivi su zbog svog toksičnog karaktera, dok su drugi, poput željeza (Fe), kalcija (Ca), barija (Ba) i mangana (Mn) uglavnom povezani sa Zemljinom korom. Neki elementi, poput As, Ni, vanadija (V), Cd i Mn, regulirani su smjernicama WHO s maksimalnom vrijednošću od 1000 ng/m^3 za tri prva elementa te 5 ng/m^3 i 150 ng/m^3 za Cd i Mn. Koncentracija Pb zbog svojih respiratornih, neuroloških i kancerogenih učinaka te svog akumulacijskog karaktera u ljudskom tijelu, regulirana je Nacionalnim standardima kvalitete okolišnog zraka s vrijednošću do 1,5 mg/m^3 i Direktivom europskog zakonodavstva s godišnjom graničnom vrijednošću od 500 ng/m^3. Zbog negativnog utjecaja na zdravlje ljudi As, Ni i Cd također su uključeni u predstojeći EU standard, s vrijednostima 6, 20, i 5 ng/m^3 [15] .

2.5.1. Glavni izvori teških metala i njihov utjecaj na zdravlje čovjeka

Arsen (As) je povezan s velikim brojem poremećaja u kardiovaskularnom, krvožilnom, respiratornom, imunološkom, živčanom, bubrežnom, endokrinom, jetrenom, reproduktivnom i razvojnom sustavu. Nadalje, dostupna literatura evidentno pokazuje da fetalna izloženost arsenu izaziva epigenetske učinke i uzrokuje veću patološku osjetljivost u starijih odraslih osoba. Glavne emisije As dolaze od topionica metala i izgaranja goriva.

Kratkoročni učinci izloženosti kadmiju (Cd) uključuju respiratorne upale, dok dugotrajna izloženost kadmiju uzrokuje oštećenja jetre, pluća, kostiju, imunološkog sustava, krvotvornog i živčanog sustava. Postojeći dokazi upućuju na to da udisanje Cd uzrokuje genomsku osjetljivost putem zamršenih i višekomponentnih mehanizama. Glavni izvori kadmija su antropogeni, poput topljenja i prerade obojenih metala, proizvodnja željeza i čelika i proizvodnje cementa, izgaranje fosilnih goriva i spaljivanje komunalnog otpada. Također, jedni od glavnih izvora kadmija u zraku su čestice prašine, vulkanske erupcije, šumski požari i industrijske aktivnosti koje uključuju Cd. Ljudi su često izloženi kadmiju udisanjem dima cigarete. Jednom kada Cd uđe u ljudsko tijelo, može se učinkovito zadržati i akumulirati tijekom života. Izloženost velikim količinama kadmija izrazito je povezana s povećanim rizikom za karcinom bubrega.

Izloženost niklu (Ni) može uzrokovati dermatitis i poremećaje u respiratornom sustavu. Nikal se oslobađa izgaranjem loživog ulja (npr. za potrebe grijanja ili proizvodnje električne energije), rudarstvom, spaljivanjem otpada i iz mulja iz otpadnih voda, proizvodnjom čelika, gaziranjem i izgaranjem ugljena. Visoke koncentracije Ni primijećene su i u saharskoj prašini.

Olovo (Pb), premalo zastupljeno u Zemljinoj kori, određuje patološke učinke u živčanom i moždanom sustavu. Glavni izvori su izgaranje fosilnih goriva, spaljivanje otpada i proizvodnja obojenih metala, željeza, čelika i cementa. Pb može prijeći velike zračne udaljenosti prije nego što se spusti na tlo. Zdravstveni učinci izloženosti Pb kod djece uključuju probleme ponašanja i učenja, niži IQ i hiperaktivnost, usporeni rast, probleme sa sluhom i anemiju. Kod trudnica može smanjiti rast fetusa i uzrokovati prerano rođenje[14,16] . U tablici 2 prikazani su gornji i donji pragovi procjene kvalitete zraka za olovo, arsen, nikal i kadmij u ukupnim PM_{10} lebdećim česticama za zaštitu ljudi.

Tablica 2. Gornji i donji pragovi procjene kvalitete zraka za olovo, arsen, nikal i kadmij u ukupnim PM_{10} lebdećim česticama za zaštitu ljudi[7].

Onečišćujuća tvar	Prag procjene	Iznos praga procjene
Olovo u PM_{10}	gornji	0,35 $\mu g/m^3$ (70% GV)
	donji	0,25 $\mu g/m^3$ (50% GV)
Arsen u PM_{10}	gornji	3,6 ng/m^3 (60% GV)
	donji	2,4 ng/m^3 (40% GV)
Nikal u PM_{10}	gornji	14 ng/m^3 (70% GV)
	donji	10 ng/m^3 (50% GV)
Kadmij u PM_{10}	gornji	3 ng/m^3 (60% GV)
	donji	2 ng/m^3 (40% GV)

2.6. Meteorološki učinci

Meteorološki uvjeti, poput brzine vjetra, smjera vjetra, temperature i vlažnosti zraka utječu na koncentracije čestica koje sadrže teške metale. Na kretanje atmosferskog zraka su utječu relativna vlažnost i temperatura zraka. Razni uvjeti o kojima ovisi kvaliteta zraka su transport onečišćujućih tvari, emisija i stvaranje primarnih i sekundarnih onečišćujućih tvari, uklanjanje onečišćujućih tvari iz atmosfere[6,14] .

Plinove, neovisno o njihovom podrijetlu, većinom emisije dovode u troposferski sloj atmosfere. Poslije emisija, onečišćujuće tvari mogu biti raspršene što je uzrok njihovih malih koncentracija ili koncentracija u manjem volumenu što rezultira onečišćenjem. Sporo vertikalno miješanje zraka s onečišćujućim tvarima nastaje uslijed stabilnih atmosferskih uvjeta te ako je brzina vjetra jednaka nuli. Temperaturne razlike ograničavaju miješanje zraka te stabilnost atmosfere. Onečišćujuće čestice, u području s nižim tlakom usporavaju brzinu gibanja i temperatura im se smanjuje. Kada čestice padaju u niže slojeve troposfere, raste im temperatura, ali se smanjuje volumen zraka, a zrak se širi i hladi kada se uzdiže u atmosferu. Temperatura lebdećih čestica može se razlikovati od temperature njihove okoline. Vertikalno miješanje podrazumijeva mnoge čestice koje padaju ili se uzdižu.

Koncentracije lebdećih čestica ovise o meteorološkim uvjetima. Dva su načina taloženja lebdećih čestica, a to su suho odnosno gravitacijsko taloženje i mokro tj. oborinsko taloženje. Kada čestice padnu u niže slojeve atmosfere, volumen im opada dok im temperatura raste te se to naziva suhim taloženjem. Mokro taloženje podrazumijeva udruživanje kapljica vode koje su nastale iz oblaka. Faktori koji utječu na onečišćenje zraka nekog područja su meteorološki uvjeti, veličina i raspodjela emisija koje se odvijaju na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj razini[6,8].

2.7. Obrada rezultata mjerenja

Koncentracije analiziranih metala u lebdećim česticama PM_{10} su promatrane varijable koje su opisane statističkim analizama. Koncentracije mjerenih atmosferskih onečišćivača najčešće se iskazuju satnim ili dnevnim prosjekom. Funkcija gustoće raspodjele $p(x)$ analiziranih onečišćujućih tvari prikazuje se grafičkim prikazom, poput histograma ili linijskih dijagrama u kojima je jasno vidljiv raspon i distribucija podataka. Funkcija raspodjele jednostavno pokazuje koliko se često onečišćujuće tvari pojavljuju u određenom vremenskom razdoblju.

2.7.1. Regresijska i korelacijska analiza

Analiza metala u lebdećim česticama PM_{10} za vremensko razdoblje od 4 godine temelji se na regresijskoj i korelacijskoj analizi. Korelacijska analiza iskazuje stupanj povezanosti između promatranih varijabli, njen oblik, jačinu i smjer . Regresijska analiza se koristi kako bi se ustanovila međusobna ovisnost jedne varijable o drugoj ili više njih. U radu je korišten najjednostavniji regresijski model, model jednostavne linearne regresije:

$$y = a + bx \quad (1).$$

Odsječak na osi y se označava s a (metal) i izračunava se prema izrazu:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{N} Y_i}{N} - b\frac{\sum_{i=1}^{N} X_i}{N} = \overline{Y} - b\overline{X} \quad (2),$$

a pokazuje vrijednost zavisne varijable (metala) kada je nezavisna varijabla (PM_{10}) jednaka nuli. Nagib pravca se označava s b (regresijski koeficijent ili koeficijent smjera):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i Y_i - \overline{Y}\sum_{i=1}^{N} X_i}{\sum_{i=1}^{N} X_i^2 - \overline{X}\sum_{i=1}^{N} X_i} \quad (3).$$

Metodom najmanjih kvadrata procjenjuju se *a* i *b*. Zbroj kvadrata vertikalnih odstupanja točaka u dijagramu rasipanja od traženog pravca regresije mora biti minimalan. Regresijski koeficijent pokazuje za koliko se u prosjeku mijenja vrijednost zavisne varijable za jediničnu promjenu nezavisne varijable. Nagib regresijskog pravca može imati pozitivan (pravac raste) ili negativan (pravac pada) predznak.

Korelacija koja je korištena u ovom radu je *r* korelacija (gdje je *r* Pearsonov koeficijent korelacije) koja se računa prema izrazu:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i Y_i - N\overline{XY}}{\sqrt{(\sum_{i=1}^{N} X_i^2 - N\overline{X^2})(\sum_{i=1}^{N} Y_i^2 - N\overline{Y^2})}} \quad (4),$$

gdje je *N* - broj parova, *X* - varijabla, *Y* - varijabla. Pearsonov koeficijent korelacije podrazumijeva linearan odnos, točke su grupirane oko pravca i vrijednosti obje skupine podataka sukladno rastu. Koeficijentima korelacije određuje se stupanj i smjer povezanosti između promatranih elemenata, ukoliko dva elementa pokazuju značajnu korelaciju može se pretpostaviti da potječu iz sličnih/istih izvora[17]. Vrlo jednostavno se korelacijska analiza prikazuje dijagramom raspršenja. S obzirom na raspored točaka u dijagramu može se zaključiti jesu li *X* i *Y* varijable korelirane ili nisu.

2.7.2. Spearmanov koeficijent korelacije

Spearmanov koeficijent korelacije ranga (označava se grčkim slovom ρ ili kao r_s,), je neparametarska mjera statističke ovisnosti između dviju varijabli. On procjenjuje koliko se dobro može odnos između dvije varijable opisati pomoću monotone funkcije (strogo rastuća ili strogo padajuća na cijeloj domeni). Ako nema ponavljanja vrijednosti podataka, savršena Spearmanova korelacija +1 ili -1 nastaje kada je svaka od varijabli savršena monotona funkcija druge varijable. Rezultat Spearmanovog koeficijenta korelacije daje približnu vrijednost koeficijenta korelacije koji se tretira kao njegova dovoljno dobra aproksimacija. Prilikom korištenja Spearmanovog koeficijenta, vrijednosti varijabli potrebno je rangirati i na takav način svesti na zajedničku mjeru. Najjednostavniji način rangiranja je da se najmanjoj vrijednosti svake varijable dodijeli rang 1, slijedećoj po veličini rang 2 i tako sve

do posljednje kojoj se dodjeljuje maksimalan rang. Izračunavanje koeficijenta radi se korištenjem vrijednosti pridijeljenih rangova.

Izraz za izračun Spearmanovog koeficijenta korelacije je:

$$r_s = 1 - \frac{6\sum d_i^2}{n(n^2-1)} \quad (5),$$

gdje je *d* razlika vrijednosti rangova dvije promatrane varijable, a *n* je broj različitih serija[18,19].

2.7.3. Klaster analiza

Klaster analiza je statistička metoda koja utvrđuje homogene grupe objekata. U klaster analizi se grupiraju promatrane grupe ili klasteri na način da se slične jedinice nađu u istom klasteru (eng. *Cluster* - skupina "istovrsnih tvari", grozd, skupiti na hrpu). Klaster analiza ima dva pristupa, hijerarhijski i nehijerarhijski. Hijerarhijskom metodom kao krajnji rezultat dobije se dendrogram, grafički prikaz klastera. U nehijerarhijskom pristupu istražitelj sam određuje broj klastera na temelju ranijih analiza. Mjere udaljenosti u dendrogramu pokazuju sličnost između dvije varijable. Slične varijable imaju male mjere udaljenosti i sličnost je velika. Izbor mjere udaljenosti zasniva se na osobinama varijabli i algoritmu za formiranje klastera te postoji nekoliko mjera udaljenosti između varijabli za formiranje klastera. Najčešće se za formiranje klastera koristi standardna Euklidova udaljenost, *d* i ona se izračunava kao kvadratni korijen iz sume kvadriranih razlika vrijednosti za svaku varijablu (*X*,*Y*)[20]:

$$d\ (X,Y) = \sqrt{\sum((X_i - Y_i)^2} \quad (6).$$

2.7.4. Faktor obogaćivanja

Doprinos antropogenih emisija na elemente (metale) u zraku može se izračunati korištenjem faktora obogaćivanja (eng. *Enrichment factors* , EF)[21,22].

Referentni elementi za izračunavanje ovog faktora su silicij, aluminij i željezo jer su prisutni u Zemljinoj kori i na njih značajno ne utječe zagađenje. U ovom diplomskom radu kao

referentni metal korišten je aluminij jer se smatra da potječe isključivo iz Zemljine kore[23]. Faktor obogaćivanja bilo kojeg elementa M u odnosu na referentni (ne zagađeni) element računa se prema izrazu:

$$\mathrm{EF} = \frac{(M/R)\ Zrak}{(M/R\ )Zemljina\ kora} \quad (7),$$

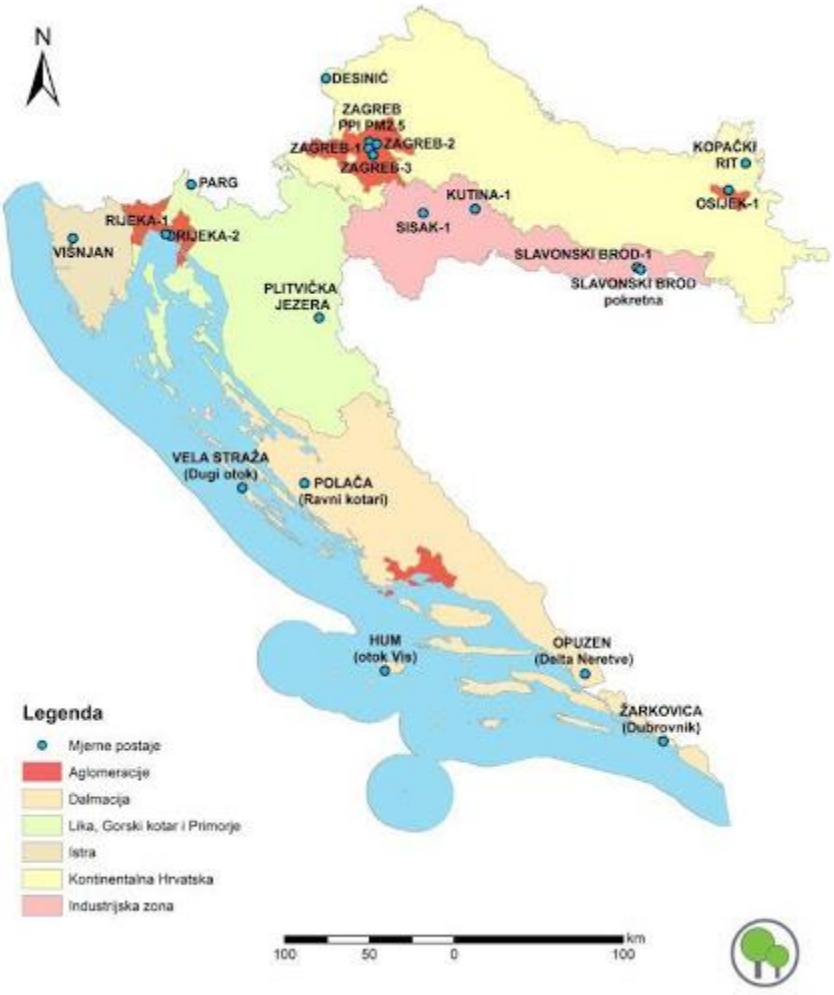
gdje je EF faktor obogaćivanja, *M* je metal, a *R* je referentni metal. Omjer (*M*/*R*) *Zrak* je omjer koncentracije *M* prema *R* u uzorku lebdeće čestice, a (*M*/*R*) *Zemljina kora* je prosječni omjer koncentracije *M* u *R* u referentnom materijalu, Zemljinoj kori. Ovisno o dobivenoj EF vrijednosti može se pretpostaviti podrijetlo, odnosno koliki je antropogeni doprinos metala u lebdećoj čestici.

Ukoliko EF vrijednost iznosi: < 1 pozadinska (prirodna) koncentracija; 1 – 2 minimalno obogaćivanje, 2 – 5 umjereno obogaćivanje, 5 – 20 značajno obogaćivanje, 20 – 40 vrlo visoko obogaćivanje i > 40 izuzetno visoko obogaćivanje[24].

Općenito, ako je vrijednost EF do 1 tada je dominantan izvor metala Zemljina kora, odnosno pretpostavlja se da je metal prisutan u lokalnom tlu, dok vrijednost EF iznad 40 ukazuje da je metal dospio u zrak tijekom ljudskih aktivnosti, odnosno da je antropogenog podrijetla. Srednje vrijednosti zastupljenosti elemenata u Zemljinoj kori preuzete su iz literature[25].

3. Eksperimentalni dio

U svrhu izrade diplomskog rada, analizirale su se koncentracije teških metala (olovo, nikal, kadmij i arsen) u lebdećim česticama u zraku Južne Slavonije. Pratili su se podaci tijekom četiri godine (2015. – 2018.) na području Slavonskog Broda. Analizirali su se validirani podatci iz Hrvatske agencije za okoliš i prirodu koja provodi mjerenja kvalitete zraka u Republici Hrvatskoj. Na Slici 9 prikazana je državna mreža za praćenje kvalitete zraka u Republici Hrvatskoj.



Slika 9. Državna mreža za praćenje kvalitete zraka[26].

3.1. Opis mjerne postaje Slavonski Brod

Na sjeveroistočnom dijelu Republike Hrvatske, na sjevernoj obali rijeke Save uz granicu s Bosnom i Hercegovinom smješten je grad Slavonski Brod koji je središte Brodsko - posavske županije. Zemljopisno se Slavonski Brod nalazi između 45° 15' sjeverne zemljopisne širine 18° 00' istočne zemljopisne dužine. Najniža nadmorska visina Slavonskog Broda je 90 m, a najviša iznosi 262 m. Prevladava umjereno kontinentalna klima[16]. Na Slici 10 prikazan je Slavonski Brod iz ptičje perspektive[27].



Slika 10. Slavonski Brod iz ptičje perspektive[28].

U Slavonskom Brodu postoje dvije mjerne postaje, Slavonski Brod 1 i Slavonski Brod 2. U ovom diplomskom radu korišteni su podatci iz mjerne postaje Slavonski Brod 1. Mjerna postaja Slavonski Brod 1 (Slika 11.) smještena je između 45° 9' 34,10" sjeverne geografske širine i 17° 59' 42,36" istočne geografske dužine. Mjerna postaja pripada državnoj mreži za trajno praćenje kvalitete zraka. Postaja se nalazi u industrijskoj zoni grada. Postaja je aktivna od 30.01.2010. godine, a glavni ciljevi su joj procjena utjecaja onečišćujućih tvari na zdravlje ljudi i okoliš te praćenje trenda. Onečišćujuće tvari čije se koncentracije mjere na mjernoj postaji Slavonski Brod 1 su: etil benzen, dušikovi oksidi, sumporov(IV) oksid, lebdeće

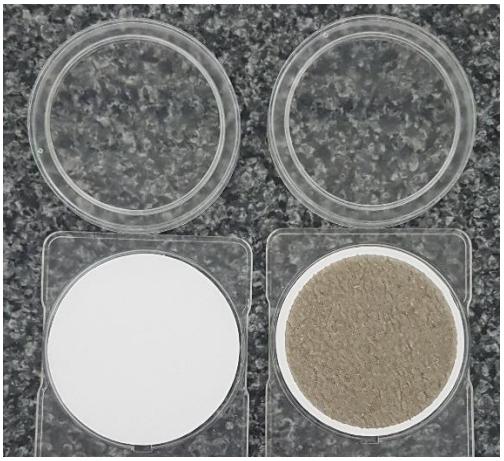
čestice (<10μm), benzen, lebdeće čestice (<1μm), ozon, toluen, *m,p*-ksilen, lebdeće čestice (<2.5μm), sumporovodik[29,30] .



Slika 11. Mjerna postaja Slavonski Brod 1[30].

3.2. Mjerni instrumenti za prikupljanje i analizu lebdećih čestica

Lebdeće čestice sakupljane su kroz 24 sata na kvarcne filtere (Slika 13.). Daljnja analiza PM čestica se radi na Institutu za medicinska istraživanja u Zagrebu. Iz razlike masa praznog filtera i filtera sa sakupljenim lebdećim česticama dobije se masa lebdećih čestica. Kvarcni filteri vagani su na vagi *Mettler Toledo* sa osjetljivošću od 10^{-6} g (Slika 14.).



Slika 13. Prazni kvarcni filter i kvarcni filter sa sakupljenim lebdećim česticama.



Slika 14. *Mettler Toledo* vaga sa osjetljivošću od 10^{-6} g.

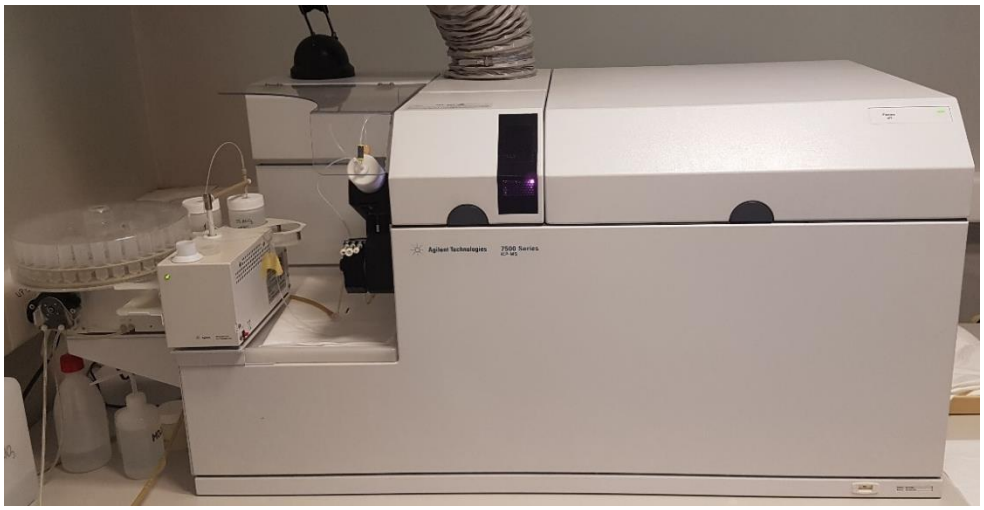
Za prevođenje teških metala iz lebdećih čestica, u otopinu, korištena je koncentrirana dušična kiselina te je otopina bila izložena povišenoj temperaturi i tlaku u mikrovalnom reaktoru *High Performance Microwave Reactor – UltraCLAVE* proizvođača *Milestone.* Mikrovalni reaktor se zagrijava do 240 °C gdje su uzorci izloženi tlaku od 80 bara (Slika 15.). Prednosti *UltraCLAVE* mikrovalnog reaktora su brzina, kakvoća rezultata, obnovljivost i ne zagađuje laboratorij ili okoliš. *UltraCLAVE* se temelji na dizajnu autoklava visokog tlaka: u njegovom središtu je jedna velika komora koja sadrži reakcijski uzorak koji je prethodno izložen tlaku (max. tlak je 200 bara) s inertnim plinom i zatim zagrijavan u mikrovalnoj peći. Komora pod tlakom služi istovremeno kao mikrovalna šupljina i reakcijska posuda[31].



Slika 15. Mikrovalni reaktor *High Performance Microwave Reactor – UltraCLAVE*.

Za analizu teških metala u lebdećim česticama korišten je maseni spektrometar uz induktivno spregnutu plazmu (ICP – MS) serija 7500 proizvođača *Agillent*.

ICP-MS omogućuje metodu za analizu elemenata u različitim vrstama uzoraka (iz okoliša, hrane, vode). Pri masenoj spektrometriji uz induktivno spregnutu plazmu, induktivno spregnuta plazma se koristi kao ionizacijski izvor, a za detekciju se koristi masena spektrometrija. Analize ICP-MS-om mogu biti kvalitativne, polukvantitativne i kvantitativne analize.



Slika 16. Maseni spektrometar s induktivno spregnutom plazmom

Agilent 7500 Series ICP-MS.

3.3. Metode i postupak mjerenja

Uzorci lebdećih čestica sakupljaju se kroz 24 sata na kvarcnim filterima. Gravimetrijskom analizom odredi se masa lebdećih čestica iz razlike masa praznog filtera i filtera sa uzorkom. Nakon gravimetrijske analize, teški metali iz lebdećih čestica prevode se u otopinu pomoću koncentrirane dušične kiseline te se uzorci izlažu visokoj temperaturi i tlaku. Dušična kiselina ima jaka oksidacijska svojstva te razara molekule (Slika 17.).



Slika 17. Uzorci u otopini koncentrirane dušične kiseline.

Uzorci se otapaju u kvarcnim epruvetama jer staklene mogu otpuštati određene elemente i tako kontaminirati otopinu. Pripremljeni uzorci se 1h i 45 minuta zagrijavaju pri temperaturi od 240°C i tlaku od 80 bara u mikrovalnom reaktoru *High Performance Microwave Reactor – UltraCAVE*. Nakon toga kvarcni filteri više nisu tamno – sive boje, nego su bijele boje što ukazuje da su uzorci lebdećih čestica u otopini (Slika 18.).



Slika 18. Uzorci prevedeni u otopinu (kvarcni filteri bijele boje).

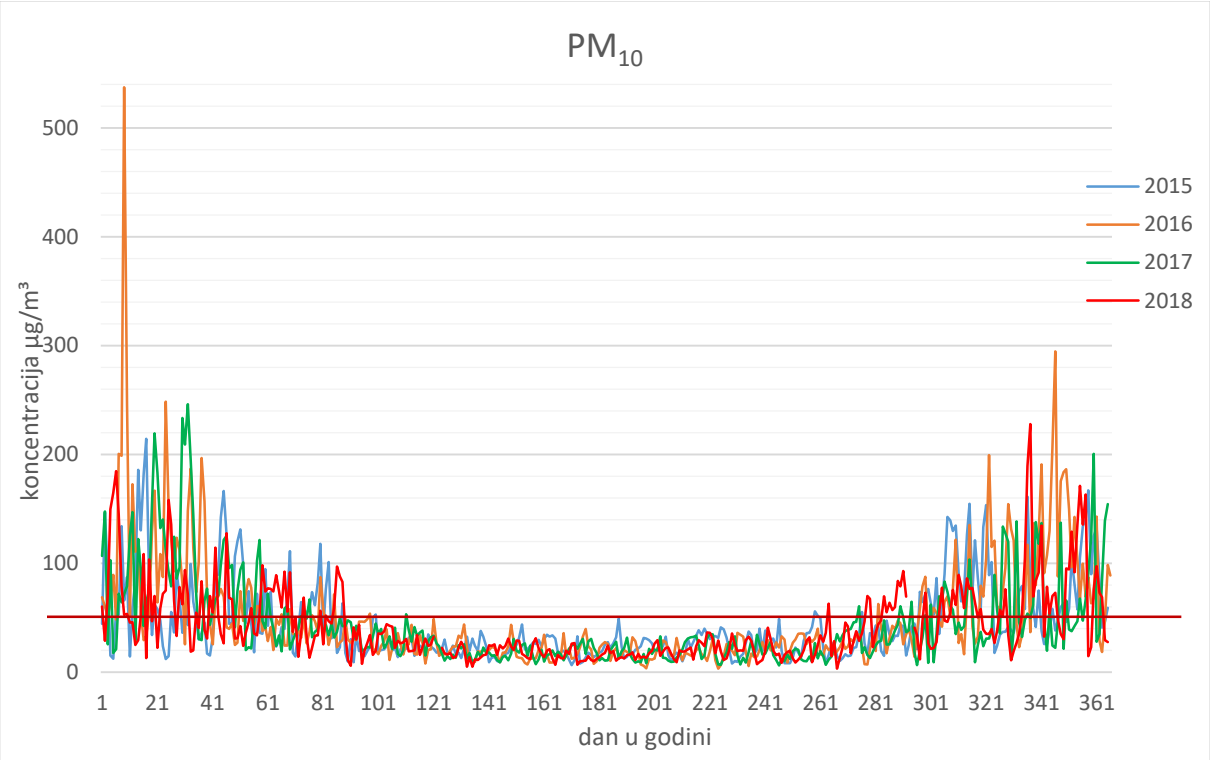
Nakon što su uzorci prevedeni u otopinu, kvarcne epruvete se dopune vodom do određenog volumena, centrifugiraju se kako bi se dobila bistra otopina te se filter papir izvadi iz epruvete. Nadalje, uzorci se pripremaju za analizu na masenom spektrometru s induktivnom spregnutom plazmom (ICP – MS). Dvije epruvete sadržavaju slijepu probu kako bi se utvrdilo da dušična kiselina i čisti kvarcni filter nisu kontaminirani. Dakle, prva epruveta sadrži dušičnu kiselinu i vodu, a druga dušičnu kiselinu, vodu i čisti kvarcni filter papir. U ostalim epruvetama nalaze se uzorci koji su prethodno pripremljeni.

ICP – MS sastoji se od automatskog uzorkivača i kvarcne komore. Automatski uzorkivač uzorke uvodi u uređaj, a kvarcne komore za raspršivanje sprječavaju stvaranje oksida i drugih smetnji te stvaranje interferencija zbog promjena temperature u laboratorijima. Komora za raspršivanje omogućava rutinsku analizu hlapljivih organskih tvari, bez potrebe dodatnog hladila. Plazma omogućuje visoku preciznost te doseže temperaturu od 6000 K – 7000 K. Kada uzorak prolazi kroz razne toplinske zone (od plazme do baklje), on biva atomiziran, a zatim prolaskom kroz argonsku plazmu i ioniziran. Argonska plazma ima dovoljnu energiju ionizacije kako bi ionizirala većinu elemenata u periodnom sustavu. Određivanje elemenata visoke energije ionizacije, kao što je arsen može biti složeno i zahtjevno. ICP – MS sadrži kvadropol koji se sastoji od četiri šipke kojima se izmjenjuje naboj pa se tako ioni razdvajaju te detektor koji služi za detekciju iona.

4. Rezultati i rasprava

U ovom radu analizirani su podaci o izmjerenim koncentracijama lebdećih čestica PM_{10} u zraku Slavonskog Broda u razdoblju od 2015. do 2018. godine. Za praćenje prosječnih mjesečnih koncentracija teških metala u PM_{10} lebdećim česticama u Slavonskom Brodu, uzorci su sakupljani tijekom 24 sata na kvarcne filter papire. Nakon gravimetrijske analize, uzorak PM_{10} čestica se otapa u koncentriranoj dušičnoj kiselini i u toj otopini se analiziraju metali pomoću ICP – MS metode. Iz dobivenih podataka izračunaju se koeficijenti korelacije koji daju informaciju o međusobnoj povezanosti metala i lebdećih čestica, odnosno o njihovim izvorima. U ovom radu su izračunati Pearsonovi koeficijenti korelacije i Spearmanovi koeficijenti korelacije između analiziranih metala u PM_{10} česticama i samih lebdećih čestica PM_{10}. Korelacijskom i regresijskom analizom dobiveni su dijagrami raspršenja. Dijagram raspršenja prikazuje koliko su vrijednosti koncentracija PM_{10} čestica i pojedinog metala korelirane te postoji li povezanost između promatranih varijabli kako bi se utvrdilo dolaze li iz istog izvora.

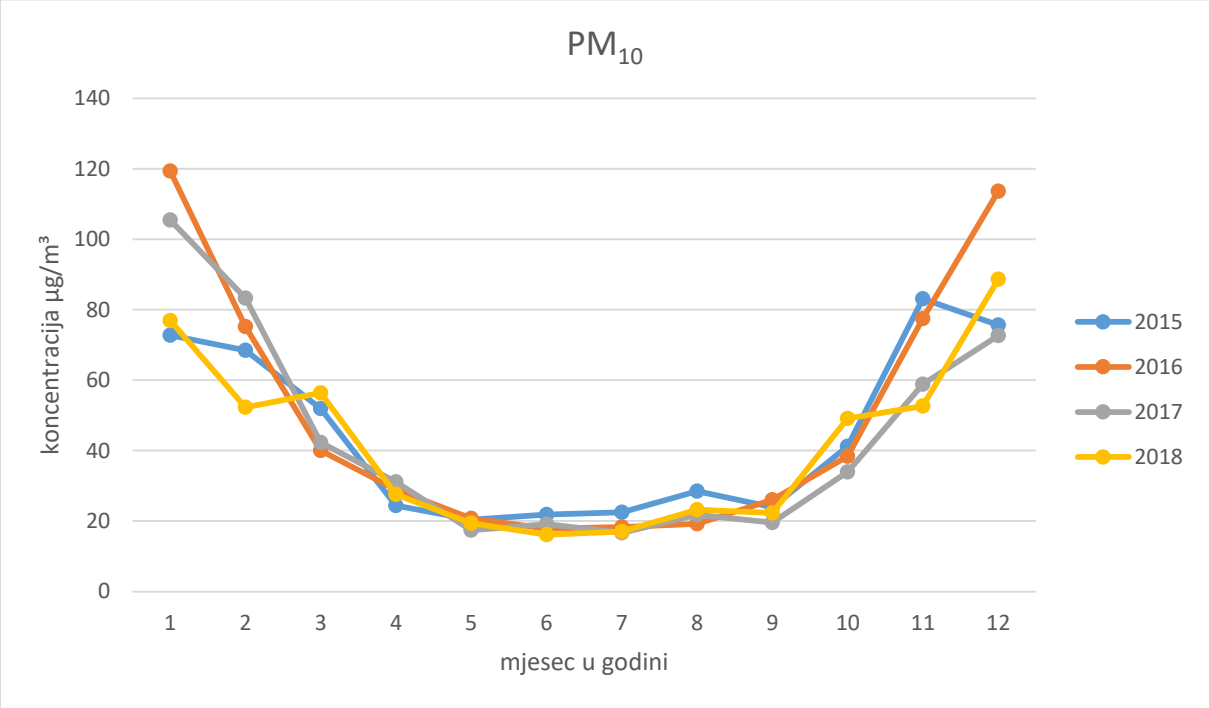
Obradom i analizom dobivenih validiranih podataka u svrhu jasnog prikaza istih izrađeni su grafički prikazi.



Slika 19. Kretanje prosječnih dnevnih koncentracija frakcija lebdećih čestica PM_{10} u zraku na mjernoj postaji Slavonski Brod za 2015., 2016., 2017., i 2018. godinu.

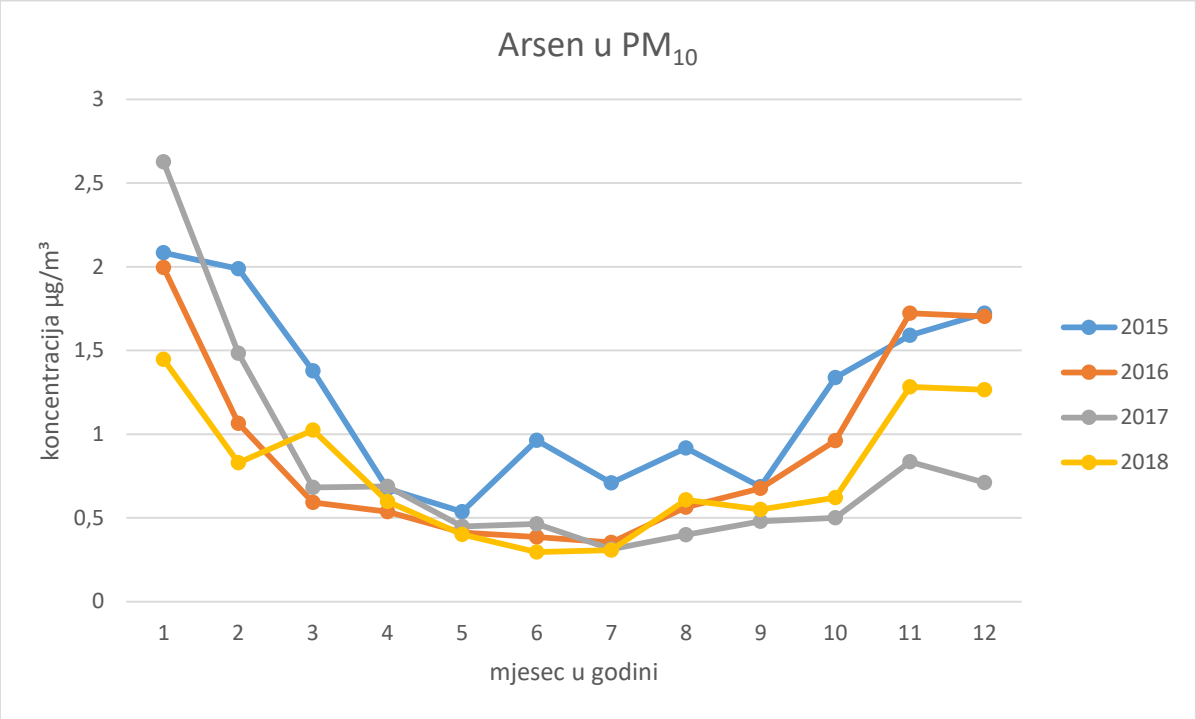
Na temelju *Zakona o zaštiti zraka* Republike Hrvatske u kojem su propisane granične vrijednosti onečišćujućih tvari u zraku (tablica 1.) i *Uredbi o razinama onečišćujućih tvari* u zraku za promatrane prosječne dnevne vrijednosti koncentracija PM_{10} čestica u zraku na mjernoj postaju Slavonski Brod granična vrijednost (GV) je prekoračena više od 35 puta tijekom promatranih kalendarskih godina, od 2015. do 2018. (Slika 19.).

Na slici 20 prikazane su prosječne mjesečne koncentracije PM_{10} čestica za vremensko razdoblje od 2015. do 2018. godine. Prikazane vrijednosti lebdećih čestica PM_{10} dosežu maksimalne vrijednosti do oko 120 µg/m³ tijekom zimskih mjeseci. Visoke vrijednosti mjerenih PM_{10} čestica upućuju na veći stupanj onečišćenja koji bi mogao biti posljedica veće upotrebe motornih vozila i kućnih ložišta (sagorijevanje fosilnih goriva i biomase). Niže vrijednosti PM_{10} čestica izmjerene su tijekom ljetnih mjeseci.



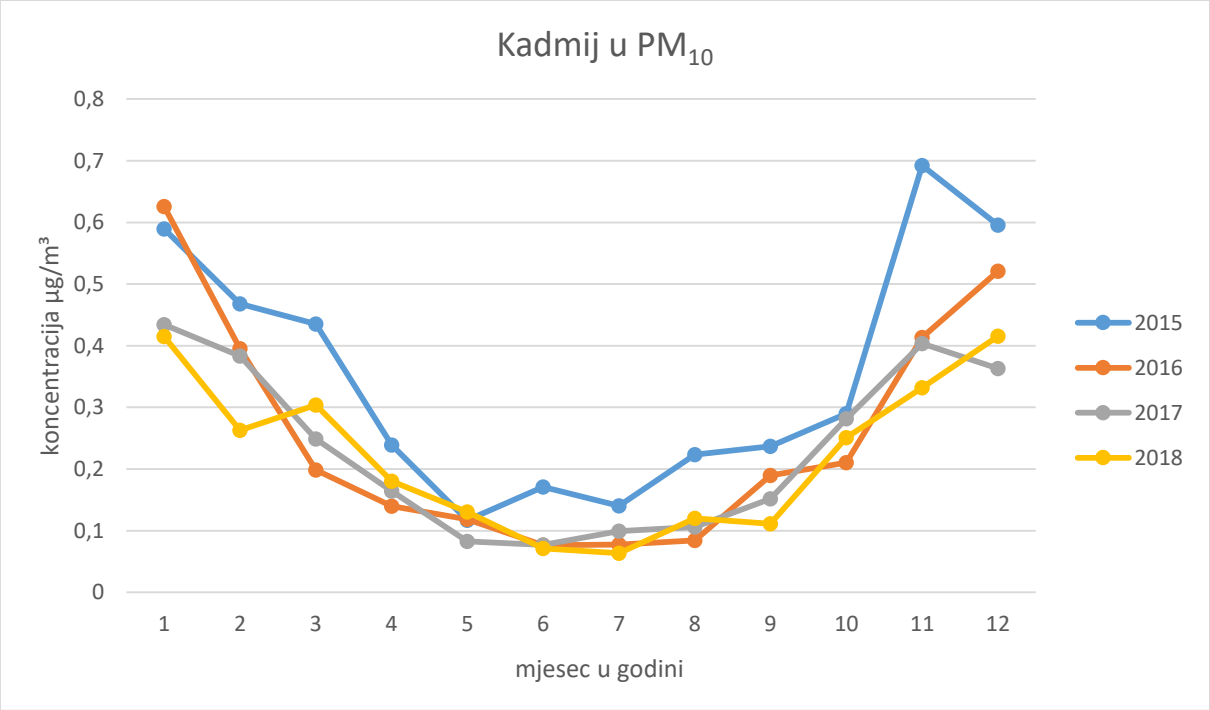
Slika 20. Prosječne mjesečne koncentracije PM_{10} čestica za mjernu postaju Slavonski Brod od 2015. do 2018. godine.

Slika 21 prikazuje prosječne mjesečne koncentracije arsena u PM_{10} čestica za mjernu postaju Slavonski Brod od 2015. do 2018. godine. Na slici je vidljivo kako su prosječne mjesečne koncentracije arsena u PM_{10} lebdećim česticama veće u zimskim mjesecima, nego u ljetnim. Tijekom 2015. godine koncentracije arsena u PM_{10} bile su visoke i tijekom ljetnih mjeseci (1 μg/m³), dok su vrijednosti koncentracija tijekom ljetnih mjeseci 2016., 2017., 2018. niže od 0,6 μg/m³ i slično se ponašaju. U siječnju 2017. godine izmjerena je najveća prosječna mjesečna vrijednost koncentracije As u PM_{10} česticama iznosi 2,63 μg/m³, a razlog povišene koncentracije može biti prisutnost As u česticama letećeg pepela koji nastaje sagorijevanjem ugljena u ložištima[32,33].



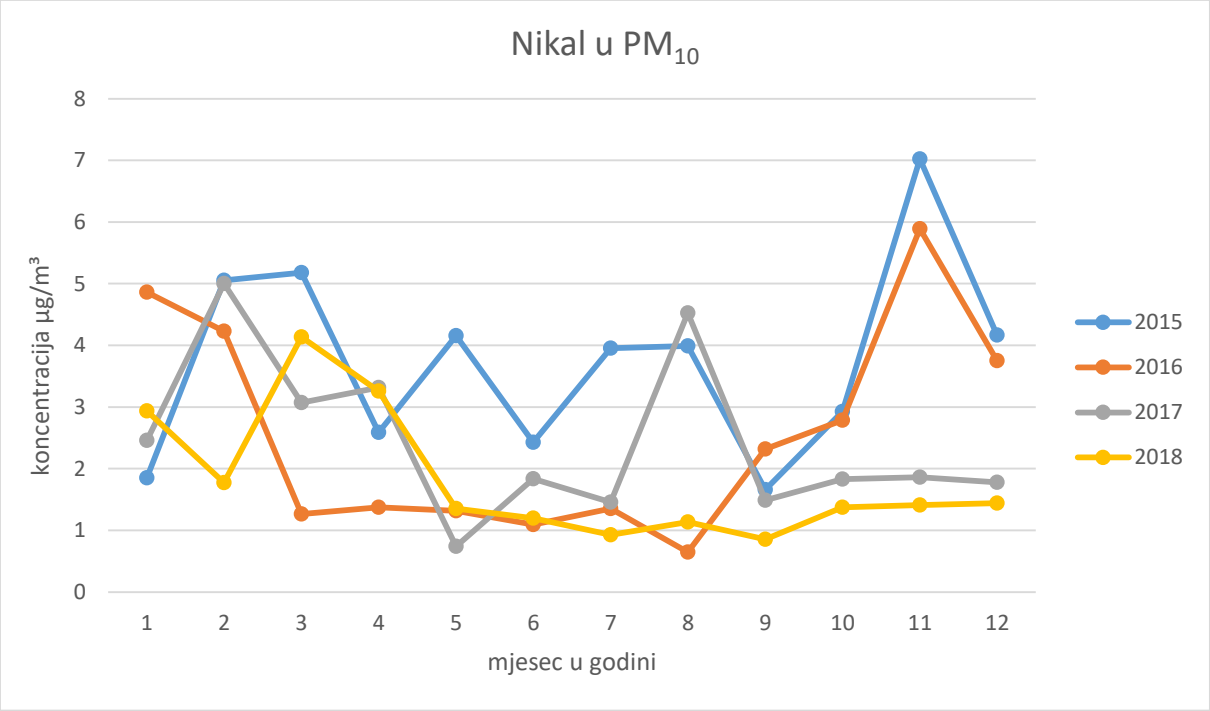
Slika 21. Prosječne mjesečne koncentracije arsena u PM_{10} čestica za mjernu postaju Slavonski Brod od 2015. do 2018. godine.

Na slici 22 prikazane su prosječne mjesečne koncentracije kadmija u PM_{10} čestica za mjernu postaju Slavonski Brod od 2015. do 2018. godine. Izmjerene koncentracije kadmija u PM_{10} česticama povišene su tijekom cijele 2015. godine s obzirom na ostale analizirane godine. Najviša koncentracija kadmija u PM_{10} iznosila je 0,7 μg/m³ u mjesecu studenom. Podrijetlo kadmija tijekom zimskog razdoblja može biti iz letećeg pepela koji nastaje sagorijevanjem ugljena u ložištima[33], jednako kao i za arsen. Visoko temperaturni postupci izgaranja i taljenja često emitiraju čestice koje sadrže kadmij, arsen i olovo[32,33].



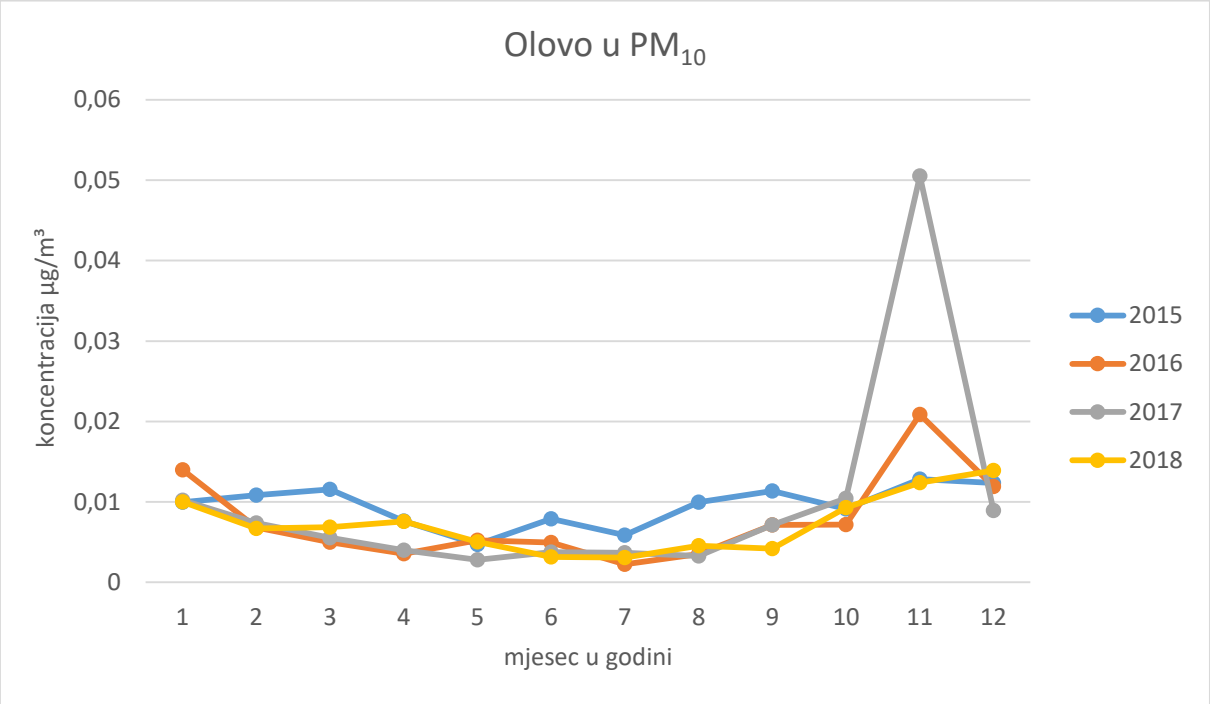
Slika 22. Prosječne mjesečne koncentracije kadmija u PM_{10} čestica za mjernu postaju Slavonski Brod od 2015. do 2018. godine.

Slika 23 prikazuje prosječne mjesečne koncentracije nikla u PM_{10} čestica za mjernu postaju Slavonski Brod od 2015. do 2018. godine. Vidljivo je kako su koncentracije nikla u PM_{10} česticama visoke i u zimskim i u ljetnim mjesecima u pojedinim godinama (2015. i 2017.). Također, primijećeno je da se tijekom 2015. i 2016. godine vrijednosti ponašaju slično od listopada do prosinca, a u 2017. i 2018. se slično ponašaju od rujna do prosinca. Prilikom izgaranja fosilnih goriva određeni elementi i njihovi spojevi isparavaju te se mogu kondenzirati ili adsorbirati na leteće čestice, a među tim elementima su nikal, kadmij i olovo[32-34].



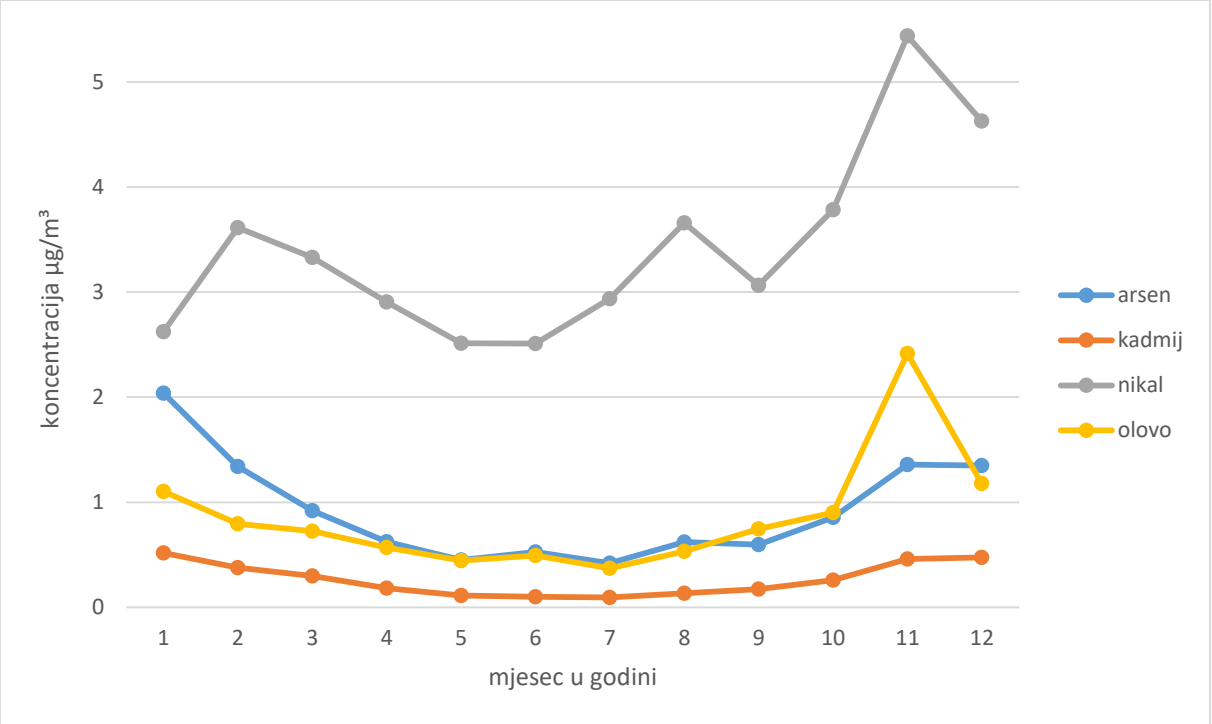
Slika 23. Prosječne mjesečne koncentracije nikla u PM_{10} čestica za mjernu postaju Slavonski Brod od 2015. do 2018. godine.

Na slici 24 su prikazane prosječne mjesečne koncentracije olova u PM_{10} čestica za mjernu postaju Slavonski Brod od 2015. do 2018. godine. Vidljivo je da se vrijednosti prosječnih mjesečnih koncentracija olova u PM_{10} česticama ponašaju slično tijekom promatranih godina te da imaju blagi padajući trend u ljetnim mjesecima. Najveći skok koncentracije je od listopada do prosinca u 2017. godini, a iznosio je 0,05 μg/m³. Olovo jednako kao arsen, kadmij i nikal može biti prisutan u česticama letećeg pepela koji nastaje sagorijevanjem fosilnih goriva[32-34].



Slika 24. Prosječne mjesečne koncentracije olova u PM_{10} čestica za mjernu postaju Slavonski Brod od 2015. do 2018. godine.

Slika 25 prikazuje prosječne mjesečne koncentracije promatranih metala u PM_{10} čestica za mjernu postaju Slavonski Brod za razdoblje od četiri godine (od 2015. do 2018. godine). Sve koncentracije promatranih metala, osim nikla imaju slične vrijednosti i ponašanja tijekom godine. U zimskim mjesecima su vrijednosti povišene, a tijekom ljetnih mjeseci vidljiv je blagi padajući trend koji opet malo raste kako dolazi kraj kalendarske godine. Iz slike je vidljivo kako koncentracija olova raste od mjeseca listopada do prosinca te najveći skok iznosi oko 2,4 $\mu g/m^3$. Vrijednosti koncentracija olova pomnožene su sa 100 radi boljeg grafičkog prikaza. Koncentracije nikla rastu za vrijeme siječnja, a onda imaju padajući trend do lipnja kada opet vrijednosti koncentracija rastu. Najveći skok koncentracije nikla zabilježen je u mjesecu studenom, a iznosila je više od 5 $\mu g/m^3$.



Slika 25. Prosječne mjesečne koncentracije metala u PM_{10} čestica ($[Pb]_x = 10^2\ \mu g\ m^{-3}$) za mjernu postaju Slavonski Brod za razdoblje od četiri godine (2015. - 2018. godine).

Korelacije

Korelacija između analiziranih varijabli pokazuje u kolikoj su mjeri promjene vrijednosti jedne varijable povezane s promjenama vrijednosti druge varijable. Predznak koeficijenta korelacije (- ili +) određuje smjer povezanosti. U ovom radu koeficijenti korelacije mogu dati informaciju o međusobnoj povezanosti metala i lebdećih čestica, odnosno o njihovim izvorima. Ukoliko dvije varijable pokazuju dobru korelaciju može se pretpostaviti kako potječu iz sličnih ili istih izvora. U ovom radu izračunati su Pearsonovi koeficijent korelacije (tablica 3) i Spearmanovi koeficijenti korelacije (tablica 4) između analiziranih metala u PM_{10} česticama i samih lebdećih čestica PM_{10}.

Tablica 3. Pearsonovi koeficijenti korelacije dnevnih vrijednosti koncentracija PM_{10} čestica i metala u PM_{10} česticama mjerenih u Slavonskom Brodu za razdoblje od 2015. – 2018. godine.

	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	PM_{10}	As	Cd	Ni	Pb
PM_{10}	45.08286	42.18997	1.000000	**0.589816**	**0.836054**	0.381999	0.191849
As	0.00092	0.00107		1.000000	**0.544003**	0.323273	0.103384
Cd	0.00026	0.00027			1.000000	0.399803	0.222875
Ni	0.00270	0.00449				1.000000	0.096984
Pb	0.00861	0.03176					1.000000

U prikazanoj tablici 3 sve vrijednosti izračunatih Pearsonovih koeficijenata korelacije su pozitivne i ukazuju na međusobnu povezanost, odnosno može se pretpostaviti da imaju zajedničko podrijetlo. Značajne pozitivne korelacije su između PM_{10} čestica i arsena i kadmija, zatim između arsena i kadmija te ukazuju da najvjerojatnije potječu iz istog izvora.

Tablica 4. Spearmanovi koeficijenti korelacije dnevnih vrijednosti koncentracija PM_{10} čestica i metala u PM_{10} česticama mjerenih u Slavonskom Brodu za razdoblje od 2015. – 2018. godine.

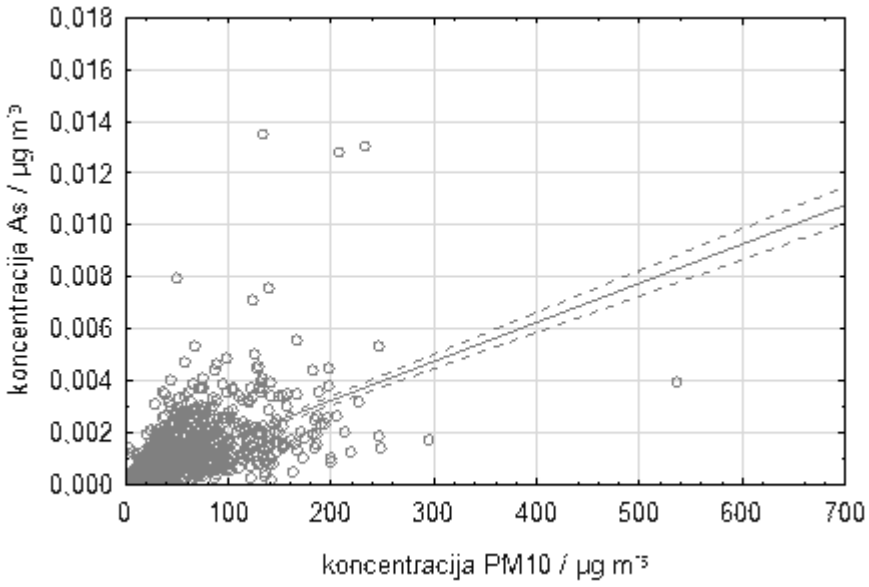
	PM_{10}	As	Cd	Ni	Pb
PM_{10}	1.000000	**0.726370**	**0.834130**	**0.540518**	**0.692844**
As		1.000000	**0.735573**	**0.588817**	**0.701071**
Cd			1.000000	**0.536244**	**0.795086**
Ni				1.000000	**0.511159**
Pb					1.000000

Statistička metoda Spearmanov neparametarski test primjenjena je na podatke o dnevnoj koncentraciji izmjerenih metala u PM_{10} česticama u Slavonskom Brodu tijekom četiri promatrane godine. Rezultati testa prikazuju značajne pozitivne korelacije između promatranih varijabli (tablica 4). Negativnih značajnih korelacija između koncentracija mjerenih metala u PM_{10} česticama nema. Koncentracije kadmija u PM_{10} česticama najjače pozitivno koreliraju s koncentracijama samih PM_{10} čestica. Koncentracije svih promatranih varijabli međusobno značajno pozitivno koreliraju.

Ukupno gledajući prisutna je međusobna povezanost između svih promatranih varijabli te se može zaključiti da imaju zajedničko podrijetlo.

Dijagrami raspršenja

Na slikama 26 - 29 prikazani su dijagrami raspršenja, pravci regresije i korelacije između PM_{10} čestica i analiziranih metala u PM_{10} česticama. Za računanje korelacije između PM_{10} čestica i analiziranih metala u PM_{10} česticama korišteni su prosječne dnevne vrijednosti koncentracija za 2015., 2016., 2017. i 2018. godinu. Polazna točka za korelacijsku i regresijsku analizu je dijagram raspršenja.

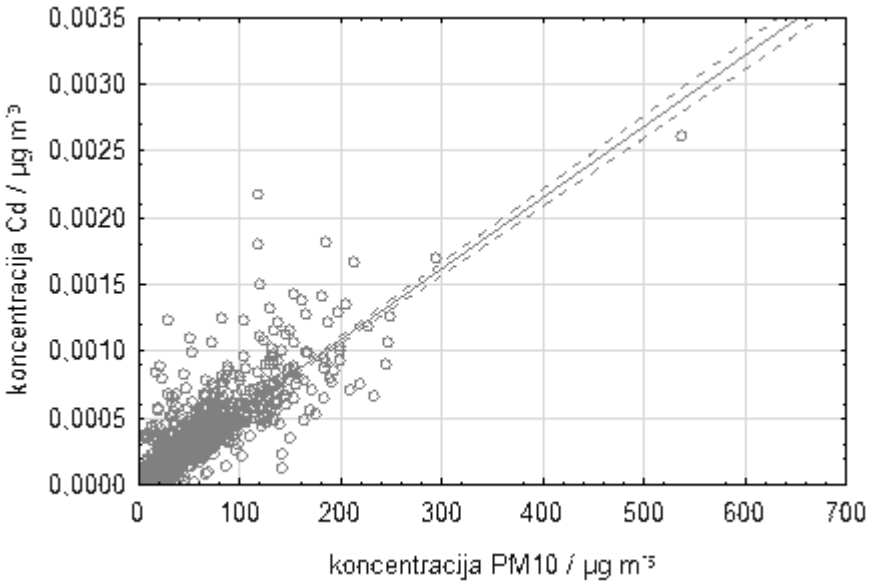


Slika 26. Dijagram raspršenja za PM_{10} i As u mjernoj postaji Slavonski Brod.

Iz slike 26 vidljivo je da je korelacija pozitivnog smjera te da su jako korelirane vrijednosti koncentracija PM_{10} i arsena. Koeficijent korelacije iznosi 0,5897 što pokazuje značajnu povezanost između promatranih varijabli. Nadalje, izračunata je jednadžba pravca regresije:

$$As = 0{,}2807 + 0.0149 \cdot PM_{10}$$

Povećanjem koncentracije čestica PM_{10} za 100 koncentracija arsena u PM_{10} česticama povećat će se za 1,49.

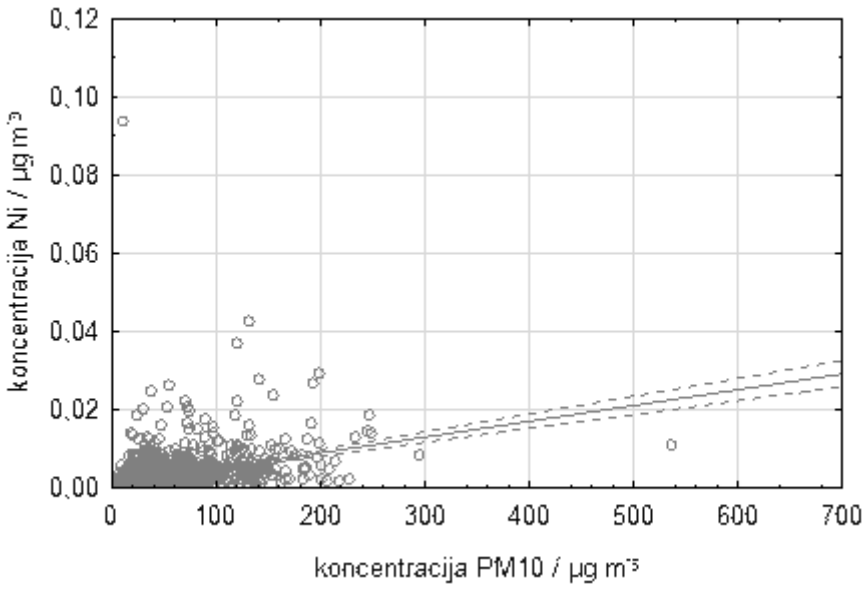


Slika 27. Dijagram raspršenja za PM_{10} i Cd u mjernoj postaji Slavonski Brod.

Iz slike 27 vidljivo je da je korelacija pozitivnog smjera te da su vrlo jako korelirane vrijednosti koncentracija PM_{10} i kadmija. Koeficijent korelacije iznosi 0,8355 što pokazuje vrlo značajnu povezanost između promatranih varijabli te je izračunata jednadžba pravca regresije:

$$Cd = 0{,}0251 + 0{,}0053 \cdot PM_{10}$$

Povećanjem koncentracije čestica PM_{10} za 100 koncentracija kadmija u PM_{10} česticama povećat će se za 0,53.

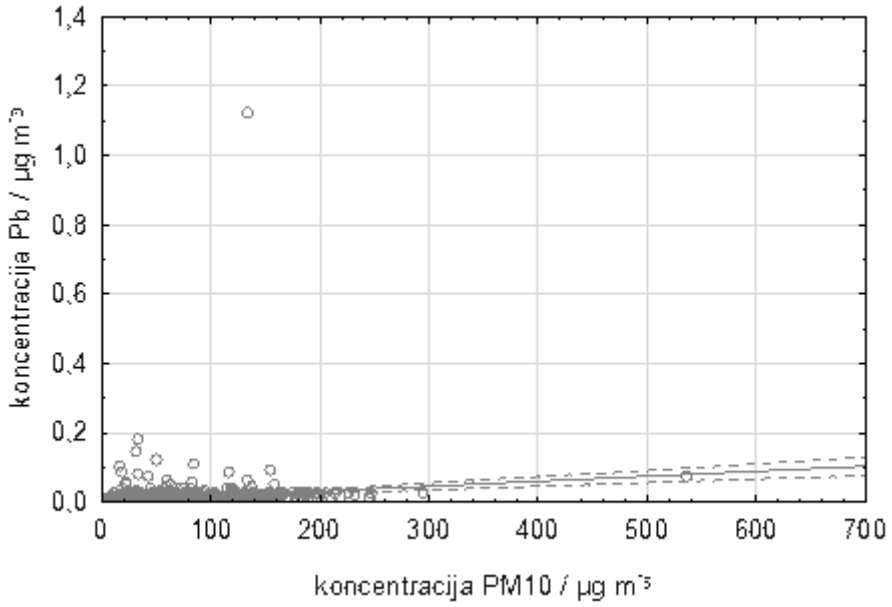


Slika 28. Dijagram raspršenja za PM_{10} i Ni u mjernoj postaji Slavonski Brod.

Iz slike 28 vidljivo je da je korelacija pozitivnog smjera te da su korelirane vrijednosti koncentracija PM_{10} i nikla. Koeficijent korelacije iznosi 0,3790 i pokazuje povezanost između promatranih varijabli. Nadalje, izračunata je jednadžba pravca regresije:

$$Ni = 0{,}8102 + 0{,}0406 \cdot PM_{10}$$

Povećanjem koncentracije čestica PM_{10} za 100 koncentracija arsena u PM_{10} česticama povećat će se za 4.



Slika 29. Dijagram raspršenja za PM_{10} i olovo u mjernoj postaji Slavonski Brod.

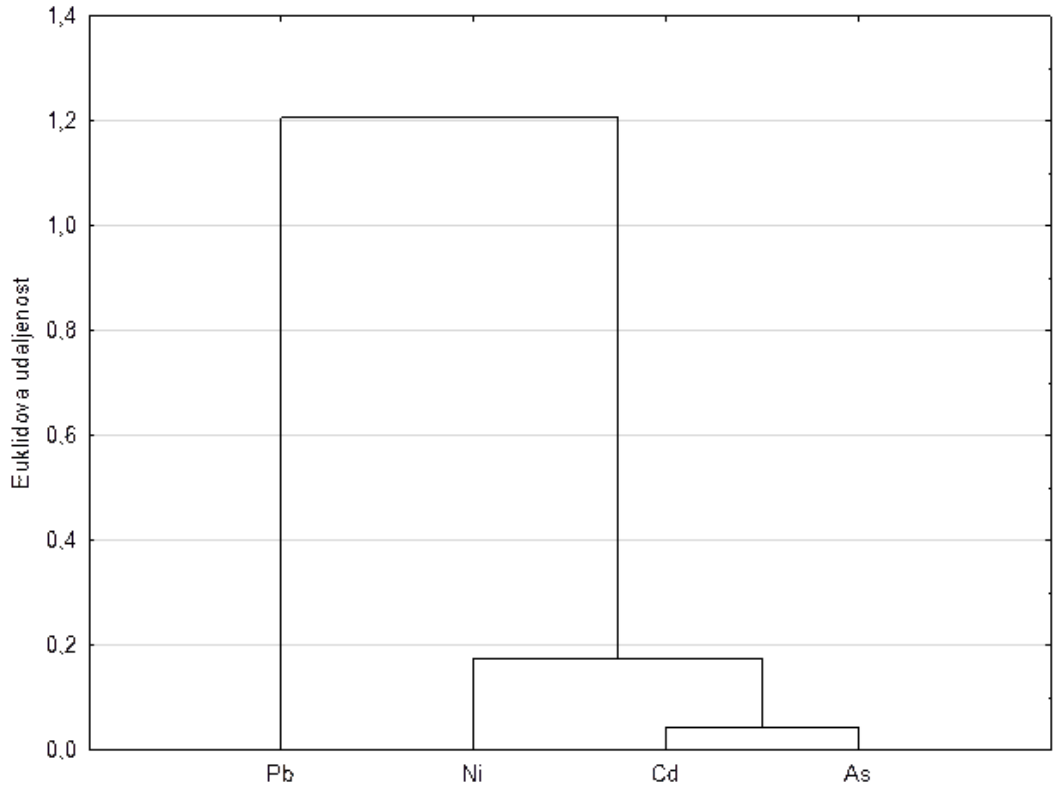
Iz slike 29 vidljivo je da je korelacija pozitivnog smjera te da su slabo korelirane vrijednosti koncentracija PM_{10} i olova s obzirom na ostale analizirane metale. Koeficijent korelacije iznosi 0,1914 što pokazuje povezanost između promatranih varijabli i izračunata je jednadžba pravca regresije:

$$Pb = 0{,}0021 + 0{,}0001 \cdot PM_{10}$$

Povećanjem koncentracije čestica PM_{10} za 100 koncentracija arsena u PM_{10} česticama povećat će se za samo 0,01.

Klaster analiza

Prosječne dnevne koncentracije mjerenih metala u PM_{10} česticama za sve četiri promatrane godine korištene su za klaster analizu. Rezultati dobiveni klaster analizom mogu ukazati na međusobnu povezanost promatranih varijabli. Pri ovoj analizi grupiranje se provodi na temelju Euklidove udaljenosti.

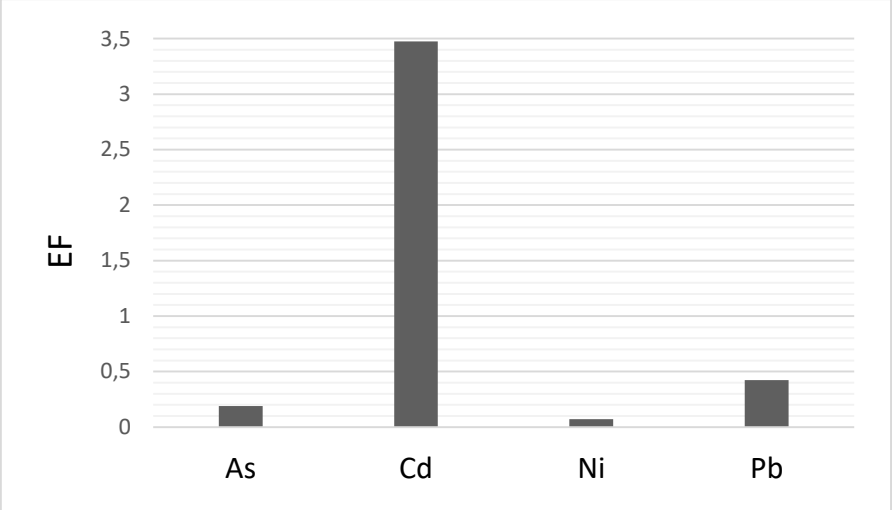


Slika 30. Dendrogram klaster analize metala u PM_{10} mjerenih u razdoblju od 2015. do 2018. godine.

Prema dendrogramu dobivenom klaster analizom može se uočiti povezanost izmjerenih vrijednosti koncentracije metala u lebdećim česticama PM_{10} (slika 30). Na dendrogramu su tri klastera. Prvi klaster čine arsen i kadmij. U drugom klasteru je nikal, a treći klaster je olovo. Klasteri su međusobno povezani i ukazuju na zajedničko podrijetlo. Rezultati klaster analize potvrđuju izračunate vrijednosti Pearsonovih koeficijenata korelacije (tablica 3).

Faktor obogaćivanja

Za procjenu doprinosa antropogenih emisija na razinu pojedinog elementa (metala) u zraku izračunati su faktori obogaćivanja, EF. U ovom diplomskom radu kao referentni metal korišten je aluminij jer se smatra da potječe isključivo iz Zemljine kore[28].



Slika 31. Faktor obogaćivanja (EF) za pojedine metale

Iz Slike 31 je vidljivo da kadmij ima najvišu vrijednost EF (3,47) što ukazuje da potječe iz lokalnog tla i moguće je obogaćivanje iz izvora poput prometa i industrije (izgaranje fosilnih goriva, ispušni plinovi). Ostali promatrani metali (arsen, nikal i olovo) prema vrijednosti EF su prisutni u lokalnom tlu (EF vrijednosti ovih metala su manje od 1)[35].

.

5. Zaključak

Na sjeveroistočnom dijelu Republike Hrvatske smješten je grad Slavonski Brod koji je središte Brodsko - posavske županije. Analiza podataka o izmjerenim koncentracijama lebdećih čestica PM_{10} i analiza koncentracija teških metala (nikla, olova, kadmija i arsena) u lebdećim česticama PM_{10} u vremenu od 2015. do 2018. godine, pridonijeli su u istraživanju onečišćenja zraka u području južne Slavonije.

Na temelju *Zakona o zaštiti zraka* Republike Hrvatske, u kojem su propisane granične vrijednosti onečišćujućih tvari u zraku, i *Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku*, za promatrane prosječne dnevne vrijednosti koncentracija PM_{10} čestica u zraku, na mjernoj postaji Slavonski Brod granična vrijednost (GV) je prekoračena više od 35 puta tijekom promatranih kalendarskih godina, od 2015. do 2018. Vrijednosti koncentracija PM_{10} čestica posebno su visoke za vrijeme zimskih mjeseci, a razlog tome može biti veća upotreba motornih vozila i kućnih ložišta (sagorijevanje fosilnih goriva i biomase).

Između analiziranih metala u PM_{10} česticama i samih lebdećih čestica PM_{10}, izračunati su Pearsonov i Spearmanov koeficijent koleracije. Sve vrijednosti izračunatih Pearsonovih koeficijenata korelacije su pozitivne i ukazuju na međusobnu povezanost analiziranih metala i čestica PM_{10}.

Dijagrami raspršenja prikazuju korelaciju pozitivnog smjera za sve analizirane metale s PM_{10} česticama. Klaster analiza je potvrdila rezultate koeficijenata korelacije. Vrijednosti faktora obogaćivanja upućuju na prisutnost arsena, nikla i olova u lokalnom tlu, a kadmij može biti i antropogenog podrijetla.

Ukupno gledajući prisutna je međusobna povezanost između svih promatranih varijabli te se može zaključiti da imaju zajedničko podrijetlo.

6. Literatura

1. https://scholar.google.hr/scholar?hl=hr&as_sdt=0%2C5&q=cvita%C5%A1+tomislav+atmosferska+kemija+u+21.+stolje%C4%87u&btnG= (24.03.2020.)
2. http://www.wiking.edu.pl/article.php?id=28 (24.03.2020.)
3. https://op.europa.eu/webpub/eca/special-reports/air-quality-23-2018/hr/ (30.03.2020.)
4. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_09_90_1786.html (25.03.2020)
5. T. Sofilić, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak (2015), 51-66.
6. A. Barišić-Jaman, Analiza koncentracija lebdećih čestica PM2.5 i PM10 u zaštićenim područjima Hrvatske. Diss. Josip Juraj Strossmayer University of Osijek. Department of Chemistry., 2016.
7. Zakon o zaštiti zraka https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2012_10_117_2521.html (12.05.2020.)
8. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
9. M. Lagzi Meszaros, G. Gelybo, A. Leeslossy, Atmospheric chemistry, Eötvös Loránd University, 2013.
10. www.researchgate.net/figure/Comparable-sizes-of-coarse-to-fine-scale-particulate-matter-PM10-to-PM25_fig4_296695158 (30.3.2020.)
11. E. Manahan, Stanley Environmental science and technology. CRC Press, 1997.
12. I. Topalović, Analiza podataka o atmosferskim polutantima u graničnom sloju atmosfere. Diss. Josip Juraj Strossmayer University of Osijek. Department of Chemistry., 2014.
13. S. Kumar Prajapati, Environmental Skeptics and Critics, 1 (2012), 12 – 22.
14. L.N. Suvarapu, S-O. Baek. Toxicology and industrial health, 33.1 (2017), 79-96.
15. J. M. López, et al, Environmental research, 99.1 (2005), 58-67.
16. P. Di Vaio, et al., Atmosphere, 9.2 (2018), 58.
17. R. Taylor, Journal of Diagnostic Medical Sonography, 6 (1990), 35-39.
18. C. B. Borkowf, Computational Statistics & Data Analysis, 34 (2000), 219-241.
19. C. B. Borkowf, Computational Statistics & Data Analysis, 39 (2002), 271–286.
20. E. Kovač-Andrić, Atmosphere & Health 9 (2016), 681–686.
21. S. R. Taylor, S. M. McLennan, The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, UK, 1985.

22. J. M. Lo´ pez, M.S. Calle´ n, R. Murillo, T. Garcı´ a, M. V. Navarro, M. T. de la Cruz, A. M. Mastral , Environmental Research 99 (2005), 58–67.
23. I. F. Al-Momani, Atmospheric Environment 37 (2003), 4507– 4515.
24. G. Mohammed, G. Karani, D. Mitchell, Energy Procedia 111 (2017), 540 – 547, 545.
25. R. L. Rudnick, S. Gao, Treatise on Geochemistry, 3 (2003), 1-64.
26. http://iszz.azo.hr/iskzl/mreza_drz.htm (08.05.2020.)
27. https://www.slavonski-brod.hr/index.php/sbinfo/zemljopisni-polozaj (08.05.2020.)
28. https://sbplus.hr/slavonski_brod/zivot/okolis/alarm_kvaliteta_zraka_najgora_u_slavonskom_brodu.aspx#.XrU2xKgzbIU (08.05.2020.)
29. http://iszz.azo.hr/iskzl/postajad.html?pid=165&mt=1 (12.05.2020.)
30. http://iszz.azo.hr/iskzl/postajad.html?pid=165&mt=1 (12.05.2020.)
31. http://milestonesci.com/wp-content/uploads/2017/08/UltraCLAVE_Brochure.pdf (12.05.2020.)
32. M. Bettinelli, U. Baroni, N. Pastorelli, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 3 (7) (1998), 1005–1011.
33. R.L. Davison, D.F.S. Natusch, J.R. Wallace and C.A. Evans, Environmental Science & Technology 8 (1974), 1107-1113.
34. R. D. Smith, J. A. Campbell, and K. K. Nielson, Environ. Sci. Technol. 13 (1979), 553-558.
35. NAH. Janssen, DFM Van Mansom, K. Van Der Jagt, H. Harseema, G. Hoek, Atmos Environ 31 (8) (1997), 1185–993.

7. Životopis

Rođena sam 15. ožujka 1997. godine u Slavonskom Brodu.
2018. godine upisala sam Diplomski studij kemije, smjer istraživački; Biokemija i Organska kemija te Analitička kemija.
2018. godine završila sam Preddiplomski studij kemije u Osijeku i stekla zvanje bakalar kemije (univ. bacc. chem.).
2015. godine završila sam Klasičnu gimnaziju fra Marijana Lanosovića s pravom javnosti u Slavonskom Brodu.
2014. godine volontirala sam u Crvenom križu za vrijeme poplava u Slavoniji.
Od 2003. pohađala sam Glazbenu školu Ivan pl. Zajc koju sam završila 2010. i naučila svirati klavir.
Materinski jezik mi je hrvatski, a od stranih jezika govorim engleski i njemački. Engleski učim od svoje sedme godine do dan danas, dok sam njemački učila osam godina kroz školovanje. Također sam učila latinski i grčki kroz srednjoškolsko obrazovanje te ih razumijem i znam ih čitati.
Stekla sam dobre komunikacijske vještine stalnim radom seminara u grupi te općenito radom u grupi s kolegama sa fakulteta (npr. eksperimentalne vježbe u laboratoriju).
Redovito sudjelujem u utrkama od 5 i 10 km te polumaratonima.
Posjedujem vozačku dozvolu kategorije B.