Metali u atmosferskom taloženju (Zagreb)

Bakija, Antonijo

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:720049

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij rudarstva

METALI U ATMOSFERSKOM TALOŽENJU (ZAGREB)

Diplomski rad

Antonijo Bakija

R-140

Zagreb, 2017.

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

METALI U ATMOSFERSKOM TALOŽENJU (ZAGREB)

ANTONIJO BAKIJA

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za kemiju
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

U ukupnom atmosferskom taloženju istraživani su slijedeći elementi: Al, Fe, As, Cr, Co, Sr, Se, Cu, Mn, Mo, V, Zn, Pb, Cd, Ni, Sb, Sn, Ti, Ba i Rb. Dnevni uzorci oborina sakupljani su u periodu od travnja 2009. do svibnja 2010., u središtu Zagreba. Koncentracije metala mjerene su ICP-MS tehnikom, u originalnim i filtriranim uzorcima. Taloženje metala u istraživanom periodu bilo je znatno manje, izuzev za Cr, nego u drugim urbanim sredinama prema podacima iz literature. Visoki udio u otopljenoj frakciji (>70%) uočena je kod Sr, Zn, Cd, Ni, Cr i As. Faktor obogaćenja (enrichment factor, EF) bio je veći od 500 samo za Cd, što jasno ukazuje na njegovo antropogeno porijeklo.

Ključne riječi: metali, ukupno atmosfersko taloženje, HR ICP-MS, topljivost metala, faktor obogaćenja

Diplomski rad sadrži: 41 stranica, 7 tablica, 13 slika, 62 reference.

Jezik izvornika: Hrvatski
Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

1. Voditelj: Dr. sc. Palma Orlović-Leko, izvanredni profesor, RGNF
2. Voditelj: Dr. sc. Dario Omanović, znanstveni savjetnik, IRB

Ocjenjivači: Dr. sc. Palma Orlović-Leko, izvanredni profesor, RGNF
Dr. sc. Ivo Galić, izvanredni profesor, RGNF
Dr. sc. Marijana Kraljić Roković, izvanredni profesor, FKIT

Datum obrane: 17. ožujka 2017.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

METALS IN THE ATMOSPHERIC DEPOSITION (ZAGREB)

ANTONIJO BAKIJA

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Department of Chemistry,
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The bulk atmospheric deposition of the minor and trace elements (Al, Fe, As, Cr, Co, Sr, Se, Cu, Mn, Mo, V, Zn, Pb, Cd, Ni, Sb, Sn, Ti, Ba i Rb) was investigated. The daily samples were collected in the period from April, 2009 until May, 2010 in the centre of Zagreb. Concentrations of metals were measured by HR ICP-MS in unfiltered and filtered samples.
With the exception of Cr, deposition fluxes of the metals in the period of investigation were lower than those reported in the literature for other urban sites. The high percentage of dissoluted fraction (> 70%) was found for Sr, Zn, Cd, Ni, Cr and As. The enrichment factor of Cd was higher than 500, indicating a clear anthropogenic origin.

Keywords: Metals, Bulk atmospheric deposition, HR ICP-MS, Metal solubility, Enrichment factor

Thesis contains: 41 pages, 7 tables, 13 figures and 62 references.

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, Zagreb
1. Supervisor: PhD Palma Orlović-Leko, Associated Professor
2. Supervisor: PhD Dario Omanović, Research Associate

Reviewers: PhD Palma Orlović-Leko, Associated Professor
PhD Ivo Galić, Assistant Professor
PhD Marijana Kraljić Roković, Assistant Professor

Date of defense: March, 17, 2017

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 3
2.1. Metali u okolišu 3
2.2. Porijeklo metala u atmosferi 4
2.3. Razdioba metala u atmosferskim aerosolima 7
2.4. Mehanizmi uklanjanje metala iz atmosfere 10
3. EKSPERIMENTALNI DIO 13
3.1. Mjesto uzorkovanja 13
3.2. Uzorkovanje 15
3.3. Analitičke metode 15
4. REZULTATI 17
4.1. Koncentracije metala u oborinama 17
4.2. Korelacijska analiza 18
4.3. Dnevno i godišnje taloženje metala 20
4.4. Izvori metala u atmosferskom taloženju 24
4.5. Topljivost metala u atmosferskom taloženju 27
5. RASPRAVA 30
5.1. Koncentracije i porijeklo metala u atmosferskom taloženju 30
5.3. Topljivost metala 33
6. ZAKLJUČAK 34
7. LITERATURA 35

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Osnovni tipovi minerala.....3
Tablica 4-1. Statistički značajni parametri koncentracija metala (μg/L), otopljenog organskog ugljika, DOC (mg C/L) i pH vrijednosti u dnevnim uzorcima oborina (kiše i snijega), uzorkovanim 2009./2010. godine u širem centru grada Zagreba.....16
Tablica 4-2. Korelacije između koncentracije metala i pH, DOC i volumena oborine.....18
Tablica 4-3. Dnevno taloženje metala (μg m^{-2} dan^{-1}) u urbanim sredinama prema literaturnim podacima.....21
Tablica 4-4. Godišnje atmosfersko taloženje metala (mg m^{-2} god^{-1}) u urbanim sredinama prema literaturnim podacima.....23
Tablica 4-5. Spearmanova korelacijska matrica za metale u ukupnom atmosferskom taloženju. ……25
Tablica 5-1. Svrstavanje metala prema porijeklu, a temeljem korelacijske analize i EF, u ukupnom atmosferskom taloženju na području Zagreba……..… 32

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Glavne sastavnice urbanog okoliša.....5

Slika 2-2. Emisije grubih čestica generirane: (a) drobljenjem i mljevenjem rude i (d) iz prašine koju raznosi vjetar s rudničkih odlagališta; fine čestice (< 2 μm), prašina nastala: (b) taljenjem rude i (c) na odlagalištu troske 7

Slika 2-3. Ilustracija medija putem kojih se prenose onečišćavala; prostorna i vremenska skala njihovog prijenosa. 9

Slika 2-4. Mehanizmi taloženja atmosferskih tvari 10

Slika 3-1. Mjesto uzorkovanja oborine, šire središte grada Zagreba. 13

Slika 3-2. Temperatura zraka u promatranom razdoblju. 14

Slika 3-3. Količina dnevnih oborina u promatranom razdoblju.....14

Slika 3-4. Maseni spektrometar visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmom u Institutu Ruđer Bošković, Zagreb.....16

Slika 4-1. Dnevno taloženje metala na zagrebačkom području u periodu od 28. 4. 2009. do 12. 5. 2010. god. 20

Slika 4-2. Godišnje taloženje metala na zagrebačkom području 22

Slika 4-3. Izračunati EF za istraživane metale u atmosferskom taloženju.....27

Slika 4-4. Otopljena frakcija istraživanih metala izražena u postotcima. 28

Slika 4-5. Korelacija između topljivosti olova i pH vrijednosti oborine. 29

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA

EF – enrichment factor (faktor obogaćenja)

DOC – dissolved organic carbon (topljivi organski ugljik)

FAAS – flame atomic absorption spectometry (plamena spektrometrija atomske apsorpcije)

EL-TO – **el**ektrana-**to**plana

TE-TO – **te**rmoelektrana-**to**plana

HR ICPMS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom visoke rezolucije)

1. UVOD

Istraživanje kakvoće oborine posebno je važno zbog neposrednog utjecaja na ljudsko zdravlje i ekosustave. Ispiranje oborinama predstavlja glavni mehanizam prijenosa atmosferskog materijala u površinske vode i tlo. Istraživanje metala u atmosferskom taloženju važno je iz nekoliko razloga: (i)doprinosi razumijevanju njihovog geokemijskog ciklusa i utjecaja na kopnene i vodene ekosustave, (ii) omogućuje razlikovanje njihovih prirodnih i antropogenih izvora. Biogeokemija atmosferskih metala u tragovima važna je jer slobodni metalni ioni kataliziraju brojne atmosferske reakcije kao što je reakcija oksidacije sumporovog dioksida, stvaranje OH radikala i ciklus željeza (Sedlak i Hoigne, 1993; Tanner i Wong, 2000 i ref. u njemu; Lawlor i Tipping, 2003). S biogeokemijskog aspekta, karakterizacija ukupnog atmosferskog taloženja je relevantna za identifikaciju prostorne i vremenske varijabilnosti atmosferskih onečišćivala.

Metali su biološki dostupni samo u njihovom topljivom obliku, zato mnoge studije fokusiraju svoja istraživanja na topljivu frakciju metala u atmosferskom taloženju (Tanner i Wong, 2000; Heimburger et al., 2013; Morselli et al., 2003; Fernández-Olmo et al., 2014). Topljivost metala u oborini daje informaciju o utjecaju oborine na ekosustav receptor.

Metali dospijevaju u atmosferu iz prirodnih i antropogenih izvora (Pacyna, 1998; Nriagu, 1989; Pacyna, 1986). Antropogeni unos metala u atmosferu rezultirao je povećanjem njihovih prirodnih koncentracija u okolišu. Metali u tragovima uključuju ne-esencijalne metale, kao što su Cd i Pb koji mogu biti toksični čak i u vrlo malim količinama, i one biološke, esencijalne elemente, kao što su Cu i Zn koji mogu biti toksični ako su prisutni u povećanim koncentracijama. Onečišćenje urbanog okoliša metalima (povećanje koncentracije elementa u tragovima u odnosu na njihovu prirodnu razinu) može imati dugoročne i dalekosežne posljedice za okoliš i zdravlje ljudi. Uslijed stalnog porasta gradskog stanovništva, javlja se sve veća potreba za razumijevanjem dinamičkih interakcija između ljudskih aktivnosti i urbanog okoliša.

Metali nisu biorazgradivi, te se akumuliraju u prirodi. Povišene emisije metala i njihovo taloženje, vremenom može rezultirati znatnim onečišćenjem površina u okolišu, posebice u tlu. Dugotrajna izloženost gradskog stanovništva povišenim koncentracijama metala može dovesti do poremećaja i toksičnih učinaka s lakšim ili težim posljedicama na zdravlje (Wong,

2006 i reference u njemu). Posljedica onečišćenja urbanog okoliša metalima uključuje njihovu migraciju putem oborinskih voda u vodena tijela i sediment (Wong, 2006 i reference tamo). Navedeni procesi mogu utjecati na kvalitetu vodenog ekosustava tj. dovesti do povećane bioakumulacije (Callender i Rice, 2000).

U ovom radu istražene su razine 20 metala (Al , Fe, Zn, Ba, Mn, Cu, Sr, Cr, Ti, Pb, V, Ni, Rb, Sb, As, Sn, Se, Co, Cd i Mo) u ukupnom atmosferskom taloženju kao i u topljivoj frakciji. Uzorkovanje je provedeno u širem centru grada Zagreba, u periodu od travnja 2009. do svibnja 2010. godine. Sva mjerenja su provedena u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, u Laboratoriju za fizičku kemiju tragova, Institut Ruđer Bošković, Zagreb.

2. OPĆI DIO

2.1. Metali u okolišu

Metali čine više od dvije trećine svih elemenata koji se mogu naći u prirodi. Većina metala nalazi se u mineralima, a rude su prirodni agregati minerala. U tablici 2-1. prikazani su osnovni tipovi minerala.

Tablica 2-1. Osnovni tipovi minerala (Chang, 1998).

TIP	MINERALI
Karbonati	$BaCO_3$ (viterit), $CaCO_3$ (kalcit, vapnenac), $MgCO_3$ (magnezit), $CaCO_3$ $MgCO_3$ (dolomit), $PbCO_3$ (cerusit), $ZnCO_3$ (smitsonit)
Halidi	CaF_2 (fluorit), NaCl (halit), KCl (silvin), Na_3AlF_6 (kriolit),
Oksidi	Al_2O_3 $2H_20$ (boksit), Al_2O_3 (korund), Fe_2O_3 (hematit), Fe_3O_4 (magnetit), Cu_2O (kuprit), MnO_2 (piroluzit), SnO_2 (kasiterit), TiO_2 (rutil), ZnO (cink-oksid)
Fosfati	$Ca_3(PO)_4$ (fosforit), $Ca_5(PO_4)_3OH$ (hidroksiapatit),
Silikati	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (beril), $ZrSiO_4$ (cirkon), $NaAlSi_3O_8$ (albit), $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ (talk),
Sulfidi	Ag_2S (argentit), CdS (grinokit), Cu_2S (halkozin), FeS_2 (pirit), HgS (cinabarit), PbS (galenit), ZnS (sfalerit)
Sulfati	$BaSO_4$ (barit), $CaSO_4$ (anhidrit), $PbSO_4$ (anglesit), $SrSO_4$ (celestit), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomit)

Teški metali definirani su specifičnom težinom većom od 5 g/cm^3. Nazivaju se i elementi u tragovima jer su u različitim matricama okoliša prisutni u niskim koncentracijama (u rasponu ppb do manje od 10 ppm) (Tchounwou et al., 2012). Metali mogu biti esencijalni nutrienti ili toksični. Kobalt (Co), bakar (Cu), krom (Cr), željezo (Fe), magnezij (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), nikal (Ni), selen (Se) i cink (Zn) su esencijalne hranjive tvari koje su potrebne živim organizmima u malim količinama za razne biokemijske i fiziološke funkcije ali su

potencijalno toksični (iznad dozvoljenih granica imaju štetne učinke na zdravlje ljudi). Ostali metali kao što su: aluminij (Al), antimonij (Sb), arsena (As), barija (Ba), berilij (Be), bizmut (Bi), kadmij (Cd), galij (Ga), germanij (Ge), zlato (Au), indij (In), olovo (Pb), litij (Li), živa (Hg), nikal (Ni), platina (Pt), srebro (Ag), stroncij (Sr), telurij (Te), talij (TI), kositar (Sn), titanij (Ti), vanadij (V) i uran (U) nemaju biološku funkciju i smatraju se ne-esencijalnih metalima. Kao vrlo toksični metali označeni su arsen (As), kadmij (Cd), olovo (Pb) i živa (Hg). Uz pretpostavku da su težina i toksičnost međusobno povezani, teški metali uključuju i polumetale, kao što je arsen (Tchounwou et al., 2012).

Pojam „metali u tragovima“ („tragovi u metalima“) odnosi se na metale koji se pojavljuju u dovoljno niskim koncentracijama da nisu opasni po živi svijet. No, kada postanu realtivno pristupačni, tj. prisutni u dovoljno visokim koncentracijam mogu izazvati neželjene posljedice, tj. postaju ekotoksični (Cukrov, 2008). U tu grupu se ubrajaju Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb i Bi.

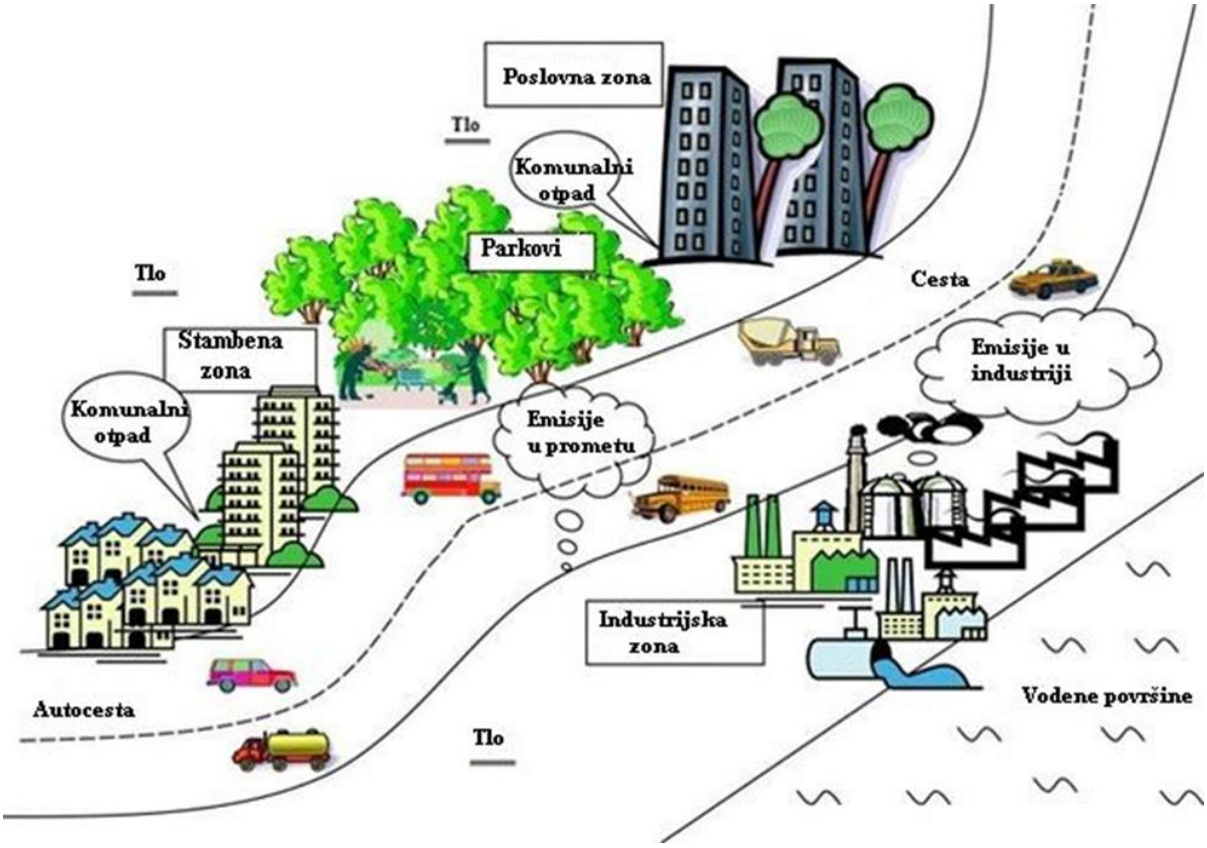
Metali se mogu naći u svim dijelovima okoliša, atmosferi, tlu, stijenama, sedimentima, vodi i u svim komponentama biosfere. Njihov sadržaj te dinamika njihovih promjena u tim sastavnicama određeni su fizikalno-kemijskim procesima (Wittman, 1979).

2.2. Porijeklo metala u atmosferi

Atmosfera je važna sastavnica okoliša za biogeokemijski ciklus metala. Metali dospijevaju u atmosferu iz prirodnih izvora (tala, vulkana, morskih sprejeva, šumskih požara) kao i onih antropogenih. Procesima mehaničkog trošenja tala i stijena nastaje prašina koja se prenosi vjetrom. Na globalnoj skali, ta prašina pridonosi ukupnoj prirodnoj emisiji Cr, Mn i V više od 50% te Cu, Mo, Ni, Pb, Sb i Zn više od 20%. Vulkanske aktivnosti generiraju lokalno 20% atmosferskog Cd, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Pb i Sb. Morski sprejevi i djelovanje valova injektiraju u atmosferu metale u tragovima, što čini oko 10% njihove ukupne emisije u atmosferu. Biološki aerosoli, važni u šumskim ekosustavima, mogu nastati gorenjem biomase Cu, Pb i Zn (Allen et al., 2001 i reference tamo).

Antropogeni utjecaj doveo je do povećanja koncentracije metala u okolišu. U urbanom okolišu (slika 2-1.), metali mogu biti emitirani iz brojnih antropogenih izvora koji uključuju aktivnosti vezane za promet (izgaranje fosilnih goriva, trošenje dijelova motornih vozila, istjecanje

motornih ulja koji sadrže metale), industrijske djelatnosti, zbrinjavanja komunalnog otpada (spaljivanje i odlaganje), te korozija konstrukcijskog/građevinskog materijala (Wong, 2006).



Slika 2.1. Glavne sastavnice urbanog okoliša (Wong, 2006).

Izgaranje fosilnih goriva glavni je izvor antropogenih metala u tragovima: Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn i V, a doprinosi emisiji As, Cr, Cu, Mn, Zn. Industrijski metalurški procesi proizvode najveće emisije As, Cd, Cu, Ni i Zn. Vezano za cestovni promet, ispušni plinovi uslijed izgaranja benzina ili dizela, emitiraju varijabilne količine Pb, Fe, Cu, Zn, Ni i Cd, dok je abrazija guma izvor Zn (Allen et al., 2001 i reference u njemu). Nadalje, vozila ispuštaju u atmosferu pojedine teške metale trošenjem kočnica (Cu, Cr) i pokretnih metalnih dijelova (Mn). Aditivi također mogu biti izvor Mn, a katalizatori Pt, Pd i Rh. Postoje indikacije kako teška teretna vozila emitiraju Ba i Sb, dok laka vozila ispuštaju Cu (Wedyan et al., 2009; Johansson et al., 2009). Glavni izvor Pb u urbanom okolišu, nakon postupnog uključivanja u

upotrebu bezolovnog goriva, dolazi od trošenja kočnica i utega za balansiranje kotača. Kadmij se nalazi u gorivu, kočnicama i gumama (Fujiwara et al., 2005). Izvor V može biti abrazija asfalta, jer bitumen sadrži ovaj element (Johansson et al., 2009). Metali tipični za emisije u prometu prisutni su u atmosferi u puno nižim koncentracijama (u tragovima) od metala koji su okarakterizirani kao isključivo geološki elementi. Geološki materijal koji čini suspendirana prašina uglavnom se sastoji od oksida aluminija, silicija, kalcija, titanija i željeza. Točan omjer tih oksida ovisi o geologiji područja (Godec, 2013 i reference u njemu).

Industrijski objekti locirani blizu urbanih područja mogu imati važnu ulogu u distribuciji antropogenih metala (termoelektrane, rudarske aktivnosti). Iako brojne prirodne i antropogene aktivnosti povećavaju emisije prašine i aerosola te tako i razinu onečišćavala u okolišu, u rudarenju je to posebice izražena iz nekoliko razloga: (i) velika količina proizvedenih čestica, (ii) dalekosežni prijenos metala i polumetala onečišćivača na globalnoj skali, (iii) toksičnost onečišćivala. Rudarske operacije uključuju iskapanja, drobljenje, mljevenje, odvajanje, taljenje i preradu rude, te upravljanje jalovinom. Svi ti procesi kao i transport rude (kamionima ili vlakovima) proizvode velike količine prašine i aerosola (Csavina et al.,2012, i reference u njemu) koji se tijekom vremena akumuliraju u tlima, prirodnim vodama i vegetaciji, a imaju utjecaj i na ljudsko zdravlje. Većina rudarskih operacija proizvodi grube čestice, ali visoko temperaturni procesi emitiraju dim i fine čestice obogaćene metalima i polumetalima prisutnim u rudi (slika 2-3). Procijenjeno je kako čak 40% emisije As u atmosferu potječe od procesa topljenja ruda. Rudarske operacije također mogu mobilizirati opasno visoke razine i drugih toksičnih metala (Pb, Hg, Cr) (Csavina et al., 2012 i reference u njemu).



Slika 2-2. Emisije grubih čestica generirane: (a) drobljenjem i mljevenjem rude i (d) iz prašine koju raznosi vjetar s rudničkih odlagališta; fine čestice (< 2 μm), prašina nastala: (b) taljenjem rude i (c) na odlagalištu troske (Csavina et al., 2012 i reference u njemu).

2.3. Razdioba metala u atmosferskim aerosolima

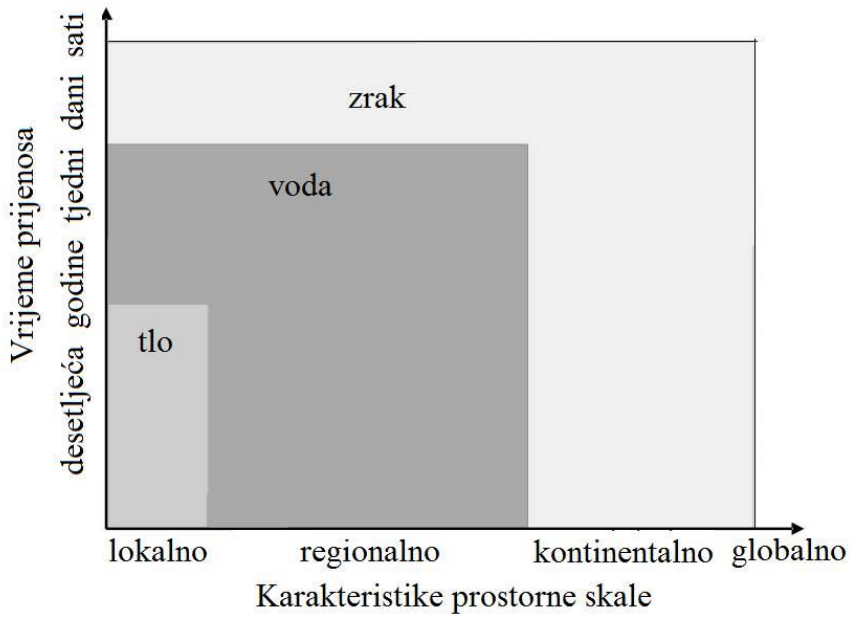
Atmosferski aerosoli sustav su čvrstih ili tekućih čestica, radijusa u rasponu od 10^{-9} do 10^{-4} m, suspendiranih u zraku. Veličina čestica, primarni je parametar koji određuje disperziju, transport, taloženje te utjecaj aerosola na zdravlje ljudi i ekosustave u udaljenim regijama, a znatno podliježe prostornoj i vremenskoj promjenljivosti. Raspodjela veličine atmosferskih čestica prostorno je i vremenski promjenljiva. Primarne čestice, emitirane iz prirodnih i antropogenih izvora, u atmosferi podliježu fizičko-kemijskim interakcijama i transformacijama (atmosfersko starenja) (Pöschl, 2005). Atmosferski aerosoli i prašina pojavljuju se uglavnom kao ultrafine, akumulacijske i grube čestice.

Metali iz prirodnih izvora, kao što su tlo i ocean, obično su nađeni u grubim česticama, dok su oni emitirani iz antropogenih izvora povezani s finim česticama. Ultrafine čestice emitiraju se izravno iz izvora izgaranjem ili nastaju kondenzacijom plinova. Akumulacijske čestice (0.1–1.0 μm) često su rezultat izgaranja fosilnih goriva i visoko temperaturnih procesa dok se grube čestice (> 1 μm) obično produciraju mehaničkim procesima, vjetrom ili erozijom (Seinfeld i Pandis, 2006). Prema Allen et al. (2001), elementi kao što su Cd, Sn, Pb, Se pripadaju

akumulacijskom tipu čestica dok su Fe, Sr, Ba uglavnom nađeni unutar grubih aerosola (> 2 ili 3 μm).

Veličina čestica određuje vrijeme zadržavanja metala u atmosferi (brzinu taloženja), te njihov atmosferski transport. Velike čestice uklanjaju se iz atmosfere brže nego male čestice. Ultrafine čestice jako brzo difundiraju, koaguliraju i prerastaju u akumulacijski oblik s karakterističnim vremenom zadržavanja u atmosferi od nekoliko minuta do nekoliko sati (Csavina et al., 2012). Akumulacijske čestice mogu ostati u atmosferi danima ili tjednima te mogu biti subjekt dalekosežnog atmosferskog transporta. Uklanjaju se iz atmosfere oborinama na vrlo udaljenim područjima u odnosu na točke njihovih emisija. Na taj način, antropogene emisije metala imaju značajan utjecaj na udaljene regije (Witt et al., 2006; Kim et al.,2012). Sjeverni Atlantik (Duce et al., 1975; Church et al., 1990; Helmers i Schrems, 1995) ili Arktik (Shevchenko et al., 2003) primaju onečišćavala epizodno, a koncentracije metala u takvom okolišu dosežu vrijednosti zabilježene u ruralnim područjima.

Atmosfera je osjetljivija na antropogene emisije u odnosu na druge sastavnice okoliša (vodu, tlo); prijenos onečišćavala atmosferom odvija se brže u usporedbi s prijenosom morem ili litosferom. Na slici 2-3. prikazana je vremenska i prostorna skala prijenosa onečišćivala putem različitih medija. Vidljivo je da se putem tla onečišćujuće tvari prenose najsporije (prostorno je zahvaćena tek lokalna razina), brže se prenose vodom, a najučinkovitiji medij za prijenos onečišćujućih tvari u okoliš je zrak. Atmosfera ima najveći potencijal za prijenos onečišćavala na regionalnoj i globalnoj razini. Prema tome, prijenos atmosferskih čestica je važan put kojim onečišćivala mogu biti disperzirana u okoliš iz raznih izvora. Transport onečišćivala putem tla ili vodenih sustava je uglavnom okolišni problem na lokalnoj razini, u usporedbi sa zračnim transportom koji ima važne globalne implikacije (Csavina et al., 2012).

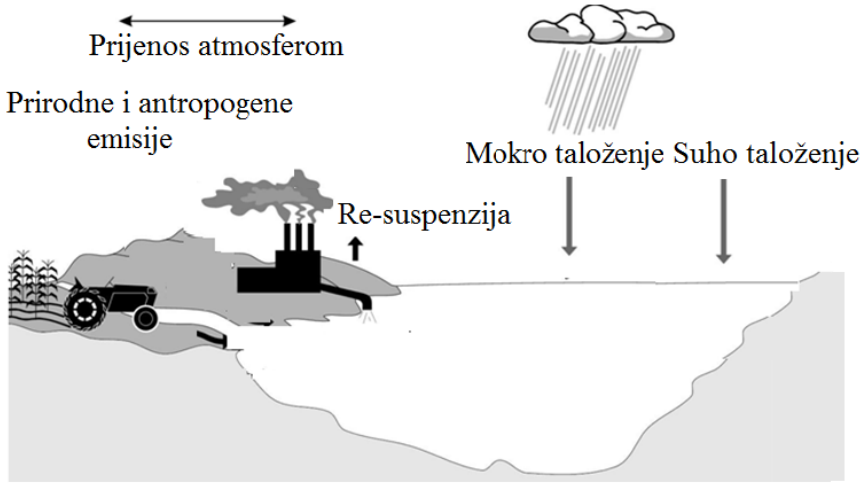


Slika 2-3. Ilustracija medija putem kojih se prenose onečišćavala; prostorna i vremenska skala njihovog prijenosa (prilagođeno prema Csavina et al., 2012).

Sustavno praćenje kakvoće oborina daje uvid u donos onečišćavala iz udaljenih izvora emisija tj. omogućuje razumijevanje i povezivanje izvorišnih područja emisija s atmosferskim procesima i pravcima prijenosa onečišćujućih tvari, te razlučivanje utjecaja lokalnih i regionalnih razmjera na kakvoću oborine.

2.4. Mehanizmi uklanjanje metala iz atmosfere

Općenito, tvari iz atmosfere uklanjaju se procesima suhog i mokrog taloženja (slika 2-4).



Slika 2-4. Mehanizmi taloženja atmosferskih tvari

Suho taloženje je proces uklanjanja čestica i plinova iz atmosfere u odsutnosti oborina, a sastoji se od njihovog taloženja na različitim površinama (vegetaciji, tlu, površinskim vodama). Taloženje čestica odvija se pod utjecajem gravitacije, a ovisi o svojstvima čestica, njihovoj atmosferskoj koncentraciji, meteorologiji (brzini vjetra), tipu i stanju površine - receptora (voda, led, snijeg, vegetacija) (Wania et al., 1998). Značajno suho taloženje metala uočeno je u industrijskim i urbanim područjima, što može imati za posljedicu obogaćivanje vodenih sustava metalima u regijama koje su pod direktnim utjecajem antropogenih izvora. Navedeni procesi mogu znatno utjecati na biovalentnost tragova metala u takvim područjima zbog topljivosti metala vezanih za čestice aerosola (Sakata et al., 2008).

Disperzija i taloženje čestica u urbanom okolišu određena je fizikalnim i mikro-okolišnim čimbenicima koji uključuju topografiju i smjer vjetra. Smjer vjetra u urbanim sredinama pod velikim je utjecajem pozicije i topografije zgrada. U prisutnosti zgrada, kretanje zraka može biti kanalizirano, opstruirano i/ili ograničeno. Sve to može uzrokovati promjenu brzine i smjera vjetra te na taj način utjecati na disperziju i taloženje prašine i čestica, što može imati

za posljedicu koncentriranje čestica. Nadalje, prašina i čestice na popločanoj površini mogu biti brzo re-suspendirane vjetrom i/ili lako uklonjene oborinskom vodom (Wong et al., 2006).

Mokro taloženje javlja se u prisutnosti atmosferske vode (Rogge et al., 1993):

- u oblaku (gdje se plin ili čestica ugrađuju u kapljicu oblaka) ili
- ispod oblaka (gdje se plin ili čestica ispiru kišom ili snijegom).

U mokrom taloženju, plinovi/aerosoli su otopljeni/suspendirani u kapljicama atmosferske vode ili kristalima leda (Azimi et al., 2003). Mokro taloženje, u slučaju čestih i dugotrajnih oborina, može biti važan način uklanjanja onečišćivala posebice onih u obliku čvrstih čestica (npr. metala) (Hoff et al., 1996).

Za većinu teških metala, mokro taloženje je dominantan mehanizam njihovog uklanjanja iz atmosfere; može biti 3-4 puta veće od suhog taloženja (Deboudt et al.,, 2004 i reference u njemu). Procesi koji utječu na otapanje metala u kišnici iz aerosolnog materijala ovise o čimbenicima kao što su pH kišnice, organsko kompleksiranje i vrsta čestica (Morselli et al., 2003). Nadalje, topljivost metala u oborinama uvjetovana je geografskim područjima njihovih izvora (antropogeni i morski izvori sadrže visoki postotak topljive faze, u odnosu na kopnene) i specifičnosti procesa koji su odgovorni za njihovo pojavljivanje, te pH vrijednosti kapljica oblaka za vrijeme raznih faza transporta (Giusti et al., 1993). Topljivost aerosola povećava se za vrijeme transporta čestica, posebice uslijed procesa u oblaku. Plinovi u tragovima kao što su HNO_3, SO_2 i NH_3 modificiraju pH vrijednost oblačnih kapljica što povećava topljivu frakciju mineralnih čestica. Sniženjem pH vrijednosti slabi adsorpcijska veza metala s česticama pa se koncentracija otopljenog metala u vodi može značajno povisiti (Stumm i Schnoor, 1995).

Na topljivost metala utječe i koncentracija samog metala. Visoke koncentracije metala isto su tako opasne za vodeni ekosustav i kada su prisutni u netopljivom obliku, jer se njihovim ulaskom u vodeni okoliš, povećava mogućnost njihovog naknadnog otapanja (Başak i Alagha, 2010).

Topljivost metala u oborinama može se povećati u prisutnosti topljive organske tvari. Organska tvar s karboksilnim i fenolnim skupinama može djelovati kao kompleksirajući reagens te tako povećati topljivost metala iz čestica (Hou et al., 2005).

Fina frakcija čestica je više topljiva od velikih čestica prašine (Heimburger et al., 2013). Pokazano je kako su antropogeni metali, koji su podvrgnuti visoko temperaturnim procesima, topljiviji od onih u njihovom prirodnom obliku (Seinfeld i Pandis, 1998).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Mjesto uzorkovanja

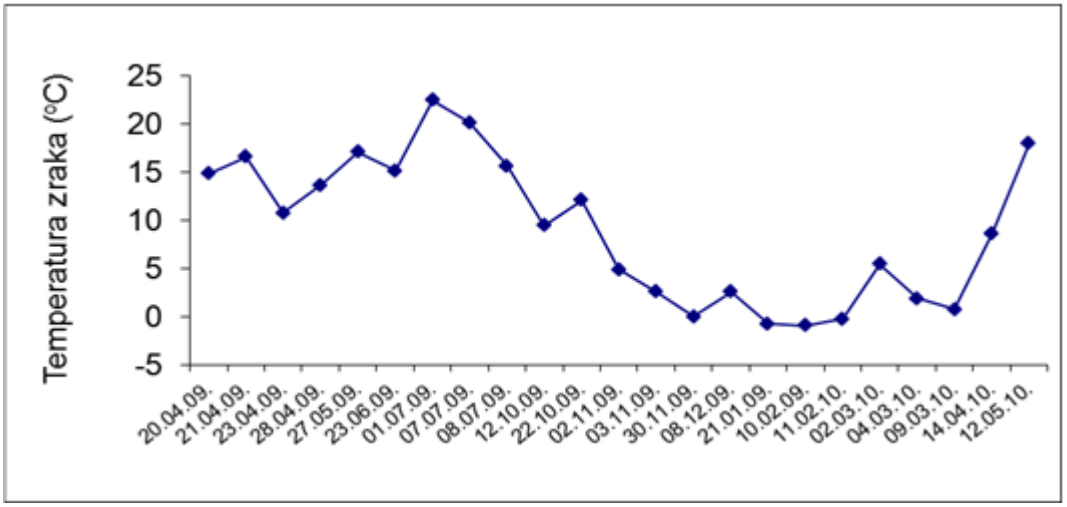
Uzorkovanje oborina provedeno je u širem središtu grada Zagreba, na terasi Rudarsko-geološko naftnog fakulteta, na visini od 10 m (slika 3-1.) i na oko 100 m od glavne prometnice. U blizini mjesta uzorkovanja nalazi se i parkiralište automobila.



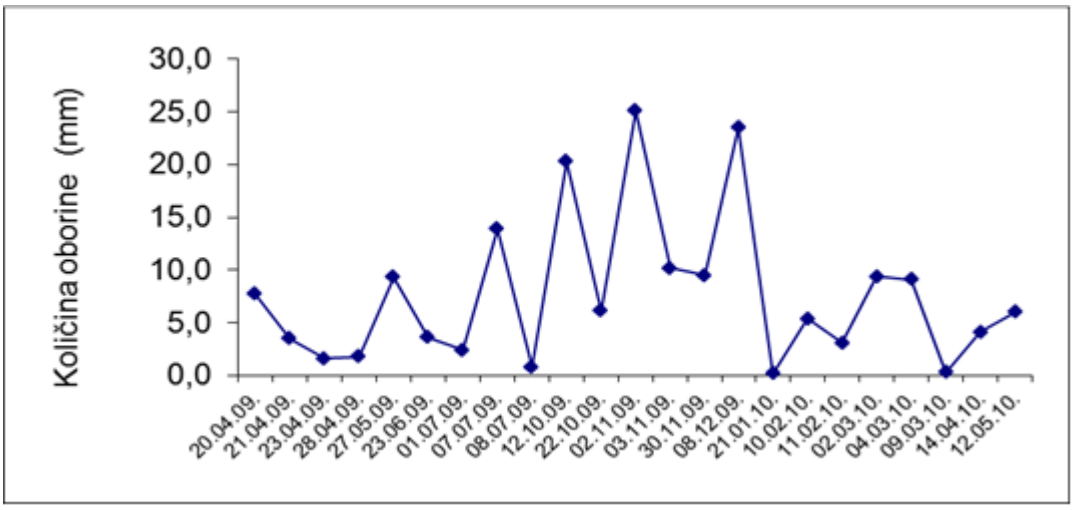
Slika 3-1. Mjesto uzorkovanja oborine, šire središte grada Zagreba (Google Maps, 2017).

Osnovno obilježje gradskog područja je visoka opterećenost prometom. Plinifikacija gradskog područja nije završena u potpunosti, te kućna ložišta koja koriste drva, ugljen i naftne derivate znatno doprinose onečišćenju zraka. Unutar administrativnih granica grada Zagreba smješteno je nekoliko većih stacionarnih onečišćivača, od kojih su EL-TO i TE-TO Zagreb najveći. Zagreb ima kontinentalnu klimu, sa srednjom godišnjom temperaturom zraka od 10,5°C, i

srednjom godišnjom količinom oborina od 858 mm (podaci se odnose na period od 1994. do 2004. godine). Na slikama 3-2. i 3-3. prikazan je hod temperature i oborina u istraživanom periodu na zagrebačkom području prema podacima DHMZ.



Slika 3-2. Temperatura zraka u promatranom razdoblju (www.klima.hr).



Slika 3-3. Količina dnevnih oborina u promatranom razdoblju (www.klima.hr).

3.2. Uzorkovanje

Dnevni uzorci oborina sakupljani su od 20. travnja 2009. do 12. svibnja 2010. godine. Oborine (kiša i snijeg) su uzorkovane metodom otvorenog uzorkivača (staklena boca volumena od 2,5 L i stakleni lijevak, promjera od 25 – 30 cm). Stakleno posuđe korišteno pri uzorkovanju, prano je u krom sumpornoj kiselini i ispirano nekoliko puta s deioniziranom vodom, pročišćenoj u Milli-Q sustavu (Millipore system, USA). Neposredno nakon uzorkovanja, uzorci su transportirani u laboratorij gdje je odmah izmjerena pH vrijednost.

U svrhu određivanja koncentracije metala u otopljenoj frakciji, uzorci oborina su nakon uzorkovanja filtrirani pomoću celulozno-nitratnog filtra veličine pora 0,45 μm (Sartorius).

Za određivanje otopljenog organskog ugljika (DOC), uzorci su prethodno filtrirani pomoću staklenog Millipore sustavu za filtriranje i staklenog Whatman GF/F filtera veličine pora 0,7 μm prethodno žarenih na 450^{o}C kroz 4 sata. Filtrirani uzorci konzervirani su s dodatkom $HgCl_2$ (c=10 mg dm^{-3}) i pohranjeni na tamno mjesto do mjerenja.

3.3. Analitičke metode

Koncentracije metala mjerene su metodom HR ICPMS (engl.High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, ICPMS), slika 3-4.



Slika 3-4. Maseni spektrometar visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmom u Institutu Ruđer Bošković, Zagreb (www.irb.hr)

Kod HRICPMS instrumenta koristi se maseni spektrometar visoke rezolucije. Instrument karakterizira visoka osjetljivost, velik linearni raspon i mogućnost paralelnog određivanja 50 elemenata (multielementarna analiza). Instrument je opremljen autosamplerom tako da ima mogućnost automatizacije i mjerenja velikog broja uzoraka .

Otopljeni organski ugljik (dissolved organic carbon, DOC) mjeren je metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije. Korišten je instrument Shimadzu (Japan) TOC-VCPH, analizator ugljika.

Kiselost uzoraka mjerena je standardnom elektrokemijskom metodom s digitalnim pH metrom, model Metrohm 691. Kalibracija je uvijek izvedena prije mjerenja uporabom standardne pufer otopine od ph 4,00 do 7,00.

Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) je tehnika u kojoj se induktivno spregnuta plazma koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija se vrši masenom spektrometrijom. Kod HRICPMS instrumenta koristi se maseni spektrometar visoke rezolucije, koji kombinacijom fizičkog ograničavanja snopa iona prolaskom kroz usku pukotinu različitih dimenzija (engl. slit), te specifične konstrukcije MS (dvostruko fokusiranje u elektrostatskom i magnetskom polju) omogućuju znatno preciznije fokusiranje izotopa i korištenje tri različite rezolucije (niske, srednje i visoke). Izborom odgovarajuće rezolucije za pojedini element postiže se maksimalno razdvajanje izotopa koji želimo mjeriti od mogućih interferencija. Instrument karakterizira visoka osjetljivost, velik linearni raspon i mogućnost paralelnog određivanja 50 elemenata (multielementa analiza) (www.irb.hr)
Korištena je metoda Spearmanovog koeficijenta korelacije, jer metali nisu imali normalnu raspodjelu, te programski paket MatLab.

4. REZULTATI

4.1. Koncentracije metala u oborinama

U dnevnim uzorcima oborina, uzorkovanim 2009./2010. u širem centru grada Zagreba, određene su koncentracije 20 metala, DOC te pH vrijednost. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 4-1.

Tablica 4-1. Vrijednosni i osnovni statistički parametri koncentracija metala (μg/L), otopljenog organskog ugljika DOC (mg C/L) i pH vrijednosti u dnevnim uzorcima oborina (kiše i snijega), uzorkovanim 2009./2010. godine u širem centru grada Zagreba.

Element	N	C	STD	C_{min}	C_{max}	Median
Al	19	92,460	175,992	2,068	776,527	43,867
Fe	19	81,823	95,163	4,941	360,374	43,341
As	19	0,160	0,218	0,016	0,942	0,069
Co	19	0,062	0,074	0,004	0,288	0,025
Cr	19	6,520	6,245	0,593	23,283	5,201
Se	19	0,066	0,050	0,016	0,214	0,047
Cu	19	3,731	3,292	0,476	11,718	2,548
Mn	19	4,209	4,737	0,222	16,425	2,127
Mo	19	0,057	0,042	0,014	0,187	0,042
V	19	0,753	0,544	0,156	1,911	0,581
Zn	19	7,564	8,273	1,049	32,470	4,848
Pb	19	1,169	1,344	0,157	5,783	0,736
Cd	19	0,058	0,075	0,012	0,338	0,030
Ni	19	0,635	0,506	0,146	2,375	0,506
Sb	19	0,173	0,120	0,045	0,469	0,130
Sn	19	0,111	0,092	0,044	0,437	0,087
Ti	19	2,276	2,931	0,058	9,814	0,974
Ba	19	4,595	4,828	0,301	15,570	2,155
Sr	19	2,861	3,538	0,229	11,788	1,315
Rb	19	0,195	0,223	0,027	0,949	0,133
DOC	27	1,586	0,893	0,690	3,920	1,290
pH	31	5,460	1,140	3,800	7,270	5,180

N - broj uzoraka; C – srednja vrijednost koncentracija; STD – standardna devijacija; C_{min} – minimalna vrijednost koncentracija; C_{max} – maksimalna vrijednost koncentracija.

Metali u ukupnom taloženju potječu od mokrog i suhog taloženja te je njihova ukupna koncentracija kontrolirana relativnom količinom i koncentracijom u svakom pojedinom tipu taloženja. Najzastupljeniji elementi u ukupnom atmosferskom taloženju su geološki elementi,

Al i Fe, a zatim slijede: Zn > Cr > Ba > Mn > Cu > Sr > Ti > Pb > V > Ni > Rb > Sb > As > Sn > Se > Co > Cd > Mo. U koncentracijskom rasponu od 1 – 10 μg/L nalaze se: Zn, Cr, Ba, Mn, Cu, Sr, Ti, i Pb. Elementi: V, Ni, Rb, Sb, As i Sn prisutni su u koncentracijama između 0,1 i 1,0 μg/L dok su Se, Co, Cd i Mo zastupljeni u koncentracijama manjim od 0,1 μg/L.

U ovom radu, DOC je odabran kao parametar jer s metalima može stvarati komplekse, te tako utjecati na topljivost metala (Orlović-Leko et al., 2004; 2009). Atmosferski otopljeni organski ugljik (DOC) mobilna je frakcija visoko polarnog, u vodi topljivog organskog ugljika, a definira se veličinom čestica promjera manjim od 0,45 ili 0,70 μm. Općenito, kišnica sadrži nekoliko miligrama na litru topljivog organskog ugljika.

Za taloženje metala, važna je pH vrijednost oborine; metali su topljiviji u kiselijem okolišu. (Tanner i Wong, 2000; Okubo et al., 2013). Prirodna kišnica ima pH oko 5,7 što je posljedica otapanja atmosferskog CO_2. Kisele kiše imaju pH manji od 5,7, slabo kisele kiše ($5,0 \leq pH \leq 5,6$), srednje kisele kiše ($4,0 \leq pH \leq 5,0$) te jako kisele kiše ($3,0 \leq pH \leq 4,0$). Izmjerene pH vrijednosti u istraživanim uzorcima, ukazuju na prisutnost kiselih oborina (tablica 4-1.) do 63,6 %. Međutim, lokalni utjecaj mjesta uzorkovanja uslijed suhog taloženja, koje uključuje metodu otvorenog uzorkovanja, može dovesti do djelomične ili potpune neutralizacije kiselih sastojaka u uzorku oborine (Orlović-Leko et al., 2005).

4.2. Korelacijska analiza

Ispitana je korelacija između koncentracije metala i parametara: pH, DOC i količine oborina. Rezultati su prikazani u tablici 4-2**.**

Tablica 4-2. Korelacije između koncentracije metala i pH, DOC i volumena oborine.

Metal	Me/DOC		Me/pH		Me/$V_{oborine}$	
	r	p	r	p	r	p
Al	0,764	0,001	0,350	0,201	-0,761	0,001
Fe	0,700	0,004	0,279	0,314	-0,633	0,011
Zn	0,586	0,022	0,129	0,647	-0,611	0,015
Cr	0,454	0,089	0,233	0,404	-0,336	0,221
Ba	0,454	0,089	0,208	0,458	-0,632	0,011
Mn	0,701	0,004	0,288	0,298	-0,604	0,017
Cu	0,558	0,031	0,154	0,584	-0,690	0,004
Sr	0,708	0,003	0,222	0,427	-0,561	0,029
Ti	0,647	0,009	0,318	0,247	-0,597	0,019
Pb	0,558	0,031	0,209	0,454	-0,576	0,025
V	0,239	0,390	0,411	0,128	-0,254	0,361
Ni	0,611	0,015	0,426	0,114	-0,504	0,055
Rb	0,742	0,002	0,289	0,297	-0,563	0,029
Sb	0,697	0,004	0,462	0,082	-0,614	0,015
As	0,618	0,014	0,107	0,703	-0,525	0,044
Sn	0,258	0,354	0,676	0,006	-0,493	0,062
Se	0,776	0,001	0,209	0,454	-0,436	0,104
Co	0,678	0,005	0,218	0,434	-0,590	0,021
Cd	0,367	0,179	-0,098	0,729	-0,270	0,330
Mo	0,783	0,001	0,295	0,286	-0,679	0,005

r - Spearmanov korelacijski koeficijent; p (eng. probabillity)- značajnost koeficijenta korelacije (ukoliko je koeficijent korelacije značajan s obzirom na postavljenu granicu značajnosti, $p < 0,05$)

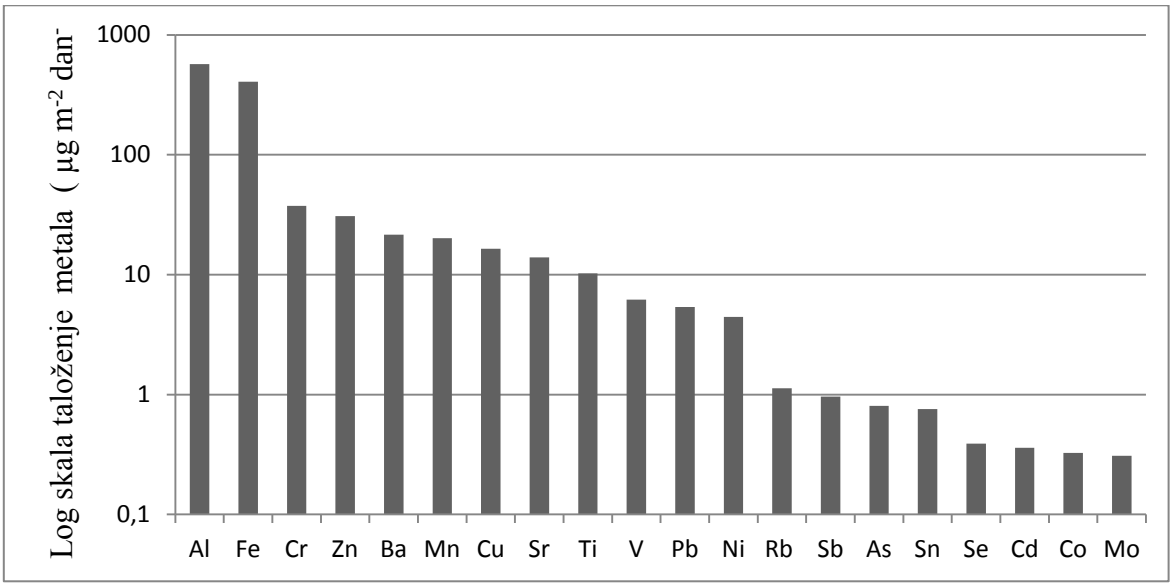
Za sve istraživane metala, osim kositra, korelacija između koncentracije i vrijednosti pH statistički nije značajna (Spearmanov korelacijski koeficijent, $r > 0,6$; $p < 0,05$), tablica 4-2.

Korelacija između koncentracije metala i vrijednosti DOC je pozitivna i značajna za: Al, Mn, Sr, Rb, Se i Mo. Prema Hou et al.(2005), ovaj rezultat mogao bi ukazivati na moguće kompleksiranje navedenih metala s organskim ligandima što dovodi do otapanja metala iz čestične frakcije.

Svi mjereni metali pokazuju negativnu korelaciju s količinom oborine, što znači da postoji tendencija manje koncentracije metala kod većeg volumena oborine. Značajna negativna korelacija se nalazi između koncentracije metala i količine oborina uočena je kod Al ($r = -0,761$) i Cu ($r = -0,689$).

4.3. Dnevno i godišnje taloženje metala

Iz podataka za koncentraciju metala u dnevnim uzorcima i dnevne količine oborine (www.dzs.hr), izračunato je dnevno taloženja metala (μg m^{-2} dan^{-1}). Dobivene srednje vrijednosti prikazane su na dijagramu, na slici 4-1.



Slika 4-1. Dnevno taloženje metala na zagrebačkom području u periodu od 28. 4. 2009. do 12. 5. 2010. god.

Taloženje Sb, As, Sn, Se, Cd, Co i Mo manje je od 1 μg m^{-2} dan^{-1}, zatim slijede Rb, Ni, Pb, V i Ti s vrijednostima između 1 i 10 μg m^{-2} dan^{-1}, te Sr, Cu, Mn, Ba, Zn i Cr, s vrijednostima između 10 i 40 μg m^{-2} dan^{-1}. Dnevno taloženje Fe i Al je najveće i doseže vrijednosti od 569 i 406 μg m^{-2} dan^{-1}, a Mo najmanje (0,308 μg m^{-2} dan^{-1}). Dobivene vrijednosti su značajno manje (osim za Cr) od onih postignutih u drugim urbanim sredinama, što se vidi iz tablice 4-3.

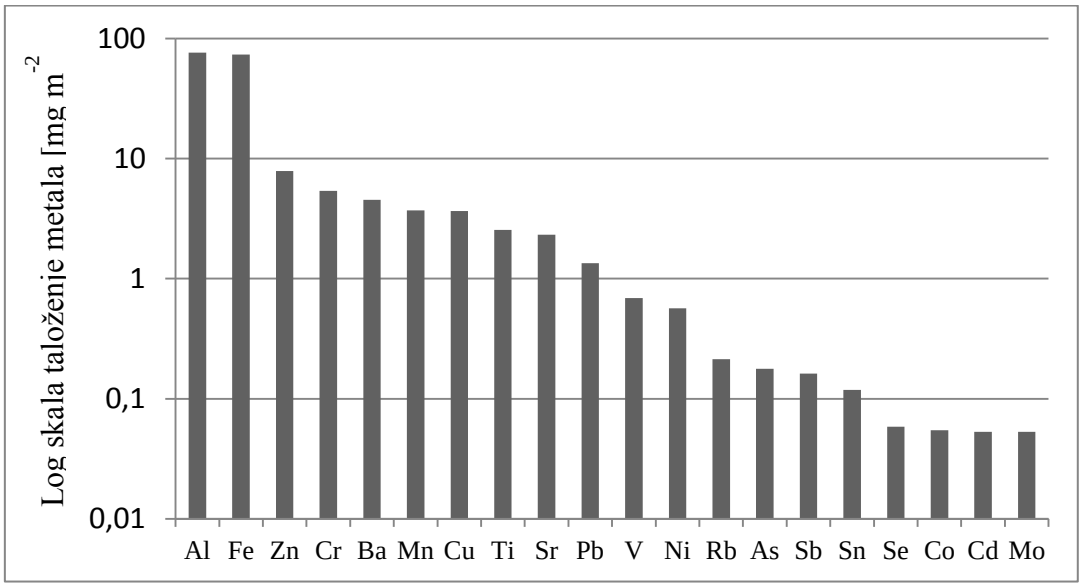
Tablica 4-3. Dnevno taloženje metala (μg m^{-2} dan^{-1}) u urbanim i suburbanim sredinama pod utjecajem industrijskih emisija, prema literaturnim podacima.

Lokacija	Fe	Al	Zn	Cu	Mn	Pb	V	Ni	Cr	Cd	Mo	Reference
Beograd[a]	1627	901	113,5	94,5	71,8	59,4	54,1	31	4,5	0,6		Mijić et al. (2010)
Venecija	446	1054	96,7	12,7	19,8	7,6	8	6,9	3,4	0,34		Rossini et al.(2005)
Delta rijeke Pearl (Kina)[b]			656	195		84,1			80,5			Wong et al. (2003)
Santander (Španjolska)[c]			173,1	11,2	146	4,4	3	1,5	4,7	0,1	0,2	Fernández-Olmo et al. (2014)

[a]metoda određivanja metala, FAAS (plamena spektrometrija atomske apsorpcije; [b]maksimalna vrijednost; [c]obalno mjesto uz Atlantski ocean.

Količina Cr (srednja vrijednost: 37, 55 μg m^{-2} dan^{-1}) veća je nego u Beogradu 8 puta, a 11 puta veća nego u Veneciji. Wong et al (2003), izmjerili su u delti rijeke Pearl (Kina), u urbanoj i industrijskoj regiji, visoke vrijednosti Cr u dnevnom atmosferskom taloženju: u ljetnom razdoblju od 11,6 – 80,5 μg m^{-2} dan^{-1}, a u zimskom razdoblju od 4,57-22,4 μg m^{-2} dan^{-1}. Postignuti rezultat je, prema autorima, posljedica čestih kišnih epizoda tijekom ljeta. Općenito, koncentracije Cr u kišnici se kreću uglavnom od 0,2-1 μg/L (www.atsdr.cdc.gov).

Godišnje taloženje metala na zagrebačkom području, procijenjeno je iz podataka za ukupnu godišnju količinu oborina u promatranom razdoblju koja je iznosila za 794,8 mm za 2009. i 1155,1 za 2010. god. mm (www.dzs.hr). i prosječne koncentracije odgovarajućeg metala za odgovarajuću godinu prema našim mjerenjima. Dobivene vrijednosti prikazane su na slici 4-2.



Slika 4-2. Godišnje taloženje metala na zagrebačkom području

Prema tablici 4-4., u kojoj su dane vrijednosti godišnjeg taloženja metala u različitim urbanim sredinama, godišnje taloženje Pb, V i Ni veće je u Beogradu za 16, 28 i 20 puta nego u Zagrebu. U Parizu su razlike bile manje; godišnje taloženje Pb, Cd i Cu bilo je veće za 3, 4 i 6 puta nego u Zagrebu. Godišnje taloženje metala ne ovisi samo o koncentraciji metala u oborini, već su važni i drugi čimbenici kao što su godišnja količina oborina na određenom području, njihov intenzitet i učestalost.

Tablica 4-4. Godišnje atmosfersko taloženje metala (mg m^{-2} god^{-1}) u urbanim sredinama prema literaturnim podacima.

Lokacija	Fe	Al	Zn	Cu	Mn	Pb	V	Ni	Cr	Cd	Co	Ba	Sr	Reference
Zagreb	73,6	76,2	7,87	3,65	3,7	1,35	0,69	0,57	5,39	0,57	0,55	4,52	2,33	Ovaj rad
Beograd	59,4	32,9	41,4	34,5	26,2	21,7	19,7	11,3	1,64	0,22				Mijić et al. (2010)
Hong Kong	60,7	45,7	104	5,8	4,4	0,041	0,85			0,0025				Tanner i Wong (2000)
Delta rijeke Pearl (Kina)[a]	555		30	18,6	8,98	12,6	2,09	8,35	6,43	0,07	0,19			Wong et al. (2003)
Pariz				6		4,2		0,62	0,24					Motelay-Massei et al.(2005)
Izmir[b]	29	39,2	12,1	3,87	3,5	3,68	1,28	2,07	0,26	0,47	0,3	2,87	3,9	Adali (2006)

[a] srednje vrijednosti; [b] mokro taloženje.

4.4. Izvori metala u atmosferskom taloženju

Korelacija između elemenata može dati informaciju o njihovim izvorima. Ako dva elementa pokazuju dobru korelaciju može se pretpostaviti kako potječu iz sličnih tipova izvora (Kim et al., 2012). U ovom radu izračunati su Spearmanovi koeficijenti korelacije između istraživanih elemenata. Korelacijska matrica prikazana je u tablici 4-5.

Tablica 4-5. Spearmanova korelacijska matrica za metale u ukupnom atmosferskom taloženju.

Metal	Al	Fe	Zn	Cr	Ba	Mn	Cu	Sr	Ti	Pb	V	Ni	Rb	Sb	As	Sn	Se	Co	Cd	Mo
Al	1,000																			
Fe	**0,979**	1,000																		
Zn	**0,928**	**0,930**	1,000																	
Cr	0,646	0,596	0,611	1,000																
Ba	**0,946**	**0,942**	**0,947**	0,656	1,000															
Mn	**0,886**	**0,914**	**0,881**	0,614	**0,912**	1,000														
Cu	**0,875**	**0,916**	**0,935**	0,621	**0,891**	**0,875**	1,000													
Sr	**0,912**	**0,921**	**0,902**	0,626	**0,911**	**0,937**	**0,877**	1,000												
Ti	**0,965**	**0,980**	**0,906**	0,584	**0,925**	**0,901**	**0,890**	**0,907**	1,000											
Pb	0,795	**0,823**	**0,905**	0,453	**0,891**	**0,842**	**0,853**	**0,839**	**0,828**	1,000										
V	0,263	0,302	0,221	0,123	0,323	0,416	0,307	0,404	0,334	0,316	1,000									
Ni	0,733	0,795	0,730	0,540	**0,804**	**0,828**	0,777	0,754	0,788	0,763	0,667	1,000								
Rb	**0,805**	**0,805**	**0,833**	0,373	**0,817**	**0,910**	**0,803**	**0,892**	**0,845**	0,782	0,417	0,754	1,000							
Sb	**0,882**	**0,882**	**0,912**	0,595	**0,895**	**0,935**	**0,803**	**0,933**	**0,915**	**0,863**	0,382	**0,816**	**0,881**	1,000						
As	**0,832**	**0,832**	**0,909**	0,404	**0,867**	0,744	**0,947**	0,789	**0,815**	**0,909**	0,153	0,656	0,763	0,761	1,000					
Sn	0,593	0,593	0,530	0,593	0,596	0,495	0,793	0,452	0,681	0,605	0,319	0,671	0,326	0,602	0,504	1,000				
Se	0,637	0,637	0,646	0,637	0,667	**0,816**	0,627	0,753	0,675	0,598	0,325	0,682	**0,839**	0,719	0,600	0,244	1,000			
Co	**0,935**	**0,935**	**0,919**	**0,935**	**0,932**	**0,948**	0,611	**0,933**	**0,916**	**0,842**	0,314	0,766	**0,876**	**0,938**	0,790	0,495	0,720	1,000		
Cd	0,562	0,562	0,619	0,562	0,596	0,471	0,714	0,562	0,557	0,542	0,324	0,537	0,465	0,589	0,589	0,404	0,294	0,477	1,000	
Mo	**0,875**	**0,875**	**0,912**	**0,875**	**0,898**	**0,911**	**0,951**	**0,921**	**0,883**	**0,883**	0,393	**0,835**	**0,856**	**0,951**	0,784	0,585	0,756	**0,872**	0,644	1,000

Krom, čije je taloženje na mjestu uzorkovanja bilo značajno povećano, ima dobru korelaciju s Co i Mo ($r = 0,935$, $p = 0,0000002$; i $r = 0,875$, $p = 0,0000002$). Izgaranje fosilnih goriva glavni je izvor za Co i Mo, a znatno doprinosi i emisiji Cr (Pacyna, 1998).

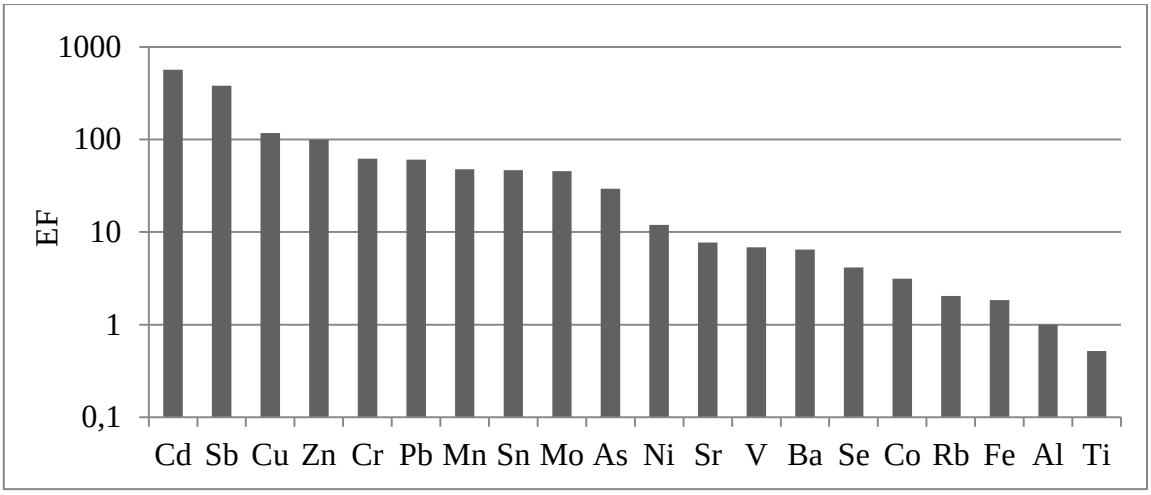
Cink je, nakon Al i Fe, najzastupljeniji metal u ukupnom atmosferskom taloženju na zagrebačkom području (7,87 mg m^{-2} god^{-1}). Ima vrlo visoku korelaciju ($r > 0,9$) sa Ba, Cu, Sr, Ti, Pb, Sb, As, Co i Mo, kao i sa Al i Fe što ukazuje na njegovo antropogeno, ali i prirodno porijeklo (čestice tla).

Olovo dobro korelira ($r > 0,8$) sa Zn, Cu, Ba, Mn, As, Sb Sr, Ti, Co i Mo tj. s metalima koji imaju izvor u prometu (izgaranje fosilnih goriva ili trošenje metalnih dijelova vozila) (Allen et al., 2001). V i Sn imaju korelaciju samo sa Ni ($r = 0,679$ i $r = 0,671$), a glavni izvor V i Ni je izgaranje nafte (Pacyna i Pacyna, 2001). Tipični antropogeni element Cd ima korelaciju samo sa Cu ($r = 0,714$), te mu je porijeklo vjerojatno iz prometa.
U cilju identifikacije relativnog utjecaja prirodne geologije i antropogenih izvora na koncentraciju svakog pojedinog elementa izračunati su EF prema formuli (Duce et al., 1975):

$$EF = \frac{(X/Al)kiša}{(X/Al)Zemljina\ kora} \tag{4-1}$$

gdje je: $(Me/Al)_{kiša}$ i $(Me/Al)_{Zemljina\ kora}$ omjer koncentracije metala Me i Al u kišnici i u Zemljinoj kori. Srednja količina elemenata u Zemljinoj kori su preuzeti iz literature (Rudnick i Gao, 2003). Aluminij je referentni metal, za koji se pretpostavlja da isključivo potječe iz Zemljine kore (Al-Momani, 2003). Prema tome, metali s EF od 1 imaju prirodno porijeklo (nastaju trošenjem Zemljine kore). Nadalje, metali kod kojih se vrijednost EF nalazi između 1 i 10 imaju izvor u lokalnom tlu (Poissant et al., 1994; Al-Momani, 2003). Vrijednost EF od 10 do 500 ukazuje na mogućnost porijekla metala kako iz geološkog materijala, tako i iz drugih izvora, dok EF veći od 500 ukazuje da metal potječe od ljudskih aktivnosti (Poissant et al.,1994).

Na slici 4-3. prikazani su izračunati EF za istraživane metale u atmosferskom taloženju.



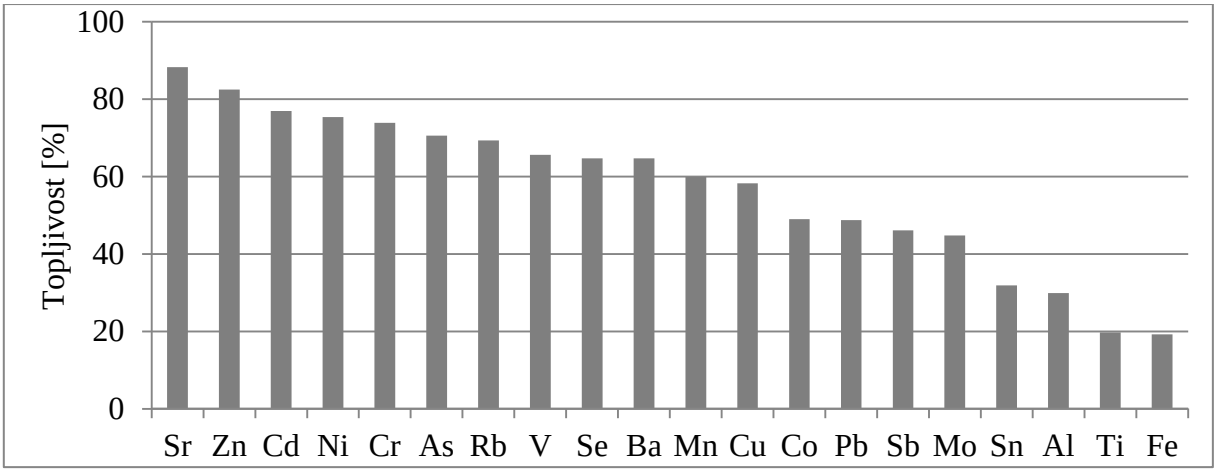
Slika 4-3. Izračunati EF za istraživane metale u atmosferskom taloženju.

Kako je vidljivo sa slike 4-3., Cd je imao najvišu vrijednost EF (569,18), što ukazuje da ima isključivo antropogeno porijeklo u atmosferi grada Zagreba (Poissant et al.1994).

Vrijednosti EF između 10 i 500 imaju Sb, Cu, Zn, Cr, Pb, Mn, Sn, Mo i As što znači da potječu iz prirodnih i antropogenih izvora. U rasponu vrijednosti EF između 1 i 10 nalaze se Ni, Sr, V, Ba, Se, Co i Rb, te odražavaju kemijski sastav lokalnog tla, dok vrijednosti EF manje od 1 ima samo Ti, tipični elementi Zemljine kore..

4.5. Otopljena frakcija metala u atmosferskom taloženju

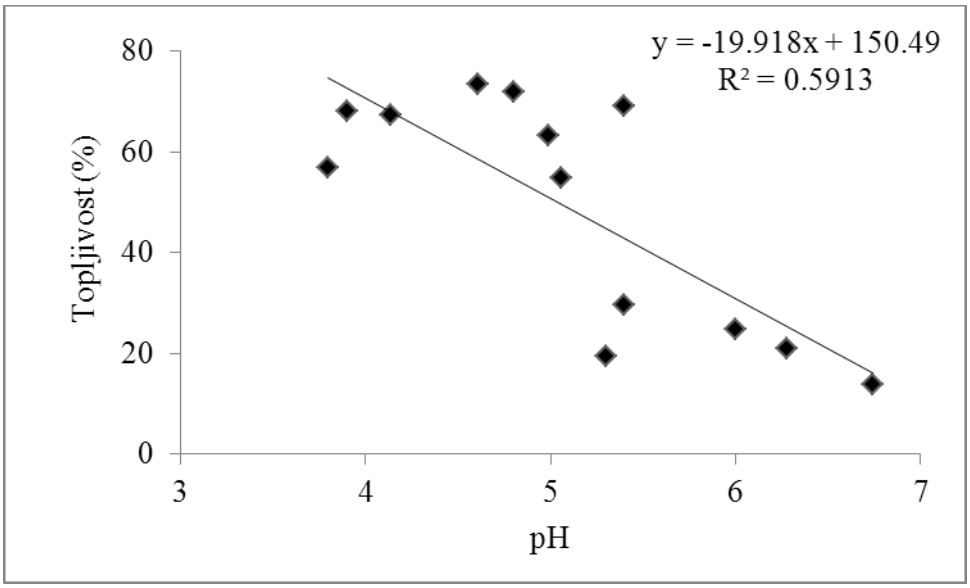
Udio topljive frakcije izračunat je za svaki element (%) iz odnosa koncentracije metala u filtriranim uzorcima, i koncentracije metala u ukupnom atmosferskom taloženju. U svrhu procjene topljivosti metala. Rezultati su prikazani kao prosječna vrijednost na slici 4-4.



Slika 4-4. Udio otopljene frakcije istraživanih metala u ukupnom atmosferskom taloženju istraživanih metala izražena u postotcima.

Kod Sr, Zn, Cd, Ni, Cr, As utvrđena je veća otopljena frakcija veća od 70%. Najveću otopljenu frakciju imaju Sr i Zn (> 80%), a najmanju metali prirodnog porijekla (< 30 %) Al, Ti i Fe. Prema Okubu et al. (2013), antropogeni metali su općenito više topljivi od onih prirodnog porijekla, te postoji korelacija između visokih vrijednosti EF i otopljene frakcije elemenata. Ovu tvrdnju podržava rezultat postignut za otopljenu frakciju Cd za koji je prethodno utvrđeno (slika 4-3.) isključivo antropogeno porijeklo.

Otopljena frakcija metala ovisi o pH oborine (poznato je da kiselost povećava otopljenu frakciju metala) i o koncentraciji. Ako koncentracija H^+ iona u kišnici nije dovoljna za otapanje elemenata, povećanje koncentracije elementa može rezultirati smanjenjem topljivosti (Başak i Alagha, 2010). Izuzev Cd, Sb i Mo, otopljene frakcije svih ostalih metala imaju negativnu korelaciju sa pH vrijednosti ukupnih uzoraka. Međutim, značajna korelacija između ovih parametara je uočena samo kod Pb (r = - 0,769) (slika 4-5.).



Slika 4-5. Korelacija između topljivosti olova i pH vrijednosti oborine.

5. RASPRAVA

U ovom radu određene su koncentracije metala (Al, Fe, Zn, Cr, Ba, Mn, Cu, Sr, Ti, Pb, V, Ni, Rb, Sb, As, Sn, Se, Co, Cd, Mo) u originalnim i filtriranim dnevnim uzorcima oborina koji su sakupljani na zagrebačkom području (metoda otvorenog uzorkovanja) u razdoblju od travnja 2009. do svibnja 2010. god. Metali u ovom tipu uzoraka, tj. u ukupnom atmosferskom taloženju, potječu od mokrog i suhog taloženja, te je njihova koncentracija kontrolirana relativnom količinom i koncentracijom u svakom pojedinom tipu taloženja. Proces filtracije, proveden u laboratoriju nakon uzorkovanja, isključuje metale prisutne čestičnoj frakciji, ali omogućuje prolaz iona metala vezanih u anorganske i organske komplekse te iona adsorbiranih na organske i anorganske koloide (Tanner i Wong, 2004).

5.1. Koncentracije i porijeklo metala u atmosferskom taloženju

Koncentracije metala u ukupnom atmosferskom taloženju (μg/L) slijede niz: Al > Fe > Zn > Cr > Ba > Mn > Cu > Sr > Ti > Pb > V > Ni > Rb > Sb > As > Sn > Se > Co > Cd > Mo. Prema podacima iz literature, dnevno taloženje metala (izuzev Cr) znatno je manje na zagrebačkom području nego u drugim urbanim sredinama, koje su pod utjecajem industrijskih emisija. Dnevno taloženje Cr (srednja vrijednost: 37, 55 μg m^{-2} dan^{-1}) veće je 11 puta nego u Beogradu (Mijić et al, 2010). Krom u atmosferu dospijeva iz antropogenih izvora (60-70%) koji uključuju metaluršku industriju, izgaranje goriva, spaljivanje smeća i sl. Većinom je vezan za čestice. Čestice iz industrijskih izvora imaju promjer manji od 1 μm, duže se zadržavaju u atmosferi, te podliježu dalekosežnom prijenosu. Prirodni izvori Cr su vulkanske erupcije, erozija tla i stijena (Catrambone et al, 2013, i reference u njemu).

Zagreb nema razvijenu industriju, te je dominantan izvor onečišćenja zraka cestovni promet, posebice izražen u centru grada. Cestovni promet doprinosi obogaćivanju atmosfere metalima putem produkata koji nastaju izgaranjem fosilnih goriva, trošenjem guma, obloga kočnica cestogradnog materijala i re-suspenzije čestica prašine (Mijić et al., 2013, i reference tamo). U centru grada Zagreba zbog učestale re-suspenzije istaložene prašine uzrokovane vjetrom i prolaskom vozila, otežano je utvrđivanje osnovnih lokalnih izvora onečišćenja pojedinih metala (Bešlić i Šega, 2009).

Krom prema tablici 4-5. ima dobru korelaciju s Co i Mo, koji uglavnom potječu od izgaranja fosilnih goriva. Prema tome, naš rezultat upućuje na izgaranje fosilnog goriva što na zagrebačkom području uključuje kućno ili komercijalno ložište, automobile ili termoelektrane. Nadalje, EF za Cr (slika 4-3.) iznosi oko 62, te Cr može imati i antropogeno i prirodno porijeklo. Dalekosežni prijenos pustinjskog materijala iz Sjeverne Afrike može utjecati na taloženje elemenata Zemljine kore kao što su Fe, Al, i Cr (Adali, 2006). Dodatno, može se samo pretpostaviti kako postoji i neki lokalni izvor Cr na mjestu uzorkovanja koji nije moguće detektirati.

Cink je, nakon Al i Fe, najzastupljeniji metal u ukupnom atmosferskom taloženju na zagrebačkom području (7,87 mg m^{-2} god^{-1}). Isti rezultat je dobiven u drugim sličnim studijama (Hou et al., 2005; Gunawaedena et al., 2013). Taloženje Zn događa se mokrim i suhim taloženjem, dok se Cr primarno taloži suhom depozicijom (Gunawaedena et al., 2013). Zn ima jako dobru korelaciju s nizom metala što ukazuje na njegovo miješano porijeklo (prirodno i antropogeno). To potvrđuje i njegov EF od 99,52.

Istraživani metali u atmosferskom taloženju sa zagrebačkog području, temeljem korelacijske matrice (tablica 4-5.) i EF (slika 4-3.), mogu se svrstati prema porijeklu kako je prikazano u tablici 5-1.

Tablica 5-1. Svrstavanje metala prema porijeklu, a temeljem korelacijske analize i EF, u ukupnom atmosferskom taloženju na području Zagreba.

Izrazito antropogeno porijeklo	Prirodno i antropogeno porijeklo	Prirodno porijeklo
Kadmij	Cink	Aluminij
	Krom	Titanij
	Barij	Željezo
	Mangan	
	Bakar	
	Stroncij	
	Olovo	
	Vanadij	
	Nikal	
	Rubidij	
	Arsen	
	Kositar	
	Selen	
	Kobalt	
	Molibden	
	Antimon	

Atmosfersko taloženje elemenata funkcija je njihovih koncentracija i količine oborina (učestalosti kišnih epizoda i volumena oborine). Relativno velika količina taloženja može biti posljedica učinka količine oborina, a ne samo koncentracije metala. Svi mjereni metali pokazuju negativnu korelaciju s količinom oborine, a statistički značajna korelacija utvrđena je samo za Al i Cu. Izmjerene pH vrijednosti u istraživanim uzorcima, ukazuju na prisutnost kiselih oborina (63,6 %). Metali su topljiviji pri nižim vrijednostima pH, međutim, za sve istraživane metale, izuzev kositra, korelacija između koncentracije i vrijednosti pH statistički nije značajna.

5.2. Otopljena frakcija metala

Udio otopljene frakcije metala u ukupnom atmosferskom taloženju, u ovom radu, slijedi niz:

Sr > Zn > Cd > Ni > Cr > As > Rb > V > Se > Ba > Mn > Cu > Co > Pb > Sb > Mo > Sn > Al > Ti > Fe. Otopljena frakcija metala je veća od 70% za Sr, Zn, Cd, Ni, Cr, As.

Otopljena frakcije metala u oborinama daje direktnu informaciju o utjecaju oborine na ekosustav, jer su za bioakumulaciju važni samo topljivi oblici ovih toksičnih tvari. Međutim, visoke koncentracije metala isto su tako opasne za ekosustav čak i kada su prisutni i u netopljivom oblik, vezani na/u česticama jer se njihovim ulaskom u vodeni okoliš povećava mogućnost njihovog naknadnog otapanja.

Vrijednosti pH istraživanih uzoraka kretale su se u rasponu od 3,80 do 7,27 (57 % kiselih oborina, pH < 5.6). Kiselost oborine najviše utječe na topljivost Pb.

Izuzev Cd, Sb i Mo, topljivost svih ostalih metala ima negativnu korelaciju sa pH vrijednosti ukupnih uzoraka.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu određene su koncentracije metala (Al, Fe, Zn, Cr, Ba, Mn, Cu, Sr, Ti, Pb, V, Ni, Rb, Sb, As, Sn, Se, Co, Cd, Mo) u originalnim i filtriranim dnevnim uzorcima oborina na zagrebačkom području. Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti slijedeće:

- Dnevno taloženje metala (izuzev Cr) znatno je manje na zagrebačkom području nego u drugim urbanim sredinama koje su pod utjecajem industrijskih emisija. Zagreb nema razvijenu industriju, te je dominantani izvor onečišćenja zraka cestovni promet.
- Cr potječe iz izgaranja fosilnog goriva, ali može potjecati i od čestica tla. Međutim, njegova visoka razina, pretpostavlja i neki ne-identificirani izvor na mjestu uzorkovanja.
- Kadmij jedini ima jasno definirano antropogeno porijeklo (EF > 500), dok većina metala ima miješano porijeklo (geološko i antropogeno).
- Kod Sr, Zn, Cd, Ni, Cr, As, utvrđena je topljivost veća od 70%. Najveću topljivost imaju Sr i Zn (> 80%), a najmanju metali prirodnog porijekla (< 30 %) Al, Ti i Fe.
- Općenito, metali su više topljivi pri niskoj pH vrijednosti. Većina metala u ukupnim uzorcima ima negativnu korelaciju sa topljivosti.
- Postoji korelacija između visokih vrijednosti EF i topljivosti elemenata.
- Metali tipični za emisije u prometu prisutni su u atmosferi u puno nižim koncentracijama (kao metali u tragovima) od metala koji su okarakterizirani kao isključivo geološki elementi. Geološki materijal koji čini suspendirana prašina uglavnom se sastoji od oksida aluminija, silicija, kalcija, titanija i željeza. I u ovom radu Al, Fe i Ti su se pokazali kao metali prirodnog porijekla.
- Utvrđeno je kako otopljeni organski ugljik (DOC) s metalima: Al, Mn, Sr, Rb, Se i Mo može stvarati komplekse te tako povećati njihovu topljivost.

7. LITERATURA

ADALI, M., 2006. Determination of chemical composition of precipitation in İzmîr. Doktorski rad. İzmîr: Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

ALLEN, A.G, NEMITZ, E., SHI, J.P., HARRISON, R.M., GREENWOOD, J.C., 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. Atmospheric Environment 35, str. 4581–4591.

AL-MOMANI, I.F., 2003. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. Atmospheric Environment 37, str. 4507–4515.

AZIMI, S., LUDWIG, A., THÉVENOT, D., COLIN, J.L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. Science of the Total Environment, 308, str. 247 - 256.

BAŞAK, B., ALAGHA O., 2010. Trace metals soulibility in rainwater: evaluation of rainwater quality at watershed area, Istanbul. Environmental Monitoring and Assessment, str. 493-503.

BEŠLIĆ, I., ŠEGA, K., 2009. Influence of measuring site location on determination of particle air pollution levels in Zagreb. U: "ZAŠTITA ZRAKA '09": zbornik radova. ZAGREB : HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA, 2009, str. 187-193.

BUDIŠA, M., POPOV, L., BURELA, S., BEKO, M., ŠNIDARŠIĆ, T., VULINOVIĆ, B., 2008. Program zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Gradu Zagrebu.

URL:www.zagreb.hr/UserDocsImages/okolis/Nacrt%20prijedloga%20Programa%20zastite%20i%20poboljsanja%20kakvoce%20zraka%20u%20GZ.pdf. (02.03.2017.).

CHANG, R., 1998. Chemistry. Williamstown, SAD. WCB McGraw Hill.

CALLENDER, E., RICE, K.C., 2000. The urban environmental gradient—Anthropogenic influences on the spatial and temporal distributions of lead and zinc in sediments: Environmental Science and Technology, 34(2), str. 232–238.

CATRAMBONE, M., CANEPARI, S, PERRINO, C., 2013. Determination of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in atmospheric aerosol samples. E3S Web of Conferences published by EDP Sciences,

URL:http://www.e3sconferences.org/articles/e3sconf/pdf/2013/01/e3sconf_ichm13_07005.pdf (23.02.2017.).

CSAVINA, J., FIELD, J., TAYLOR, M.P., GAO, S., LANDÁZURI, A., BETTERTON, E.A., SÁEZ, A.E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. Science of the Total Environment, str. 59-70.

DEBOUDT, K., FLAMENT, P., BERTHO, M.L., 2004. Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in Western Europe. Water Air Soil Pollut. 151 (1–4), str. 335–359.

DHMZ - DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD.

URLhttp://klima.hr/agro.php?id=agro_graf (01.03.2017.).

DUCE, R.A., HOFFMAN, G.L., ZOLLER, W.H., 1975. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? Science 187, str. 339–342.

DZS - DRŽAVNI ZAVOD ZA STATISTIKU. STATISTIČKI LJETOPIS ZA 2010. I 2011. GODINU.

URL:http://www.dzs.hr/Hrv_Eng/ljetopis/2010/SLJH2010.pdf;URL: http://www.dzs.hr/Hrv_Eng/ljetopis/2011/SLJH2011.pdf; (28.02.2017.).

FERNÁNDEZ-OLMO, I., PUENTE, M., MONTECALVO, L., IRABIEN, A., 2014. Source contribution to the bulk atmospheric deposition of minor and trace elements in a Northern Spanish coastal urban area. Atmospheric Research 145–146, str. 80–91.

FUJIWARA, F., JIMÉNEZ REBAGLIATI, R., DAWIDOWSKI, L., GÓMEZ, D., POLLA, G., PEREYRA, V., SMICHOWSKI, P., 2011. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity. Atmospheric Environment 45, str. 1497-1505.

GIUSTI, L., ZANG, Z/L., DAVISON, W, 1993. The solubility and partitioning of atmospherically derived trace metals in artificial and natural waters, Atmospheric Environment, 27(10), str. 1567-1578.

GODEC, R., 2013. Vremenska i prostorna razdioba ugljika u lebdećim česticama u zraku. Doktorski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički-fakultet.

GOOGLE.

URL: https://www.google.hr/maps/place/Pierottijeva+ul.+6,+10000,+Zagreb/@45.806866,15.9642874,351m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x4765d6e586bb4dff:0xd374a7e6fe11bf41!8m2!3d45.8068574!4d15.9642382?hl=en (02.03.2017.).

GOOGLE:

URL: http://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/HR-ICPMS-maseni-spektrometar-visoke-rezolucije-s-induktivno-spregnutom-plazmom

GUNAWARDENA, J., EGODAWATTA, P., AYOKO, G. A., GOONETILLEKE, A., 2013. Atmospheric deposition as a source of heavy metals in urban stormwater. Atmospheric environment 68, 2013, str. 235-242.

HEIMBURGER, A., LOSNO, R., TRIQUET, S., 2013.. 2013 Solubility of iron and other trace elements in rainwater collected onthe Kerguelen Islands (South Indian Ocean) Biogeosciences, 10, str. 6617–6628.

HEIMBURGER, L.E., MIGNON, C., DUFOR, A., CHIFFOLEAU, J.F., COSSA, D., 2010. Trace metal concentration in the North-western Mediterranean atmospheric aerosol between 1986 and 2008: Seasonal patterns and decadal trends. Science of The Total Enviroment, 408, str. 2629-2638.

HELMERS, E. AND SCHREMS, O. 1995. Wet deposition of metals to the tropical North and the South Atlantic Ocean. Atmospheric Environment, 29 (18), str. 2475-2484.

HOU, H., TAKAMATSU, T., KOSHIKAWA, M.K., HOSOMI, M., 2005. Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. Atmospheric Environment 39 (20), str. 3583–3595.

JOHANNSON, C., NORMAN, M., BURMAN, L., 2009. Road traffic emission factors for heavy metals. Atmospheric Environment, 43(31), str. 4681-4688.

KIM, J.E., HAN, Y.J., KIM, P.R., HOLSEN, T., 2012. Factors influencing atmospheric wet deposition of trace elements in rural Korea. Atmospheric Research 116, str. 185–194.

LAWLOR, A.J., TIPPING, E., 2003. Metals in bulk deposition and surface water attwo upland locations in northern England. Environmental Pollution 121, str.153-167.

MAHER, B.A., MOORE, C., MATZKA, J., 2008. Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves.

MIJIĆ, Z., STOJIĆ, A., PERIŠIĆ, M., RAJŠIĆ, S., TASIĆ, M., RADENKOVIĆ, M., JOKSIĆ, J., 2010. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. Atmospheric Envorinment, 44, str. 3630-3637.

MORSELLI, L., OLIVIERI, P., BRUSORI, B., PASSARINI, F., 2003. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. Environmental Pollution, 124, str. 457-469.

MOTELAY-MASSEI, A., OLLIVON, D., TIPHAGNE, K., GARBAN, B., 2005. Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine river Basin, France: concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris. Water, Air, and Soil Pollution, 164, str. 119-135.

NRIAGU J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature, 338, str. 47–49.

NRIAGU J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature, 338, str. 47–49.

OKUBO A., TAKEDA S., OBATA, H., 2013. Atmospheric deposition of trace metals to the western North Pacific Ocean observed at coastal station in Japan, Atmospheric Research, 129–130, str. 20–32.

ORLOVIĆ-LEKO, P., KOZARAC, Z. ĆOSOVIĆ, B., 2004. Surface active substances (SAS) and dissolved organic matter (DOC) in atmospheric precipitation of urban area of Croatia (Zagreb). Water, Air and Soil Pollution, 158 (1), str. 295-310.

ORLOVIĆ-LEKO, P., OMANOVIĆ, D., M. PLAVŠIĆ, M., 2014. Bulk deposition metals and organic carbon in the urban area of Croatia, Proceeding of the international scientific conference "Ecology and biology of the soil", Rostov -on-Don: Publishing, Southern Federal University, 17-19 November 2014, str. 157-160.

ORLOVIĆ-LEKO, P., OMANOVIĆ, D., VIDOVIĆ, K., CIGLENEČKI I., 2015. Soluble fraction of metals in the bulk precipitation in an urban area (Zagreb, Croatia). U: COST Action TD1105 - New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability, Sofija, Bugarska, 16. – 18. Prosinca 2015.

ORLOVIĆ-LEKO, P., PLAVŠIĆ M., BURA-NAKIĆ, E., KOZARAC, Z; ĆOSOVIĆ, B., 2009. Organic matter in the bulk precipitations in Zagreb and Šibenik Croatia. Atmospheric Environment 43, str. 805-811.

PACYNA J.M.,1998. Source inventories for atmospheric trace metals. R.M Harrison, R.E van Grieken (Eds.), Atmospheric Particles, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, str. 385–423.

PACYNA, J.M., PACYNA, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. Environmental Review 9, str. 269-298.

POISSANT, L., SCHMIT, J.P., BERON, P., 1994. Trace inorganic elements in rainfall in the Montreal Island. Atmospheric Environment 28, str. 339–346.

PÖSCHL, U., 2005. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. Angewandte Chemie International Edition, 44(46), str. 7520-7540.

PROHIĆ, E., 1998. Geokemija. Zagreb: Targa.

ROGGE, W.F., MAZUREK, M.A., HILDERMANN, I.M., CASS, G.R., SIMONEIT,B.R.T., 1993. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abudance and seasonal variation. Atmospheric Environment, 27A (8), str. 1309-1330.

ROSSINI, P., GUERZONI, S., MOLINAROLI, E., RAMPAZZO, G., DE LAZZARI, A., ZANCANARO, A., 2005. Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice Part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants. Environmental International 31, str.959-974.

RUDNICK, R.L., GAO, S., 2003. Composition of the Continental Crust. Treatise on Geochemistry, 3, str. 1-64.

SAKATA, M., TANI, Y., TAKAGI, T., 2008. Wet and dry deposition fluxes of trace elements in Tokyo Bay. Atmospheric Environment, 42, str. 5913–5922.

SEDLAK, D.L., HOIGNE, J., 1993. The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. Atmospheric Environment, 27, str. 2173-2185.

SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change. New York. John Wiley..

SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N., 2006. Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York.

SHEVCHENKO, V., LISITZIN, A., VINOGRADOVA, A., STEIN, R., 2002. Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian arctic. The Science of the Total Enviroment, 306 (203), str. 11-25.

TANNER, P.A., WONG, A.Y.S., 2000. Soluble Trace Metals and Major Ionic Species in the Bulk Deposition and Atmosphere of Hong Kong. Water, Air, & Soil Pollution, 122, str. 261–279.

TCHOUNWOU, P.B., YEDJOU, C.G., PATLOLLA, A.K., SUTTON, D.J., 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. Experientia Supplementum , 101, str. 133-164.

US AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE (ATDSR), 2012. Toxicological Profile for Chromium.

URL: (https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7-c6.pdf) (27.02.2017.)

US Environmental Protection Agency (EPA), 2000. National Air Pollution Emission Trends 1900–1998, 1998 Emissions, United States Environmental Protection Agency.

URL: http://www.epa.gov/ttnchie1/trends/trends98 /trends98. pdf. (01.03.2017.).

WANIA, F., AXELMAN, J., BROMAN, D., 1998: A review of processes involved in the exchange of persistent organic pollutants across the air-sea interface. Environmental Pollution 102, str. 3-23.

WEDYAN, M.A., ALTAIF, K.I., ALADA, S., 2009. Heavy Metals in Wet Deposition of South of Jordan. European Journal of Scientific Research, 36 (4), str. 554-560.

WILLEY, J.D., KIEBER, R.J., EYMAN, M.S., BROOKS, G., 2000. Rainwater dissolved organic carbon: Concentrations and global flux. Global Biogeochemical Cycles 14 (1), str. 139–148.

WONG, C.S.C., LI, X.D., ZHANG, G., QI, S.H., PENG, X.Z., 2003. Atmospheric deposition of heavy metals in the pearl River Delta, China. Atmospheric Environment, 37, str. 767-776.

WONG, S.C., LI, X., THORNTON, I. 2006. Urban enviromental geochemistry of trace metals. Enviromental Pollution 142, str. 1-16.