

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno – matematički fakultet  
Kemijski odsjek  
Poslijediplomski studij kemije

## Određivanje ukupne taložne tvari u zraku prema Bergerhoffovoj metodi

Kemijski seminar 1

Ana Mihaljević, mag. chem.

(Amodio, M. i sur.: Atmospheric deposition: Sampling procedures, analytical methods, and main recent findings from the scientific literature, *Advances in Meteorology* (2014), 1-27)

Zagreb, rujan 2017.

## Sadržaj

1	Onečišćenje zraka.....	2
1.1	Izvori onečišćenja zraka .....	4
1.2	Prijenos onečišćujućih tvari u okolišu .....	7
2	Ukupna taložna tvar .....	7
2.1	Sakupljanje ukupne taložne tvari.....	8
2.2	Praćenje količine ukupne taložne tvari i drugih onečišćivača zraka u ukupnoj taložnoj tvari.....	10
2.3	Zakonske regulative u Republici Hrvatskoj .....	26
2.4	Određivanje ukupne taložne tvari u zraku prema Bergerhoffu .....	27
2.4.1	Eksperimentalni dio.....	28
2.4.1.1	Sakupljanje uzoraka prema Bergerhoffu.....	28
2.4.1.2	Priprava uzoraka .....	29
2.4.1.3	Gravimetrijsko određivanje ukupne taložne tvari.....	29
2.5	Validacija metode .....	30
2.6	Mjerna nesigurnost metode .....	30
2.6.1	Mjerna nesigurnost slučajnih pogrešaka .....	31
2.6.2	Mjerna nesigurnost sustavnih pogrešaka.....	31
2.6.3	Relativna složena mjerna nesigurnost .....	32
2.6.4	Proširena mjerna nesigurnost .....	32
2.7	Usporedba različitih postupaka pripreme uzoraka za određivanje ukupne taložne tvari u zraku prema Bergerhoffovoj metodi .....	33
3	Kvaliteta zraka na području Zagreba tijekom 2016. godine s obzirom na onečišćenje ukupnom taložnom tvari.....	34
4	Zaključak.....	36
5	Literatura .....	37

## 1 Onečišćenje zraka

Prvi zapisi o problemima uzrokovanim onečišćenim zrakom zabilježeni su potkraj XIII. stoljeća, a vezani su uz ložišta na ugljen, a prva ozbiljna onečišćenja zraka su posljedica industrijske revolucije i uporabe otvorenih ložišta. Danas se izgaranje fosilnih goriva smatra najvećim izvorom onečišćenja zraka. Unatoč tome, biomasa, a ni drugi obnovljivi izvori energije, poput energije vjetra, Sunca, valova, plime i oseke te geotermalne energije ne mogu ih potpuno zamijeniti, a napredne tehnologije spaljivanja još su u fazi istraživanja.

Onečišćenje zraka definira se kao prisutnost jednoga ili više onečišćivača u atmosferi, u toliko visokoj koncentraciji, toliko dugo i u takvim okolnostima da štetno ili opasno djeluje na udobnost, zdravlje i dobrobit ljudi ili na okoliš i izaziva negativne posljedice u okolišu.

Onečišćivač zraka je bilo koja tvar ispuštena u atmosferu ljudskim djelovanjem ili prirodnim procesima, koja štetno djeluje na ljudsko zdravlje, vegetaciju, materijalna i kulturna dobra, smanjuje vidljivost i utječe na globalne procese u okolišu (učinak staklenika, nastajanje troposferskog ozona, smanjenje stratosferskog ozona ili oštećenje ozonskog sloja, globalno zatopljavanje). [1]

Granične vrijednosti i ciljne vrijednosti za pojedine onečišćujuće tvari u zraku te dugoročne ciljeve i ciljne vrijednosti za prizemni ozon u zraku propisuje Vlada Republike Hrvatske Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku. [2] Propisane vrijednosti odnose se na sljedeće onečišćujuće tvari: sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ), dušikove okside ( $\text{NO}_x$ ), dušikov dioksid ( $\text{NO}_2$ ), ugljikov monoksid ( $\text{CO}$ ), frakcije lebdećih čestica po veličini  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$ , olovo ( $\text{Pb}$ ), kadmij ( $\text{Cd}$ ), arsen ( $\text{As}$ ), nikal ( $\text{Ni}$ ) i benzo (a) piren u  $\text{PM}_{10}$ , ukupnu plinovitu živu ( $\text{Hg}$ ), benzen, sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ), amonijak ( $\text{NH}_3$ ), metanal (formaldehid), merkaptane, ukupnu taložnu tvar (UTT), sadržaj olova, kadmija, arsena, nikla, žive, talija i benzo(a)pirena u UTT, prizemni ozon. Neke od propisanih vrijednosti navedene su u tablicama 1, 2 i 3.

Tablica 1. Granične vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku obzirom na zaštitu zdravlja ljudi [2]

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Granična vrijednost (GV)	Učestalost dozvoljenih prekoračenja
Sumporov dioksid (SO <sub>2</sub> )	1 sat	350 µg/m <sup>3</sup>	GV ne smije biti prekoračena više od 24 puta tijekom kalendarske godine
	24 sata	125 µg/m <sup>3</sup>	GV ne smije biti prekoračena više od 3 puta tijekom kalendarske godine
Dušikov dioksid (NO <sub>2</sub> )	1 sat	200 µg/m <sup>3</sup>	GV ne smije biti prekoračena više od 18 puta tijekom kalendarske godine
	kalendarska godina	40 µg/m <sup>3</sup>	-
Ugljikov monoksid (CO)	maksimalna dnevna osmosatna srednja vrijednost	10 mg/m <sup>3</sup>	-
PM <sub>10</sub>	24 sata	50 µg/m <sup>3</sup>	GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine
	kalendarska godina	40 µg/m <sup>3</sup>	-
Benzen	kalendarska godina	5 µg/m <sup>3</sup>	-
Olovo (Pb) u PM <sub>10</sub>	kalendarska godina	0,5 µg/m <sup>3</sup>	-
Ukupna plinovita živa (Hg)	kalendarska godina	1 µg/m <sup>3</sup>	-

Tablica 2. Ciljne vrijednosti za PM<sub>2,5</sub> te arsen, kadmij, nikal i benzo(a)piren u PM<sub>10</sub> s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi [2]

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Ciljna vrijednost (CV)
PM <sub>2,5</sub>	kalendarska godina	25 µg/m <sup>3</sup>
Arsen (As) u PM <sub>10</sub>	kalendarska godina	6 ng/m <sup>3</sup>
Kadmij (Cd) u PM <sub>10</sub>	kalendarska godina	5 ng/m <sup>3</sup>
Nikal (Ni) u PM <sub>10</sub>	kalendarska godina	20 ng/m <sup>3</sup>
Benzo(a)piren u PM <sub>10</sub>	kalendarska godina	1 ng/m <sup>3</sup>

Tablica 3. Granične vrijednosti razina ukupne taložne tvari (UTT) i sadržaja metala u njoj [2]

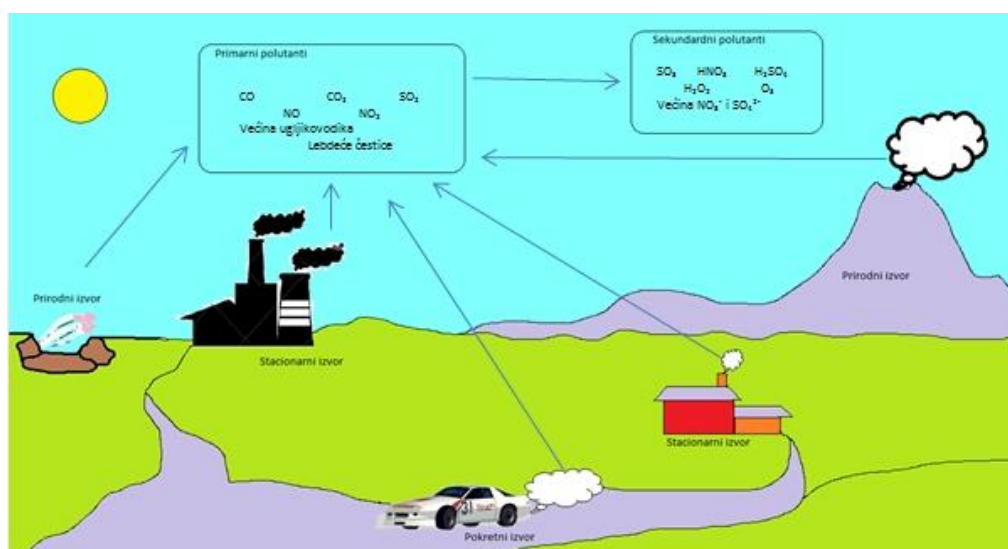
Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Granična vrijednost (GV)
UTT	kalendarska godina	350 mg/m <sup>2</sup> d
Olovo (Pb)	kalendarska godina	100 µg/m <sup>2</sup> d
Kadmij (Cd)	kalendarska godina	2 µg/m <sup>2</sup> d
Arsen (As)	kalendarska godina	4 µg/m <sup>2</sup> d
Nikal (Ni)	kalendarska godina	15 µg/m <sup>2</sup> d
Živa (Hg)	kalendarska godina	1 µg/m <sup>2</sup> d
Talij (Tl)	kalendarska godina	2 µg/m <sup>2</sup> d

Zakon o zaštiti zraka [3] utvrđuje sljedeće kategorije kvalitete zraka, prema razinama onečišćenosti, s obzirom na propisane granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i ciljne vrijednosti za prizemni ozon:

1. prva kategorija kvalitete zraka – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i ciljne vrijednosti za prizemni ozon
2. druga kategorija kvalitete zraka – onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i ciljne vrijednosti za prizemni ozon

## 1.1 Izvori onečišćenja zraka

Izvori onečišćenja zraka dijele se na prirodne i antropogene. Na slikama 1 i 2 su prikazani tipovi i izvori onečišćenja zraka.



Slika 1: Tipovi i izvori onečišćenja zraka [4]

Prirodni izvori su različiti procesi razgradnje tla, vulkanske erupcije, atmosferska električna izbijanja, izgaranje biomase (šumski požari), isparavanje s površine mora i oceana i drugi.

Antropogeni izvori su uglavnom procesi izgaranja fosilnih goriva pri proizvodnji toplinske, električne ili druge energije, procesi izgaranja goriva u motornim vozilima te različita industrijska postrojenja. Industrijski procesi, kao što su rafinerijska i petrokemijska prerada, keramička i staklarska industrija, proizvodnja željeza, čelika, proizvodnja mineralnih gnojiva, proizvodnja i uporaba organskih kemikalija, otapala, boja, dobivanje i distribucija fosilnih goriva, obrada i odlaganje otpada, poljodjelstvo također pripadaju skupini antropogenih izvora onečišćenja zraka. U tablici 4 su navedeni antropogeni izvori onečišćenja zraka i njihovi štetni utjecaji. [1]



Slika 2. Izvori onečišćenja zraka [5,6,7,8]

Tablica 4. antropogeni izvori onečišćenja zraka i njihovi štetni utjecaji [1]

Onečišćivač i izvor	Utjecaj			
	oštećenje biljaka	nadražaj očiju	zmanjenje vidljivosti	ostalo
<b><u>Organski plinovi (ugljkovodici, HC)</u></b>				
parafini: obrada i transport naftnih produkata, uporaba otapala, motorna vozila i dr.		+	+	
olefini: obrada i transport benzina, motorna vozila i dr.	+	+	+	
aromati: obrada i transport naftnih produkata, uporaba otapala, motorna vozila i dr.	+	+	+	miris
oksidirani HC (npr. aldehidi, ketoni i alkoholi)		+	+	miris
halogenirani HC (npr. CCl <sub>4</sub> )		+	+	miris
<b><u>Anorganski plinovi</u></b>				
oksidi dušika: izgaranje goriva, motorna vozila, električna izbijanja i dr.	+	+	+	+
oksidi sumpora: izgaranje goriva, kemijska industrija, vulkanske erupcije i dr.	+	+	+	+
ugljikov monoksid: motorna vozila, naftna i metalna industrija i dr.				+
<b><u>Čestice i aerosoli</u></b>				
čvrste čestice (ugljik ili čađa): izgaranje goriva, motorna vozila, vulkanske erupcije i dr.			+	+
metalni oksidi i soli: čestice katalizatora, motorna vozila, izgaranje goriva i dr.			+	
silikati, minerali, metalne pjene: metalna industrije i dr.			+	

Onečišćujuće tvari dijele se na primarne i sekundarne. Primarne se izravno ispuštaju u okoliš iz različitih izvora, a uključuju lebdeće čestice različitih dimenzija koje se talože u okoliš, spojeve sumpora (SO<sub>2</sub>), dušikove okside (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O), ostale dušikove spojeve (NH<sub>3</sub>, HCN), ugljikove spojeve (CO, CO<sub>2</sub>), hlapljive organske spojeve, čestice teških metala. Sekundarne onečišćujuće tvari nastaju međudjelovanjem primarnih onečišćivača u nižim slojevima atmosfere pod utjecajem Sunčeve svjetlosti, a uključuju ozon i druge.

## 1.2 Prijenos onečišćujućih tvari u okolišu

Nakon što dospije u okoliš iz ranije navedenih izvora, onečišćenje se može širiti zrakom, vodom, tлом, živim organizmima i hranom. Način njegova širenja ovisi o izvoru ispuštanja i vrsti onečišćujuće tvari. Primjer širenja onečišćivala iz lokalnog izvora ispušnim plinovima prikazan je na slici 3.



Slika 3. Širenje onečišćivala iz lokalnog izvora ispušnim plinovima [1]

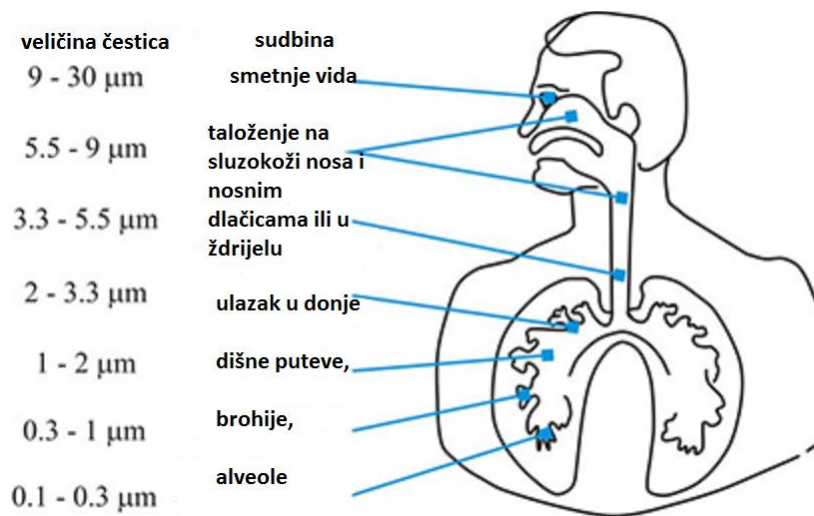
Onečišćivači se tijekom prijenosa zrakom mogu razrijediti, akumulirati, a zbog složenih fotokemijskih reakcija u atmosferi dolazi i do njihove pretvorbe u nove kemijske spojeve. Neki onečišćivači se mogu istaložiti djelovanjem gravitacije, ispiranjem kišom i slično. Jedan od onečišćivača zraka koji se u okolišu taloži gravitacijom ili ispiranjem s padalinama je ukupna taložna tvar.

## 2 Ukupna taložna tvar

Ukupna taložna tvar (kratica *UTT*) uključuje sve one tvari u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju koje nisu sastavni dio zraka, a talože se gravitacijom ili ispiranjem s padalinama iz atmosfere na tlo. [9][10] U taložnim tvarima prevladavaju lebdeće čestice aerodinamičkog promjera većeg od 20  $\mu\text{m}$  [11] koje su preteške da bi se zadržale u zraku stoga se talože na površinama relativno blizu izvora istih, ovisno o njihovoj veličini, gustoći, temperaturi, brzini emisije iz izvora, brzini vjetra i vlažnosti zraka. Čestice aerodinamičkog promjera većeg od 20  $\mu\text{m}$  su prekrupne da bi udisanjem mogle ući dublje u respiratorni trakt (Slika 4), zaustavljaju se na nosnim dlačicama ili talože na sluzokoži nosa, ždrijela i grla



nakon čega se mehanički otklanjaju kihanjem, brisanjem nosa ili gutanjem. Ipak, nije zanemariva činjenica da krupne čestice narušavaju kvalitetu okoline, talože se na površini biljaka gdje mogu zatvoriti stome i otežati normalan razvoj biljke, onečišćuju tla i površinske vode i tako na posredan način nepovoljno djeluju i na čovjeka. [9][10] Praćenje količine ukupne taložne tvari tj. atmosfersko taloženje predstavlja važan mehanizam kontrole sudbine onečišćujućih tvari u zraku i njihovo uklanjanje iz atmosfere procesima suhog i mokrog taloženja. [12] Atmosfersko taloženje je ujedno i jedan od najvažnijih prirodnih mehanizama uklanjanja i plinovitih onečišćenja iz atmosfere te je važno istražiti kemijski sastav taložne tvari zbog utjecaja na ekosustave. [13]

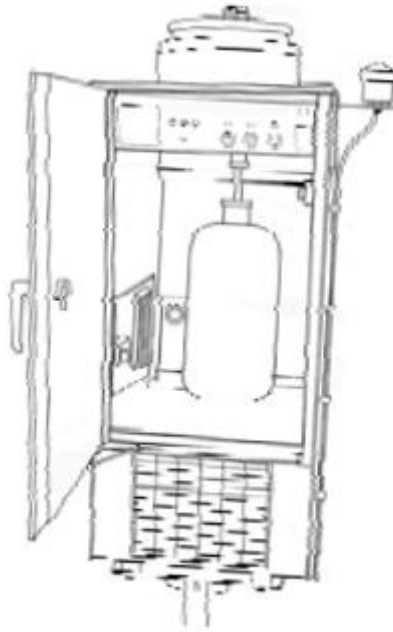


Slika 4. Ulazak čestica u respiratorni sustav ovisno o veličini [14]

## 2.1 Sakupljanje ukupne taložne tvari

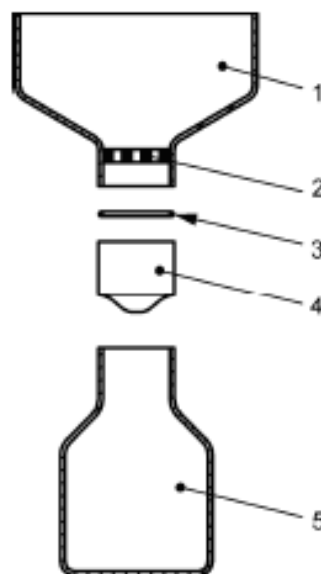
Razlikujemo suho, mokro i ukupno taloženje. Sakupljač mokrog taloga sakuplja samo čestice istaložene tj. isprane padalinama, dok sakupljač ukupnog taloženja (nema odvojenog sakupljanja suhog i mokrog taloženja) sakuplja sve istaložene mokre i suhe čestice.

Sakupljač mokrog taloženja (Slika 5) otvoren je tijekom procesa taloženja mokrim putem (kiša) dok je tijekom suhog perioda bez oborina zatvoren. Automatizirani sakupljač mokrog taloženja sastoji se od posude za uzorkovanje tj. od boce na kojoj je lijevak, poklopca iznad otvora posude za sakupljanje koji se otvara i zatvara ovisno o padalinama, senzora za detekciju padalina, motoriziranog mehanizma sa pripadajućom elektroničkom kontrolom i potporne strukture koja štiti od vanjskih uvjeta. Preporučuje se i kontrola temperature da se izbjegne smrzavanje ili isparavanje kišnice.



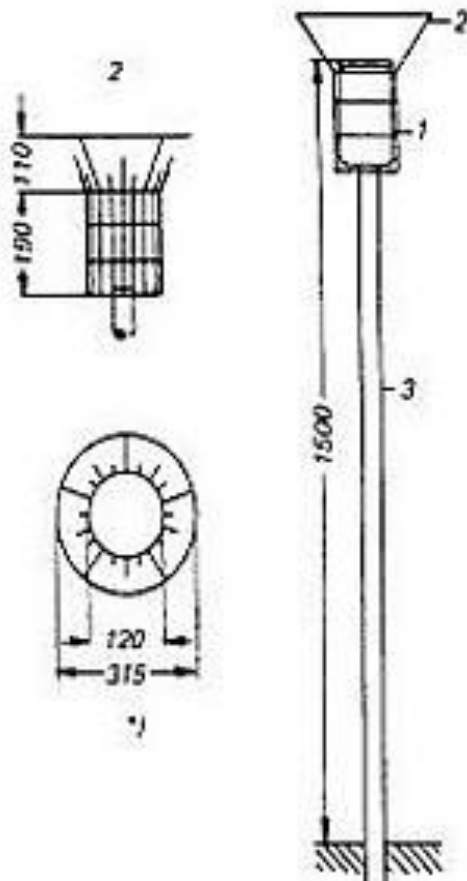
Slika 5. Sakupljač mokrog taloženja [15]

Sakupljač ukupnog taloženja prikazan je na slici 6. Sastoji se od boce na kojoj je lijevak, ali za razliku od sakupljača mokrog taloženja, izložen je atmosferskim uvjetima tijekom cijelog perioda uzorkovanja. Zbog sprječavanja ulaska kukaca, lišća i drugih kontaminanata iznad sakupljača se nalazi sito od polikarbonata. [15] Ovakav sakupljač najčešće je korišten u literaturi. [13,16,17,18]



Slika 6. Sakupljač ukupnog taloženja [15]

Jedan od sakupljača ukupnog taloženja je i Bergerhoffov sakupljač (Slika 7) koji se sastoji od plastične posude za sakupljanje uzorka i stalka od nehrđajućeg čelika opremljenog kavezom za zaštitu od ptica. Izložen je atmosferskim uvjetima tijekom cijelog perioda uzorkovanja. [15,19] Neke od prednosti sakupljanja ukupne taložne tvari ovakvim sakupljačem su jednostavnost sakupljanja, niski troškovi, nema potrebe za električnom energijom, jednostavnost održavanja. [16]



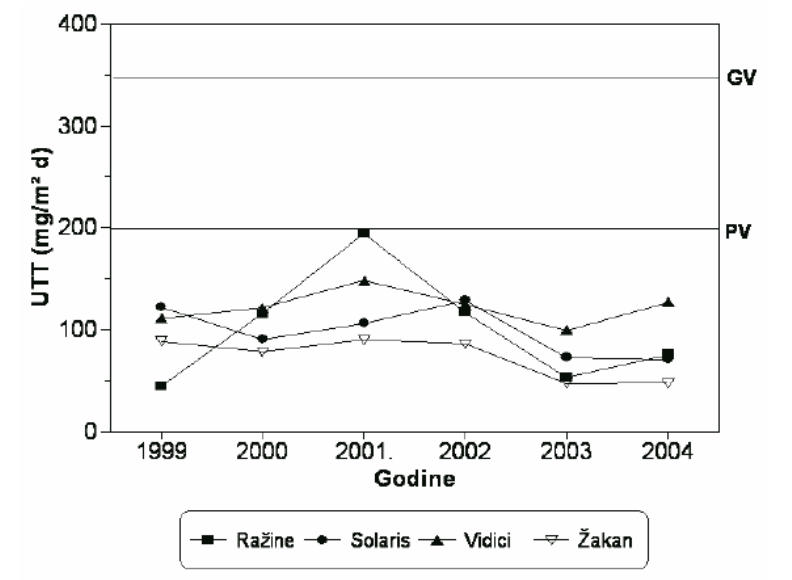
Slika 7. Bergerhoffov sakupljač [15]

## 2.2 Praćenje količine ukupne taložne tvari i drugih onečišćivača zraka u ukupnoj taložnoj tvari

Ako istaložene čestice sadrže štetne kemijske tvari, to se direktno odražava na vegetaciju i tlo i to je dugoročno puno opasnije od fizikalnih oštećenja biljaka jer uzrokuju promjene u kemijskom sastavu tla, time i u kemijskom sastavu biljaka, razvoj biljnih vrsta i slično. [11] Osim toga, kao što je već ranije spomenuto, ulaskom u tla i vodene sustave, kemijski štetne tvari iz taložne tvari ulaze i u hranidbeni lanac što itekako negativno utječe na

zdravlje ljudi. [17] Brojne su štetne, što više, karcinogene kemijske tvari koje pronalazimo u ukupnoj taložnoj tvari, primjerice: metali (As, Cd, Ni, Pb, Tl, V, i drugi), policiklički aromatski ugljikovodici, poliklorirani dibenzo-p-dioksini, poliklorirani bifenili i slično.

Osim navedenih analita, u ukupnoj taložnoj tvari prate se i koncentracije različitih aniona. Čačković i suradnici [12] proveli su istraživanje koje je uključivalo mjerenje teških metala i kiselih komponenata u ukupnoj taložnoj tvari. Uzorkovanje je provedeno tijekom 6 godina na četiri mjerna mjesta u Šibeniku i na Kornatima. Mjesečni uzorci ukupne taložne tvari sakupljeni su Bergerhoffovim sakupljačem i odvojeno je određen topljivi i netopljivi dio ukupne taložne tvari filtracijom uzorka kroz membranske filtre veličine pora 3  $\mu\text{m}$  te gravimetrijskim određivanjem. U obje frakcije uzorka određena je koncentracija metala (Pb, Ni, Tl) plamenom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, a kiseli anioni (fluoridi, kloridi, nitrati i sulfati) mjereni su samo u topljivoj frakciji ukupne taložne tvari ionskom kromatografijom. Za isto razdoblje određena je količina ukupne taložne tvari gravimetrijskom metodom [9] Na slici 8 je prikazan trend srednjih godišnjih količina ukupne taložne tvari sakupljene na četiri mjerna mjesta u Šibeniku u razdoblju od 1999. do 2004. godine i vidljivo je da su ispod propisane granične vrijednosti.



Slika 8. Trend srednjih godišnjih koncentracija ukupne taložne tvari u Šibeniku od 1999 do 2004. godine [9]

Mjerna mjesta bila su:

A: urbano, industrijsko područje, visoka koncentracija prometa

B: urbano područje s hotelima i apartmanima, umjerena gustoća prometa

C: gusto naseljeni centar grada sa umjerenim do gustim prometom

K: otok Žakan, dio Nacionalnog Parka Kornati, u potpunosti bez prometa.

Rezultati pokazuju sljedeće trendove po mjernim mjestima:

A: nitrati > sulfati > kloridi > fluoridi

B: nitrati > kloridi > sulfati > fluoridi

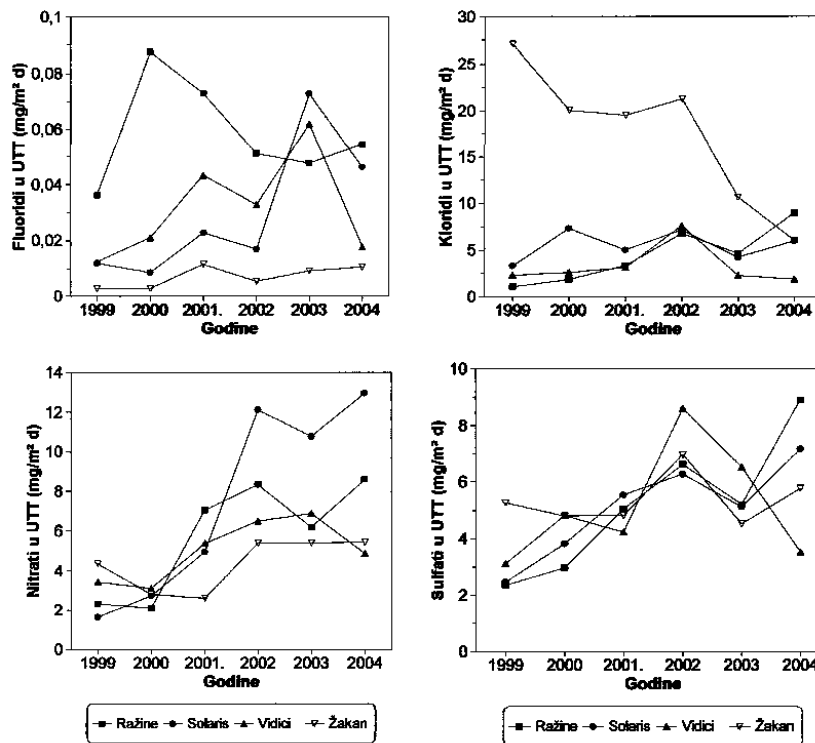
C: sulfati > nitrati > kloridi > fluoridi

K: kloridi > sulfati > nitrati > fluoridi

Rezultati metala na svim mjernim mjestima slijede trend: Pb > Tl > Cd.

Mogući izvori analita izmjerenih u ukupnoj taložnoj tvari: nitrati i sulfati nastaju oksidacijom sumporovog dioksida i dušikovih oksida nastalih izgaranjem fosilnih goriva ili iz ispušnih plinova vozila. Kloridi nastaju izgaranjem fosilnih goriva, iz ispušnih plinova vozila, ali i iz aerosola morske vode, u zraku se nalaze u plinovitom obliku ili vezani na čestice (u obliku klora, klorovodične kiseline ili anorganskog klorida). Najvjerojatniji izvor fluorida u ovom području je Tvornica lakih metala, koja je ujedno i potencijalni izvor metala u zraku uz izgaranje fosilnih goriva, ispušne plinove vozila, rekonstrukciju autocesta...

Rezultati pokazuju da je koncentracija kiselih komponenti (osim klorida, vjerojatno zbog morske vode kao izvora) u laganom porastu, kao i količina ukupne taložne tvari, na svim mjernim mjestima. Značajni porast koncentracije nitrata i sulfata u ukupnoj taložnoj tvari vjerojatno je posljedica povećanja koncentracije prometa i urbanizacije (Slika 9). [9]

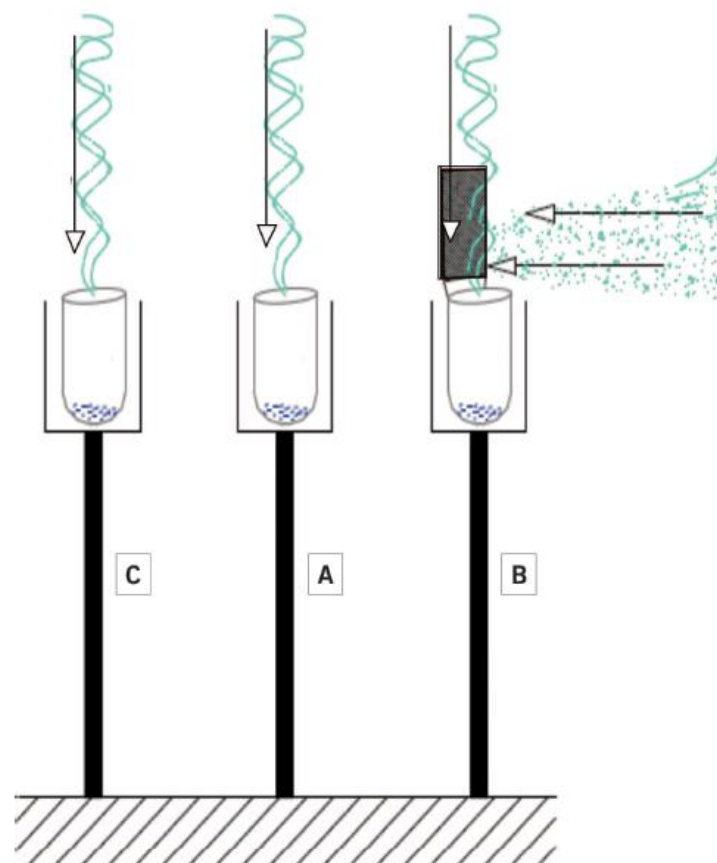


Slika 9. Trend srednjih godišnjih količina fluorida, klorida, nitrata i sulfata u ukupnoj taložnoj tvari u Šibeniku od 1999. do 2004. godine [9]

Za razliku od kiselih komponenata, metali u ukupnoj taložnoj tvari pokazuju trend laganog pada na svim mjernim mjestima, što pokazuje da su ovisni o lokalnim izvorima, prirodnim i antropogenim, što je posljedica sve većeg korištenja bezolovnog benzina. [12]

Grafične vrijednosti za anione u ukupnoj taložnoj tvari nisu se nalazile u Uredbi o preporučenim i grafičnim vrijednostima pa se kategorizacija zraka s obzirom na ta onečišćenja nije mogla provesti, ali s obzirom na propisane grafične vrijednosti ukupne taložne tvari i metala u zraku, zrak je tijekom promatranog razdoblja bio 1. kategorije kakvoće, dakle neznatno onečišćen. [9]

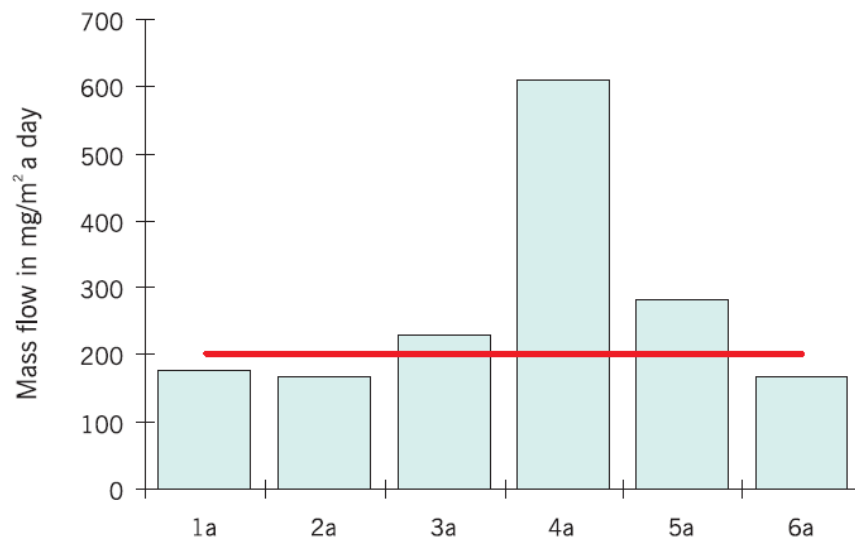
Autori Jereb i suradnici [20] u našem susjedstvu, u Sloveniji, bavili su se analizom emisije ukupne taložne tvari u području luke Koper u blizini tvornica ruda željeza i ugljena, spalionice otpada. Uzorkovanje je provedeno u razdoblju od 2005. do 2006. godine na 5 mjernih mjesta i jednom referentnom mjestu. Na svakom mjernom mjestu postavljena su tri Bergerhoffova sakupljača, sakupljači A i C bili su klasični Bergerhoffovi sakupljači (A-mjesečni uzorak, C-godišnji uzorak ukupne taložne tvari), a sakupljač B bio je modificirani Bergerhoffov sakupljač (Slika 10). Sakupljač B modificiran je tako da je okomito na posudu za sakupljanje pričvršćena metalna pločica okrenuta u smjeru tvornica, te je sakupljao i ukupnu taložnu tvar nošenu vjetrom horizontalno. U svaku posudu za sakupljanje ulivena je destilirana voda kako u slučaju jakoga vjetra uzorak ukupne taložne tvari ne bi bio odnesen vjetrom iz posude za sakupljanje.



Slika 10. Bergerhoffovi sakupljači [20]

Uzorci su nakon perioda sakupljanja profilrirani kroz membranski filter veličine pora  $3 \mu\text{m}$  i osušeni te je gravimetrijski odvojeno određena masa topljivih i masa netopljivih tvari u ukupnoj taložnoj tvari. Uzorak sakupljen sakupljačem C koji je predstavljao godišnji uzorak nije bio upotrebljiv zbog količine nastalih algi te je odbačen. Gravimetrijskom analizom

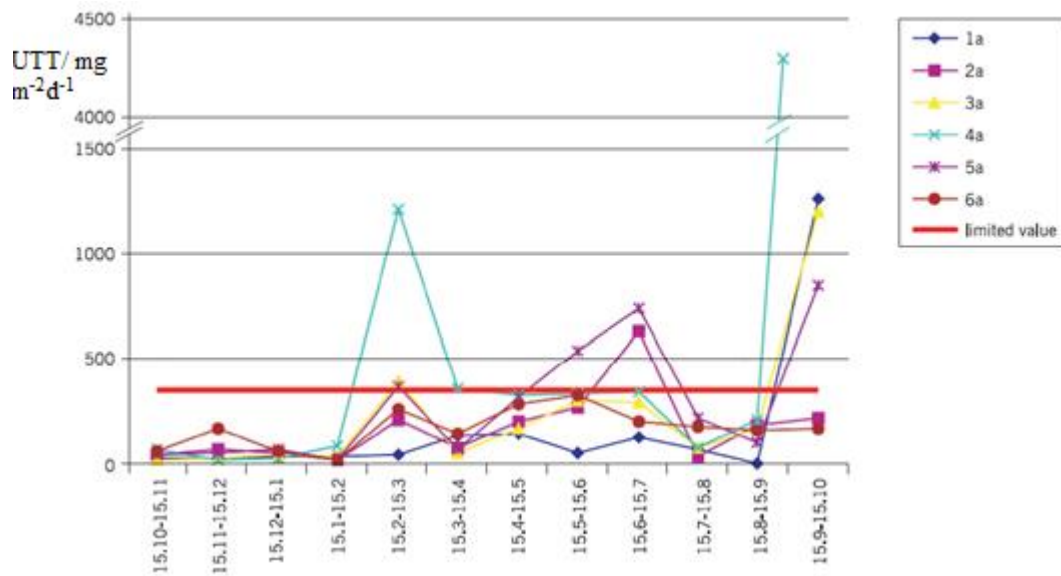
utvrđeno je da je na svim mjernim mjestima čak devet puta prekoračena propisana granična vrijednost ukupne taložne tvari koja iznosi  $350 \text{ mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , a najviše mjesečne vrijednosti izmjerene su u jesen između 15.9.2006. i 15.10.2006. Na slici 11 prikazane su srednje godišnje vrijednosti količine ukupne taložne tvari sakupljene klasičnim Bergerhoffovim sakupljačem (A).



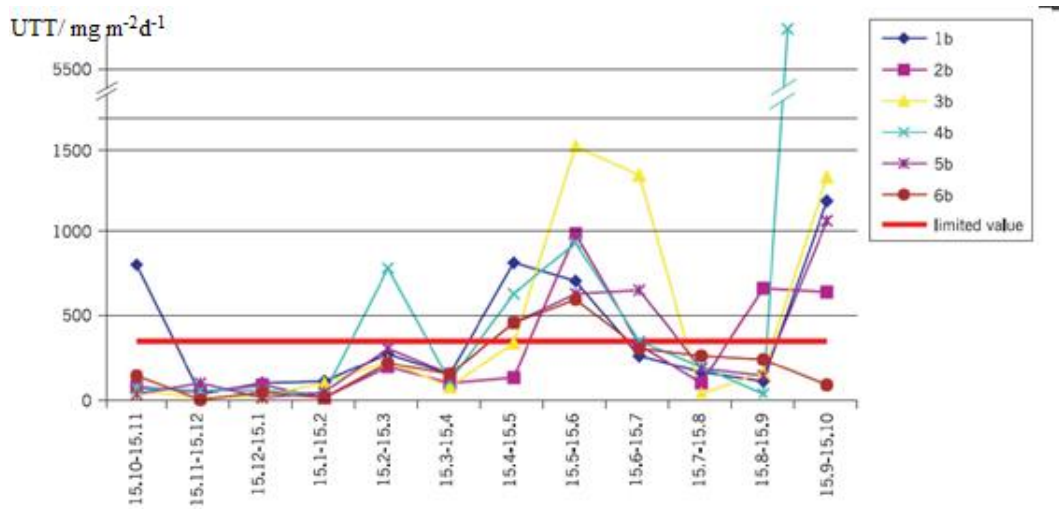
Slika 11. Srednje godišnje vrijednosti količine ukupne taložne tvari sakupljene klasičnim Bergerhoffovim sakupljačem (A) [20]

U uzorcima sakupljenim modificiranim Bergerhoffovim sakupljačem (B) određena je viša vrijednost količine ukupne taložne tvari nego u uzorcima sakupljenim u istom periodu na istim mjernim mjestima klasičnim Bergerhoffovim sakupljačem (A) (Slike 12 i 13).





Slika 12. Mjesečne vrijednosti količine ukupne taložne tvari sakupljene klasičnim Bergerhoffovim sakupljačem (A) [20]



Slika 13. Mjesečne vrijednosti količine ukupne taložne tvari sakupljene modificiranim Bergerhoffovim sakupljačem (B) [20]

Povišene vrijednosti količine ukupne taložne tvari zabilježene su u suhom periodu godine, u ljeto i jesen, ovisno o vremenskim uvjetima, količini padalina i jačini vjetra. Emisija ukupne taložne tvari smanjena je gradnjom 11 m visokog zida.

Metodom atomske apsorpcijske spektrometrije određeni su metali (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni i Zn) u sakupljenim uzorcima ukupne taložne tvari. Granične godišnje vrijednosti Zn,

Cd i Pb u ukupnoj taložnoj tvari nisu prekoračene, a za ostale metale trenutne zakonske regulative ne propisuju granične vrijednosti. Na referentnom mjernom mjestu određene su visoke koncentracije metala, što znači da promatrane tvornice nisu jedini onečišćivači zraka u ovom području.

Fernandez-Olmo i suradnici [17] uzorkovali su ukupnu taložnu tvar na obalnom području sjeverne Španjolske u razdoblju od 2009. do 2012. godine. Sakupljanje uzoraka provedeno je prema normi EN 15841:2009 [15], te su sakupljeni mjesečni uzorci ukupne taložne tvari sakupljačem boca + lijevak. Uzorci su nakon sakupljanja profiltrirani kroz membranski filtar veličine pora 0,45  $\mu\text{m}$  te je gravimetrijski određena ukupna taložna tvar u topljivom i netopljivom dijelu uzorka. Također, analizom ICP-MS određena je koncentracija metala u ukupnoj taložnoj tvari: As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Zn.

Rezultati određivanja metala u ukupnoj taložnoj tvari (suma metala u topljivom i netopljivom dijelu uzorka) pokazuju da koncentracije slijede trend:  $\text{Zn} > \text{Mn} \gg \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{V} > \text{Ni} \gg \text{As} > \text{Mo} > \text{Cd}$ . Najviše koncentracije su zabilježene za Mn i Zn, što je u skladu s očekivanjima, budući da se u blizini mjernog mjesta (na 5 – 10 km udaljenosti) (Slika 14) nalaze tvornica čelika i tvornica za proizvodnju feromangana.



Slika 14. Pozicija mjernog mjesta u odnosu na tvornice na obalnom području sjeverne Španjolske [17]

Mn se koristi za deoksidaciju i desulfurizaciju u proizvodnji čelika, a Zn, Ni i Cr za galvanizaciju zbog zaštite od korozije u proizvodnji nehrđajućeg čelika. Većina metala je u podjednakoj koncentraciji prisutna u obje frakcije uzorka, i u topljivom i u netopljivom dijelu, no Cr, Ti i Pb su u višoj koncentraciji izmjereni u netopljivom dijelu, dok je Zn u puno višoj

koncentraciji izmjeren u topljivom dijelu ukupne taložne tvari. Iznimno je važno obratiti pažnju na metale prisutne u topljivoj tvari zbog njihovog lakšeg prodiranja u hranidbeni lanac, što je puno opasnije nego netopljiva frakcija ukupne taložne tvari.

Što se vremenskih doba tiče, maksimalne vrijednosti metala u ukupnoj taložnoj tvari izmjerene su u jesen, slijedi proljeće, zatim zima i na kraju ljeto.

U sklopu projekta „Monitoring organskih i anorganskih onečišćenja u okolišu Nacionalnog Parka Plitvička jezera“ s ciljem očuvanja biološke raznolikosti i određivanja specifičnih izvora onečišćenja uzrokovanih ljudskom aktivnošću praćena je razina onečišćujućih tvari u zraku sakupljanjem i analizom ukupne taložne tvari. [21]

Cilj je bio odrediti količinu ukupne taložne tvari i koncentracije metala u ukupnoj taložnoj tvari. Mjesečni uzorci su sakupljeni Bergerhoffovim sakupljačem na četiri lokacije unutar nacionalnog parka u razdoblju od travnja 2011. do prosinca 2012. Ukupna taložna tvar određena je gravimetrijski, a koncentracije metala (Pb, Cd, Ni, As, Tl, Mn, Cu i Zn) spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu.

Rezultati su pokazali da se količina ukupne taložne tvari u promatranom vremenskom razdoblju kretala od 63,28 do 100,04 mg m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, što je puno niže od Uredbom propisane granične vrijednosti. Srednje vrijednosti koncentracije metala u ukupnoj taložnoj tvari također su bile niže od graničnih vrijednosti propisanih Uredbom [2].

Autori Amodio, Catino i suradnici [22] objavili su 2014. revijalni članak u kojemu su prikazali različite metodološke pristupe u procjeni atmosferskog taloženja počevši od metoda uzorkovanja, analitičkih postupaka za kemijsku karakterizaciju prisutnih onečišćivača i rezultata iz ranije objavljene literature, pri čemu su onečišćivače podijelili u četiri skupine: organske, anorganske (metali osim žive i ioni), živa i biomonitoring.

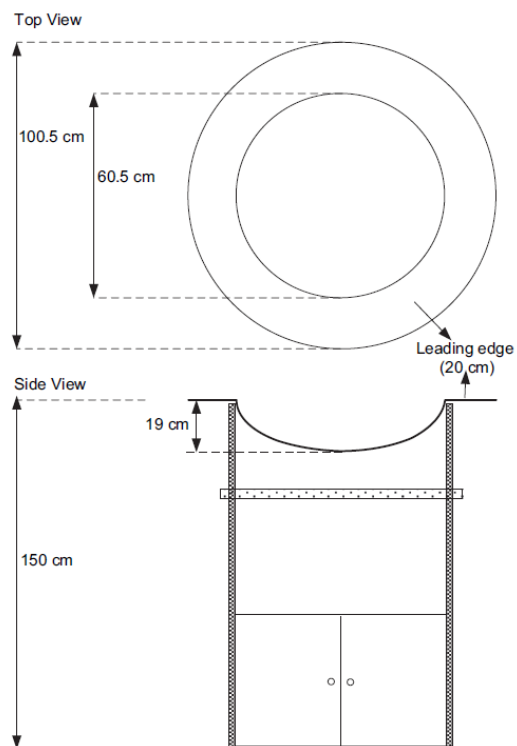
U tablici 5 prikazani su sakupljači prikladni za sakupljanje ukupne taložne tvari za analizu organskih onečišćivača. Izbor sakupljača ovisi o vrsti analita kojeg mjerimo, ali i o području na kojemu se uzorak sakuplja (ruralno, industrijsko ili urbano). Načini ekstrakcije i vrste analiza su u literaturi najčešće: Soxhlet ekstrakcija uz GC-MS, ekstrakcija na čvrstoj fazi s C18 uz GC-FID, tekućinsko-tekućinska ekstrakcija sa metanolom uz GC-MS ili UV/VIS-HPLC, ekstrakcija uz povišeni tlak i temperaturu (eng. ASE) uz GC-MS. Na slikama 15, 16, 17 i 18 su prikazani neki od sakupljača korišteni u literaturi za sakupljanje ukupne taložne tvari za određivanje organskih onečišćivača.

Tablica 5. Sakupljači prikladni za sakupljanje ukupne taložne tvari za analizu organskih onečišćivača [22]

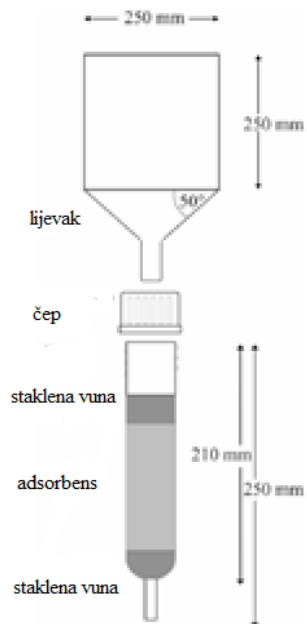
Sakupljač	Policiklički aromatski ugljikovodici	Poliklorirani bifenili	Poliklorirani dibenzo-p-dioksini i furani
stakleni boca + lijevak	✓		✓
posuda od nehrđajućeg čelika	✓	✓	✓
ploča od nehrđajućeg čelika	✓		
lijevak od nehrđajućeg čelika sa filtrom	✓		
lijevak na spremniku s adsorbensom (Amberlit)	✓	✓	✓
lijevak na spremniku s adsorbensom (XAD-2)		✓	✓
automatski sakupljač mokrog taloženja	✓		
automatizirani s dvije posude i senzorom za padaline	✓		



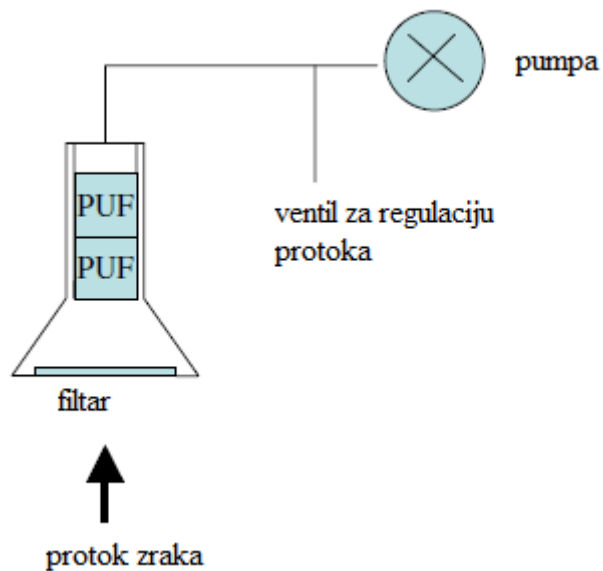
Slika 15. Sakupljač sa posudom od nehrđajućeg čelika [22]



Slika 16. Sakupljač sa pločom od nehrđajućeg čelika [24]



Slika 17. Sakupljač sa lijevkom na spremniku s adsorbensom (Amberlit) [25]

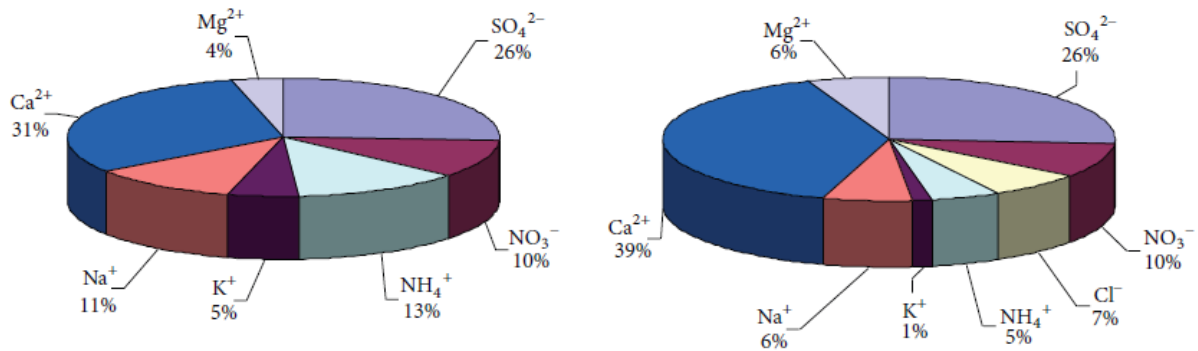


Slika 18. Sakupljač sa lijevkom na spremniku s adsorbensom (XAD-2) [26]

Usporedbom različitih tipova sakupljača zaključeno je da je najviša koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika i najmanja mjerna nesigurnost dobivena korištenjem sakupljača boca + lijevak.

Kod analize iona, u literaturi su prikazani rezultati dobiveni analizom suhog i mokrog taloženja ukupne taložne tvari u Grčkoj u blizini elektrane na ugljen. [27] Uzorci su sakupljeni automatskim sakupljačem suhog i mokrog taloženja i analizirani ionskom kromatografijom.

Rezultati pokazuju visoku koncentraciju kalcijevih i sulfatnih iona, posebno u uzorcima mokrog taloženja sakupljenim na dva mjerna mjesta u sjeverozapadnoj Grčkoj u kojoj su prisutne četiri elektrane na ugljen, što potvrđuje njihov utjecaj na onečišćenje zraka pepelom i emisijom SO<sub>2</sub>. Na slici 19 vidimo različit udio pojedinih iona pronađenih u navedenim uzorcima suhog i mokrog taloženja.



Slika 19. Udio pojedinih iona pronađenih u navedenim uzorcima suhog i mokrog taloženja [27]

Analize ukupnog atmosferskog taloženja u ruralnim sredinama potvrđuju transport polikloriranih dibenzo-p-dioksina i furana zrakom na jako velikim udaljenostima, jer je u područjima neznatno onečišćenoga zraka pronađena visoka koncentracija istih, posebice tijekom zime, manje u ljetnom razdoblju. Ipak, u zadnjih dvadesetak godina smanjena je koncentracija navedenih iona i u zraku u Europi i u SAD-u zbog sve strožih legislativa usmjerenih na redukciju koncentracije sumporovih i dušikovih oksida u zraku, uz iznimke na pojedinim mjestima u svijetu na kojima su vrijednosti još uvijek više od zadovoljavajućih.

Također, Amodio i suradnici [22] prikazali su i analizu žive u ukupnoj taložnoj tvari u zraku. U tablici 6 prikazani su prirodni i antropogeni izvori emisije žive u zrak.

Tablica 6. Prirodni i antropogeni izvori emisije žive u zrak

Emisije iz prirodnih izvora	% ukupne emisije	Emisije iz antropogenih izvora	% ukupne emisije
oceani	36	izgaranje fosilnih goriva	11
izgaranje biomase	9	kopanje rudnika	5
pustinje, područje bez vegetacije	7	proizvodnja metala	4
tundre	6	proizvodnja cementa	3
jezera	1	proizvodnja NaOH	2
šume	5	odlaganje otpada	2
poljoprivredna područja	2	proizvodnja željeza	1
vulkani i geotermalni izvori	1	proizvodnja žive	1
ukupno	67	ukupno	29

Sakupljači mokrog taloženja koriste se najčešće za analizu žive prisutne u zraku. Rezultati analiza pokazuju da je ispiranje kišom najvažniji način taloženja posebno visokih koncentracija žive iz antropogenih izvora u području Kine, gdje je lokalizirana najveća globalna emisija žive iz antropogenih izvora u svijetu.

Analize metala u ukupnoj taložnoj tvari potvrđuju sve dosadašnje zaključke, cestovni promet je potvrđeno najznačajniji izvor emisije metala u zrak, što je vidljivo iz povećane koncentracije pronađene u uzorcima sakupljenim u blizini urbanih sredina sa gustim prometom.

Proteklih godina istraživanja ukupne taložne tvari posvećena su više biološkim praćenjem i detekcijom metala, sumpora, dušika, fluorida, radionuklida, metabolita organokloriranih pesticida i raznih drugih već spomenutih analita. Koncentracija analita prati se analizom biomaterijala poput mahovina, lišajeva, iglica bora i biljaka. Dokazano je na



primjeru policikličkih aromatskih ugljikovodika da su koncentracije pronađene u lišajevima usporedive s onima određenim konvencionalnim sakupljačima. [22]

Settimo i Viviano [23] su u radu naveli pregled legislativa u nekim Europskim zemljama u području praćenja ukupnog taloženja u zraku. Analiti u ukupnoj taložnoj tvari čije praćenje propisuju neke od Europskih zemalja su poliklorirani dibenzo-p-dioksini, poliklorirani dibenzofurani, poliklorirani bifenili, metali (As, Cd, Ni, Pb, Tl, V...), a napominju da je ovakva istraživanja i praćenje navedenih analita u ukupnoj taložnoj tvari posebice važno provoditi u područjima industrija poput industrije željeza, čelika, termoelektrana na ugljen, tvornica cementa, spalionica i skladišta otpada.

U tablicama 7 i 8 su prikazane količine metala (tablica 7) i polikloriranih dibenzofurana (Tablica 8) određeni u ukupnoj taložnoj tvari u nekoliko Europskih zemalja. [23]

Tablica 7. Metali u ukupnoj taložnoj tvari izmjereni u različitim područjima na prostoru Europe [23]

Metali u ukupnoj taložnoj tvari			
	ruralno područje	urbano područje	industrijsko područje
metal	$\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$	$\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$	$\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$
arsen (As)	0.082 - 0.43	0.22 - 3.4	2.0 - 4.3
kadmij (Cd)	0.011 - 0.14	0.16 - 0.90	0.12 - 4.6
nikal (Ni)	0.03 - 4.3	5.0 - 11	2.3.2022

Tablica 8. Poliklorirani dibenzofurani izmjereni u ukupnoj taložnoj tvari u nekim Europskim zemljama [23]

PCDD/F u ukupnoj taložnoj tvari		
	ruralno područje	urbano područje
Država	$\text{pg I-TE m}^{-2} \text{d}^{-1}$	$\text{pg I-TE m}^{-2} \text{d}^{-1}$
Belgija	0.7 - 3.1	0.9 - 12
Njemačka	7.0 - 17	< 0.5 - 464
Francuska	1.0 - 10	0.5 - 17
Danska	300 - 1700	300 - 31600
Ujedinjeno Kraljevstvo	Nv - 517	0.4 - 312

Europske zemlje poput Belgije, Francuske i Njemačke su u svoje zakonodavstvo uvrstile praćenje i polikloriranih dibenzo-p-dioksina uz metale i policikličke aromatske ugljikovodike, dok su u Hrvatskoj, osim ukupne taložne tvari, propisane su i metode za mjerenje metala (As, Ni, Cd, Pb, Tl), benzo (a) pirena i drugih policikličkih aromatskih ugljikovodika te žive u ukupnoj taložnoj tvari. Zanimljivo je da u zemljama poput Austrije, Ujedinjenog Kraljevstva, Švicarske, Slovenije zakonodavstvo uopće ne propisuje granične vrijednosti za praćenje niti jednog metala u ukupnoj taložnoj tvari, niti organskih onečišćivača, dok, pomalo očekivano, Njemačka prednjači sa brojem propisanih vrijednosti odnosno analita koji se prate u ukupnoj taložnoj tvari, a Hrvatska je vjerno prati, što se vidi u tablici. U tablici 9 autori su sumirali propisane srednje godišnje vrijednosti ukupne taložne tvari, polikloriranih dibenzofurana i metala u ukupnoj taložnoj tvari u nekim Europskim zemljama, uključujući i Hrvatsku. [23]

Tablica 9. Granične vrijednosti (srednja godišnja) u nekim Europskim zemljama za ukupnu taložnu tvar, poliklorirane dibenzofurane i metale u ukupnoj taložnoj tvari [23]

	mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	pg WHO-TE m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	µg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>						
Država	ukupna taložna tvar	PCDD/F	As	Cd	Hg	Ni	Pb	Tl	Zn
Austrija	210	/	/	2	/	/	100	/	/
Belgija	350 650*	8.2 21*	/	2	/	/	250	/	/
Hrvatska	350	/	4	2	1	15	100	2	/
Njemačka	350	4	4	2	1	15	100	2	/
Ujedinjeno Kraljevstvo	200	/	/	/	/	/	/	/	/
Švicarska	200	/	/	2	/	/	100	2	400
Slovenija	200	/	/	2	/	/	100	/	400

\* prosječna mjesečna vrijednost

## 2.3 Zakonske regulative u Republici Hrvatskoj

Pravilnikom o praćenju kvalitete zraka (*NN 3/2013*) [29] u Hrvatskoj je propisana metoda mjerenja ukupne taložne tvari u zraku te se ukupna taložna tvar sakuplja i određuje prema Bergerhoffovoj metodi opisanoj u VDI 4320 Part 2:2012 [19]. Osim ukupne taložne tvari, propisane su i metode za mjerenje metala, benzo (a) pirena i drugih policikličkih aromatskih ugljikovodika te žive u ukupnoj taložnoj tvari. (Tablica 10)

Tablica 10. Referentne metode mjerenja ukupne taložne tvari te metala i benzo(a)pirena u ukupnoj taložnoj tvari [29]

Onečišćujuća tvar	Princip mjerne/ analitičke metode	Metoda mjerenja
UTT	Ukupno taloženje	VDI 4320 Part 1:2010 VDI 4320 Part 2:2012. – Ukupno taloženje
As, Cd, Ni, Pb	GF-AAS ili ICP-MS	HRN EN 15841:2010 – Određivanje arsena, kadmija, olova i nikla u taložnoj tvari  (EN 15841:2009)
Tl	GF-AAS ili ICP-MS	Primjenjuju se opće prihvaćene metode mjerenja
benzo(a)piren i drugi policiklički aromatski ugljikovodici	GC ili HPLC	HRN EN 15980:2011 – Određivanje taloženja benzo(a)pirena i drugih policikličkih aromatskih ugljikovodika  (EN 15980:2011)
Hg	CV-AAS ili CV-AFS	HRN EN 15853:2010 -Određivanje taloženja žive  (EN 15853:2010)

Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (*NN 117/2012*) [2] propisana je granična vrijednost količine ukupne taložne tvari za vrijeme usrednjavanja od jedne kalendarske godine i iznosi  $350 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

## 2.4 Određivanje ukupne taložne tvari u zraku prema Bergerhoffu

Ukupna taložna tvar u zraku sakuplja se Bergerhoffovim sakupljačem. Sakupljač je izložen atmosferskim uvjetima tijekom perioda od  $30 \pm 2$  dana, zatim se uzorak u laboratoriju uparava do suhoga na temperaturi  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  te se količina ukupne taložne tvari određuje na temelju mase suhoga ostatka uzorka, vremena uzorkovanja i veličine otvora posude za sakupljanje.

Količina ukupne taložne tvari u uzorku računa se prema formuli:

$$y = \frac{m_2 - m_1}{A \cdot t} \cdot 1000$$

gdje je:

$y$  – količina ukupne taložne tvari, u  $\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$

$m_1$  – masa prazne čaše u g

$m_2$  – masa čaše s uzorkom u g

$A$  – površina otvora posude za uzorkovanje u  $\text{m}^2$

$t$  – vrijeme uzorkovanja u danima

Rezultat analize se prikazuje kao vrijednost količine ukupne taložne tvari u zraku i izražava u  $\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  s pripadajućom proširenom mjernom nesigurnošću, primjerice za srednju godišnju količinu ukupne taložne tvari u zraku,  $\bar{y}_G$  u  $\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  s proširenom mjernom nesigurnošću,  $U_G$ :

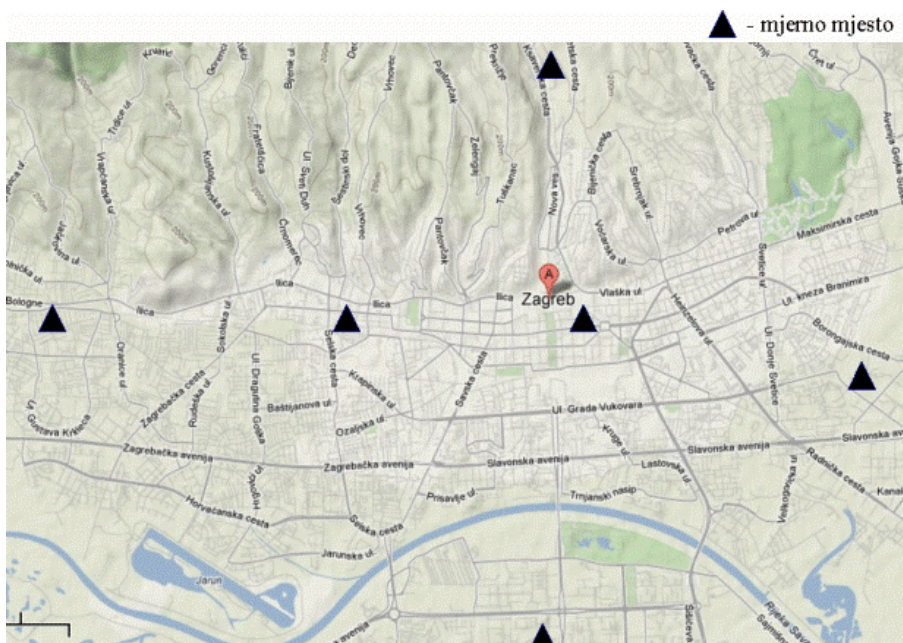
$$\bar{y}_G = (\bar{y}_G \pm U_G) \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$$

## 2.4.1 Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio određivanja ukupne taložne tvari sastoji se od sakupljanja uzoraka prema Bergerhoffu, pripreme uzoraka i gravimetrijskog određivanja suhoga ostatka nakon uparavanja uzorka. Do sada se priprema uzoraka za određivanje ukupne taložne tvari provodila na bitno različit način od onoga propisanog u smjernicama VDI 4320 Part 2:2012 [19], te je za potrebe akreditacije i usklađivanja s zahtjevima Pravilnika o praćenju kvalitete zraka (NN 3/2013) [29] bilo nužno metodu u potpunosti prilagoditi zahtjevima VDI 4320 Part 2:2012 [19]. Tijekom nekoliko mjeseci sakupljeni su paralelni uzorci na nekoliko mjernih mjesta te su pripremani paralelno na dva različita načina pripreme. Ukupna taložna tvar određena je u paralelnim uzorcima gravimetrijski i rezultati su uspoređeni te podvrgnuti statističkim testovima radi provjere značajnosti razlike istih.

### 2.4.1.1 Sakupljanje uzoraka prema Bergerhoffu

Bergerhoffov sakupljač sastoji se od plastične posude za sakupljanje uzorka i stalka od nehrđajućeg čelika opremljenog kavezom za zaštitu od ptica. Izložen je atmosferskim uvjetima tijekom perioda od  $30 \pm 2$  dana, nakon toga se transportira u laboratorij i pripravlja za gravimetrijsko određivanje. Na području grada Zagreba, postoji 6 mjernih mjesta na kojima se sakuplja ukupna taložna tvar (slika 20).

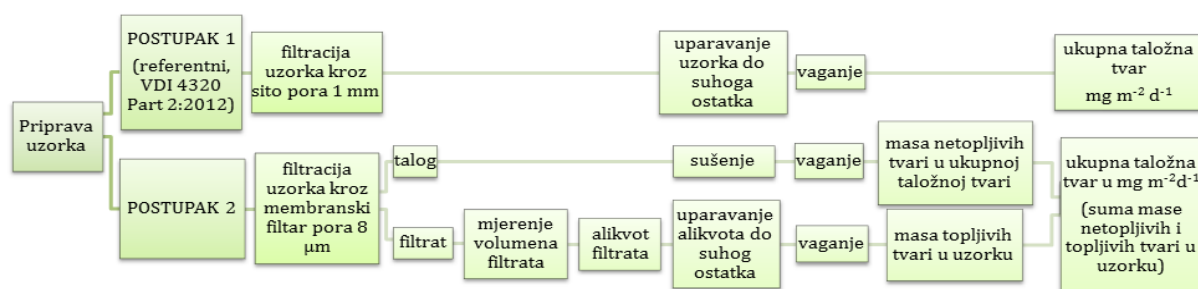


Slika 20. Položaj mjernih postaja lokalne mreže u gradu Zagrebu [30]

### 2.4.1.2 Priprava uzoraka

Postoje dva načina pripreme uzoraka sakupljenih Bergerhoffovim sakupljačem. Do sada se najčešće koristio postupak opisan smjernicama SDČVJ 201 [31] (na slici 21 postupak 2) prema kojemu su svi sakupljeni uzorci vakuum filtracijom profiltrirani kroz membranski filter veličine pora 8  $\mu\text{m}$  i izmjerena je volumena filtrata. Filtri su osušeni i izvagani prije i nakon filtracije te je određena masa netopljivih tvari u ukupnoj taložnoj tvari. Alikvot filtrata svakog uzorka uparen je do suhoga u prethodno izvaganoj čaši te je određena masa topljivih tvari u uzorku. Količina ukupne taložne tvari izračunata je iz sume dobivenih masa topljivih i netopljivih tvari u uzorku.

Drugi postupak pripreme (na slici 21 postupak 1) usklađen je sa VDI 4320 Part 2:2012 [19] i količina ukupne taložne tvari određena je uparavanjem cijeloga uzorka. Ovaj postupak predstavlja referentni postupak pripreme uzoraka ukupne taložne tvari. Shema dvaju postupaka pripreme uzoraka prikazana je na slici 21.



Slika 21. Dva postupka pripreme uzoraka sakupljenih Bergerhoffovim sakupljačem

Za analizu metala u ukupnoj taložnoj tvari, uzorak pripremljen referentnim postupkom se zakiseljava i razara mikrovalnom digestijom, dok se topljivi dio uzorka samo zakiseljava i analizira. Metode koje su najčešće koristili ranije navedeni autori da određivanje koncentracije metala u ukupnoj taložnoj tvari su atomska apsorpcijska spektrometrija [12, 20] i spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu [17, 21].

### 2.4.1.3 Gravimetrijsko određivanje ukupne taložne tvari

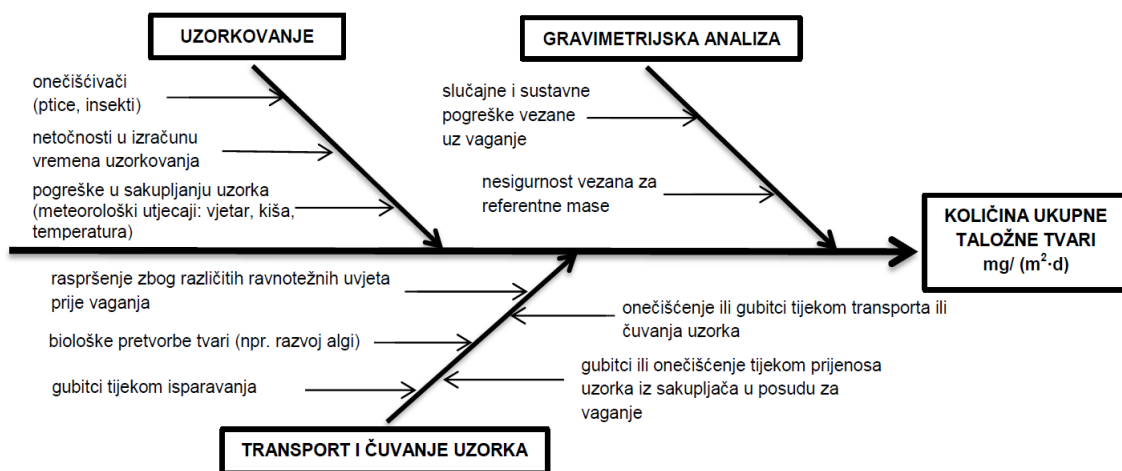
Količina ukupne taložne tvari u svim sakupljenim uzorcima određena je gravimetrijski na analitičkoj vagi razlučivosti  $10^{-5}$  g i izražena u  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Količina ukupne taložne tvari određena je na temelju mase suhoga ostatka uzorka, vremena uzorkovanja i veličine otvora posude za sakupljanje.

## 2.5 Validacija metode

Opisanu referentnu metodu bilo je potrebno validirati da bi se dokazalo da je prikladna za određivanje ukupne taložne tvari u zraku. Validacija metode provedena je određivanjem sljedećih parametara: detekcijske granice metode (analiza slijepih proba), ponovljivosti određivanja mase uzorka (vaganjem istoga uzorka najmanje deset puta), djelotvornosti metode (analiza modelnih uzoraka), ponovljivosti (analiza paralelnih uzoraka) i intermedijarne preciznosti (analiza modelnih uzoraka koju provode dva analitičara). Na temelju zahtjeva za validaciju prema VDI 4320 Part 2:2012 definirani su kriteriji prihvatljivosti, a iz eksperimentalno dobivenih podataka zaključeno je da je metoda validirana za uzorke ukupne taložne tvari sakupljene Bergerhoffovim sakupljačem.

## 2.6 Mjerna nesigurnost metode

U metodi određivanja ukupne taložne tvari u zraku prema Bergerhoffu prepoznati su različiti čimbenici koji mogu utjecati na točnost mjernog rezultata, primjerice: kod uzorkovanja su moguće slučajne pogreške uzrokovane meteorološkim utjecajima kao što su vjetar, kiša, temperatura, različita onečišćenja (insekti, ptičji izmet...) te nesigurnost određivanja vremena uzorkovanja. I prilikom transporta i skladištenja uzorka do analize mogući su nenamjerni gubitci uzorka, dok kod gravimetrijskog određivanja najveći utjecaj na točnost rezultata ima nesigurnost mjerne opreme, dakle nesigurnost vage i sušionika. Ispravnom primjenom metode prema uputama opisanim u VDI 4320 Part 2:2012 neki od navedenih doprinosa mjerne nesigurnosti postaju zanemarivi, dok ostali utječu na mjerni rezultat. Doprinosi mjernoj nesigurnosti prikazani su Ishikawinim dijagramom (Slika 22).



Slika 22. Doprinosi mjernoj nesigurnosti prikazani su Ishikawinim dijagramom

Procjena mjerne nesigurnosti metode za određivanje ukupne taložne tvari u zraku sastoji se od procjene mjerne nesigurnosti slučajnih i sustavnih pogrešaka.

### 2.6.1 Mjerna nesigurnost slučajnih pogrešaka

Mjerna nesigurnost slučajnih pogrešaka određena je iz rezultata dobivenih paralelnim sakupljanjem uzoraka ukupne taložne tvari. Nekoliko mjeseci na mjernim postajama paralelno su sakupljeni uzorci ukupne taložne tvari u dva sakupljača, svi su nakon isteka perioda sakupljanja od  $30 \pm 2$  dana u laboratoriju analizirani te je izračunata mjerna nesigurnost slučajnih pogrešaka uzrokovanih sakupljanjem.

Da bismo na kraju mogli izračunati složenu te proširenu mjernu nesigurnost metode, bilo je potrebno u izračun uvrstiti sve doprinose, tako i doprinose nesigurnosti mjerne opreme, stoga je svaka sastavnica mjerne nesigurnosti izražena u relativnom obliku ( $u_{r,rel}$ ) kao:

$$u_{r,rel} = \frac{u_r}{y} \cdot 100$$

gdje je:

$\bar{y}$  – srednja vrijednost količine ukupne taložne tvari, u  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$

$u_r$  – apsolutna mjerna nesigurnost slučajnih pogrešaka,  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$

$u_{r,rel}$  – relativna mjerna nesigurnost slučajnih pogrešaka, u %

### 2.6.2 Mjerna nesigurnost sustavnih pogrešaka

Sustavne pogreške u ovoj metodi mogu biti uzrokovane nesigurnošću određivanja vremena uzorkovanja ili tijekom provođenja uparavanja, sušenja ili vaganja zbog nesigurnosti mjerne opreme, zbog intermedijarne preciznosti (primjerice ako analizu ne radi uvijek isti tehničar) i slično.

Ulazne vrijednosti mjerne nesigurnosti sustavnih pogrešaka podijeljene su u nekoliko glavnih točaka:

- nesigurnost određivanja vremena uzorkovanja
- nesigurnost određivanja površine otvora posude za sakupljanje
- nesigurnost analitičkog postupka

Relativna mjerna nesigurnost sustavnih pogrešaka ( $u_{nr,rel}$ ) izračunata je iz korijena sume kvadrata svih relativnih doprinosa sustavnih pogrešaka.



### 2.6.3 Relativna složena mjerna nesigurnost

Relativna složena mjerna nesigurnost metode ( $u_{c,rel}$ ) izračunata je kao korijen sume kvadrata mjerne nesigurnosti slučajnih i mjerne nesigurnosti sustavnih pogrešaka, u relativnome obliku.

### 2.6.4 Proširena mjerna nesigurnost

Relativna proširena mjerna nesigurnost metode,  $U_{rel}$ , s područjem pouzdanosti od 95 % izračunata je prema formuli:

$$U_{rel} = k \cdot u_{c,rel}$$

gdje je:

$U_{rel}$  – relativna proširena mjerna nesigurnost

$k$  – faktor prekrivanja, za područje pouzdanosti od 95 %,  $k=2$

$u_{c,rel}$  – relativna složena mjerna nesigurnost

Proširena mjerna nesigurnost,  $U$ , izražena u  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , pri količini ukupne taložne tvari  $y_i$ , računa se prema formuli:

$$U = U_{rel} \cdot y_i$$

Budući da je Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/2012) propisana granična vrijednost količine ukupne taložne tvari za vrijeme usrednjavanja od jedne kalendarske godine, bilo je potrebno izračunati i proširenu mjernu nesigurnost srednje godišnje vrijednosti,  $U_G$ . Za područje pouzdanosti od 95 % i  $k=2$  to se računa prema formulama:

$$u_G = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N u_{c,i}^2(y_i)}{N \cdot N}} \quad U_G = k \cdot u_G,$$

gdje je:

$u_{c,i}(y_i)$  – složena mjerna nesigurnost mjesečnih količina ukupne taložne tvari

$N$  – broj uzoraka

$u_G$  – složena mjerna nesigurnost srednje godišnje vrijednosti

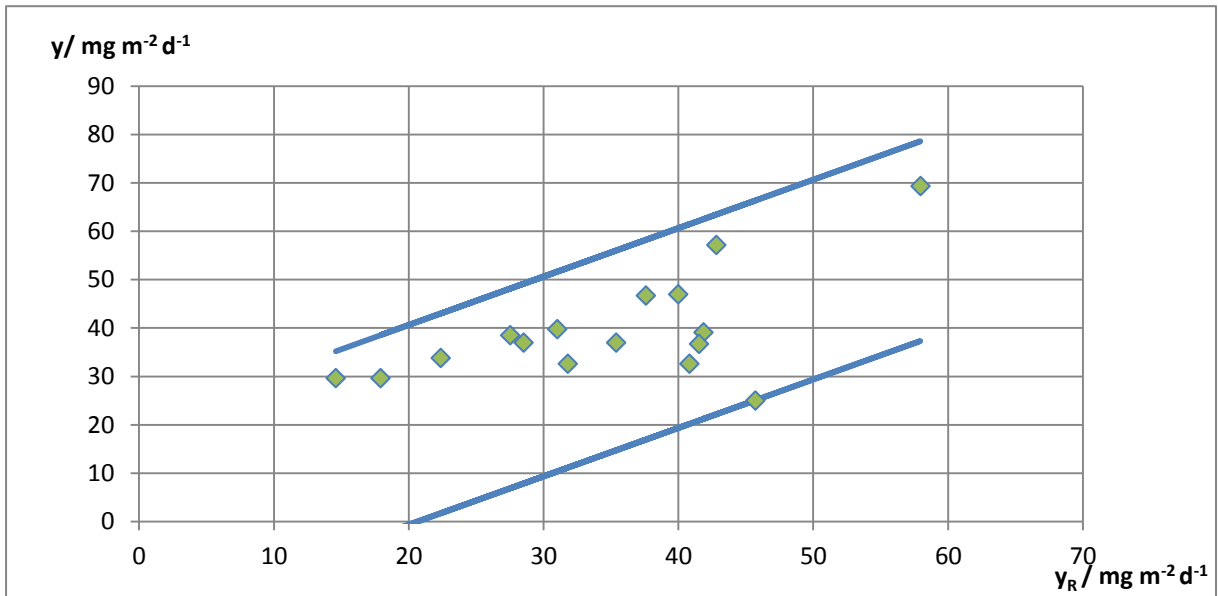
$U_G$  – proširena mjerna nesigurnost srednje godišnje vrijednosti

Iz izračunatih vrijednosti svakog pojedinog doprinosa ukupnoj mjernoj nesigurnosti metode, zaključeno je da je relativni doprinos mjerne nesigurnosti sustavnih pogrešaka veći od doprinosa mjerne nesigurnosti slučajnih pogrešaka, dok najdominantniji doprinos ukupne mjerne nesigurnosti dolazi od analitičkog postupka, s napomenom da je mjerna nesigurnost opreme zanemariva. Na temelju rezultata dobivenih validacijom i procjenom mjerne nesigurnosti ove metode, zaključeno je da je metoda prikladna za određivanje ukupne taložne tvari u zraku.

## **2.7 Usporedba različitih postupaka pripreme uzoraka za određivanje ukupne taložne tvari u zraku prema Bergerhoffovoj metodi**

Mihaljević i suradnici [28] usporedili su dva postupka pripreme uzoraka za određivanje ukupne taložne tvari u zraku. Uzorci ukupne taložne tvari sakupljeni su tijekom četiri mjeseca, od 1. prosinca 2016. do 31. ožujka 2017., na četiri mjerne postaje u gradu Zagrebu. Na svakoj mjernoj postaji postavljena su dva odvojena Bergerhoffova sakupljača kojima su uzorkovana dva paralelna mjesečna uzorka ukupne taložne tvari u vremenskom periodu od  $30 \pm 2$  dana. Količina ukupne taložne tvari u svim sakupljenim uzorcima određena je gravimetrijski na analitičkoj vagi razlučivosti  $10^{-5}$  g i izražena u  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . U prvom postupku uzorci su pripremljeni prema referentnoj metodi opisanoj u VDI 4320 Part 2:2012 [19] i količina ukupne taložne tvari određena je uparavanjem cijeloga uzorka. U drugom postupku, svi sakupljeni uzorci su profiltrirani kroz membranski filter veličine pora  $8 \mu\text{m}$  i izmjeren je volumen filtrata. Filtri su osušeni i izvagani prije i nakon filtracije te je određena masa netopljivih tvari u ukupnoj taložnoj tvari. Alikvot filtrata svakog uzorka uparen je do suhoga u prethodno izvaganoj čaši te je određena masa topljivih tvari u uzorku. Količina ukupne taložne tvari izračunata je iz sume dobivenih masa topljivih i netopljivih tvari u uzorku. Mjesečne vrijednosti količine ukupne taložne tvari kretale su se od  $14,6 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  do  $69,3 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Statističkom obradom dobivenih rezultata uočeno je da je u uzorcima pripremljenim drugim postupkom dobivena nešto viša vrijednost količine ukupne taložne tvari u odnosu na paralelne uzorke pripremljene referentnom metodom prema VDI 4320 Part 2:2012 [19], ali T-testom je utvrđeno da razlika između rezultata dobivenih navedenim postupcima pripreme nije statistički značajna. Na dijagramu (Slika 23) je prikazana usporedba

rezultata određivanja količine ukupne taložne tvari referentnim postupkom pripreve uzoraka prema Bergerhoffu ( $y_R$ ) i drugim opisanim postupkom ( $y$ ) i nema statistički značajne razlike između rezultata dobivenih objema metodama, svi rezultati su unutar intervala procijenjene proširene mjerne nesigurnosti prikazan dvama pravcima na dijagramu.



Slika 23. Usporedba rezultata određivanja količine ukupne taložne tvari referentnim postupkom pripreve uzoraka prema Bergerhoffu ( $y_R$ ) i drugim opisanim postupkom ( $y$ )

Unatoč tome što nema statistički značajne razlike između rezultata dobivenih referentnom metodom i do sada primjenjivanom metodom pripreve uzoraka ukupne taložne tvari, zbog usklađivanja sa zahtjevima propisanim Pravilnikom o praćenju kvalitete zraka (*NN 3/2013*) [29] pripreva uzoraka provodit će se prema VDI 4320 Part 2:2012 [19].

### 3 Kvaliteta zraka na području Zagreba tijekom 2016. godine s obzirom na onečišćenje ukupnom taložnom tvari

Na šest mjernih postaja na području grada Zagreba tijekom 2016. godine sakupljeni su i analizirani uzorci ukupne taložne tvari u zraku. Uzroci su sakupljeni Bergerhoffovim sakupljačem, a količina ukupne taložne tvari određena je gravimetrijski. Analizom dobivenih rezultata vidljivo je da srednje godišnje razine količine ukupne taložne tvari nisu prelazile graničnu vrijednost od  $350 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  propisanu Uredbom [2] niti na jednoj mjernoj postaji tijekom 2016. godine. U sakupljenim uzorcima ukupne taložne tvari određena je i

koncentracija metala (Pb, Cd, As, Ni, Tl) metodom masene spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu te niti u ovome slučaju propisane granične vrijednosti za pojedine metale nisu prekoračene niti na jednoj postaji tijekom 2016. godine. Iz dobivenih rezultata zaključeno da je zrak u okolini mjernih postaja u Zagrebu bio I. kategorije kvalitete na svih 6 mjernih postaja, s obzirom na količinu ukupne taložne tvari i metale u istoj, dakle, zrak je bio čist ili neznatno onečišćen (Tablica 11).

Tablica 11. Kategorizacija područja oko mjernih postaja u Zagrebu tijekom 2016. godine s obzirom na onečišćenje ukupnom taložnom tvari i metalima (Pb, Cd, As, Ni, Tl) u njoj [29]

Mjerna postaja	I. KATEGORIJA C < GV	II. KATEGORIJA C > GV
Đorđićeva ulica	•	
Ksaverska cesta	•	
Peščenica	•	
Prilaz baruna Filipovića	•	
Siget	•	
Susedgrad	•	

#### 4 Zaključak

Praćenje količine ukupne taložne tvari nastale atmosferskim taloženjem jedan je od najvažnijih mehanizama za kontrolu sudbine onečišćujućih tvari prisutnih u zraku. Onečišćujuće tvari se procesima suhog i mokrog taloženja uklanjaju iz atmosfere, uključujući i plinovita onečišćenja iz atmosfere. U Hrvatskoj je Pravilnikom o praćenju kvalitete zraka (*NN 3/2013*) [29] propisana metoda mjerenja ukupne taložne tvari u zraku te se ukupna taložna tvar sakuplja i određuje prema Bergerhoffovoj metodi opisanoj u VDI 4320 Part 2:2012 [19]. Osim ukupne taložne tvari, propisane su i metode za mjerenje metala, benzo (a) pirena i drugih policikličkih aromatskih ugljikovodika te žive u ukupnoj taložnoj tvari. Zbog uvođenja sve strožih legislativa u svijetu usmjerenih na redukciju koncentracija različitih onečišćivača zraka, u zadnjih dvadesetak godina smanjena je koncentracija kiselih iona i metala u zraku u Europi i u SAD-u, uz iznimke na pojedinim mjestima u svijetu na kojima su vrijednosti još uvijek više od zadovoljavajućih. Također, analize metala u ukupnoj taložnoj tvari potvrđuju sve dosadašnje zaključke, cestovni promet je potvrđeno najznačajniji izvor emisije metala u zrak, što je vidljivo iz povećane koncentracije pronađene u uzorcima ukupne taložne tvari sakupljenim u blizini urbanih sredina sa gustim prometom.

Budući da su brojne tvari definirane kao onečišćivači zraka štetne za kompletan ekosustav, pa čak i karcinogene poput metala (As, Cd, Ni, Pb, Tl, V, i drugi), policikličkih aromatskih ugljikovodika, polikloriranih dibenzo-p-dioksina, polikloriranih bifenila i sličnih, a prisutne su i u uzorcima ukupne taložne tvari, iznimno je važno istražiti kemijski sastav taložne tvari zbog utjecaja na ekosustave i u konačnici na zdravlje ljudi. U literaturi je posebno naglašeno da je ovakva istraživanja i praćenje navedenih analita u ukupnoj taložnoj tvari posebice važno provoditi u područjima industrija poput industrije željeza, čelika, termoelektrana na ugljen, tvornica cementa, spalionica i skladišta otpada.

## 5 Literatura

1. M. Kaštelan – Macan, M. Petrović, *Analitika okoliša*, Hinus i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2013., **62-65**, 104-106
2. Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku, Narodne novine br. **117/2012**.
3. Zakon o zaštiti zraka, Narodne novine br. **47/2014**.
4. <https://zrak.imi.hr/Kvaliteta> (31.7.2017.)
5. <http://www.downtoearth.org.in/news/who-estimate-on-air-pollution-shows-indian-cities-are-death-traps-44283> (31.7.2017.)
6. <http://smartercharger.com/2013/04/auto-industry-air-pollution/> (31.7.2017.)
7. [http://www.theecologist.org/green\\_green\\_living/how\\_to/420926/how\\_to\\_check\\_the\\_a  
ir\\_quality\\_in\\_your\\_area.html](http://www.theecologist.org/green_green_living/how_to/420926/how_to_check_the_air_quality_in_your_area.html) (31.7.2017.)
8. <https://www.sciencetopia.net/pollution/air/causes> (31.7.2017.)
9. Kalinić, N., Hršak, J., Vađić, V., Čačković, M., Lambaša-Belak, Ž. i Mihelčić, V.: Teški metali i kisele komponente u ukupnoj taložnoj tvari u Šibeniku, *Zbornik sažetaka Zaštita zraka 05*, Zadar, 2005., 249-2556
10. Hršak, J. i Balagović, I.: Sadržaj olova, kadmija i talija u taložnoj tvari u Zagrebu u razdoblju 1998. – 2004. godine, *Zbornik sažetaka Zaštita zraka 05*, Zadar, 2005., 258-262
11. Kwata, M. G.: Comparison of methods for measurement of dust deposition in South African mining sectors, *Master thesis*, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Pretoria, (2014), 1-83
12. Čačković, M., Kalinić, N., Vađić, V., Pehnc, G.: Heavy metals and acidic components in total deposited matter in Šibenik and National Park Kornati, Croatia, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **56** (2009), 12-20
13. Herrera, J., Rodriguez, S., Baez, A. P.: Chemical composition of bulk precipitation in the metropolitan area of Cosat Rica, Central America, *Atmospheric Research* **94** (2009), 151-160
14. [http://www.davidmoore.org.uk/Assets/Clinical\\_groupings.htm](http://www.davidmoore.org.uk/Assets/Clinical_groupings.htm) (31.7.2017.)
15. HRN EN 15841: 2010 – Kvaliteta vanjskog zraka – Standardna metoda za određivanje arsena, kadmija, olova i nikla u taložnoj tvari, HZN, 2010.
16. Kara, M., Dumanoglu, Y., Altiok, H., Elbir, T., Odabasi, M., Bayram, A.: Seasonal and spatial variations of atmospheric trace elemental deposition in the Aliaga industrial region, Turkey, *Atmospheric Research* **149** (2014), 204-2016

17. Fernandez-Olmo, I., Puente, M., Montecalve, L., Irabien, A.: Source contribution to the bulk atmospheric deposition of minor and trace elements in a Northern Spanish coastal urban area, *Atmospheric Research* **146-146** (2014), 80-91
18. Hovmand, M. F., Kystol, J.: Atmospheric element deposition in southern Scandinavia, *Atmospheric environment* **77** (2013) 482-489
19. VDI 4320 Part 2: 2012 - Measurement of atmospheric depositions; Determination of the dust deposition according to the Bergerhoff method
20. Jereb, G., Marzi, B., Cepak, F., Katz, Sidney A., Poljšak, B.: Collection and analysis of particulate matter deposition around the Port of Koper, *International Journal of Sanitary Engineering Research*, **3, 1** (2009), 4-16
21. Žužul, S., Rinkovec, J., Pehnac, G., Vadić, V.: Ukupna taložna tvar i teški metali na području Nacionalnog parka Plitvička jezera, *Zbornik sažetaka Zaštita zraka 13*, Šibenik, 2013.
22. Amodio, M., Catino, S., Dambruoso, P.R., de Gennaro, G., Di Gilio, A., Giunato, P., Laiola, E., Marzocca, A., Mazzone, A., Sardaro, A., Tutino, M.: Atmospheric deposition: Sampling procedures, analytical methods, and main recent findings from the scientific literature, *Advances in Meteorology* (2014), 1-27
23. Settimo, G., Viviano, G.: Atmospheric depositions of persistent pollutants: methodological aspects and values from case studies, *Ann Ist Super Sanita* **51**, 4 (2015), 298-304
24. Esen, F., Siddik Cindoruk, S., Tasdemir, Y.: Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey, *Environmental Pollution*, **152**, (2008), 461-467
25. Gocht, T., Klemm, O., Grathwohl, P.: Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural areas of Southern Germany, *Atmospheric Environment*, **41**, (2007), 1315-1327
26. Hovmand, M. F., Vikelsee, J., Andersen, H. V.: Atmospheric bulk deposition of dioxin nad furans to Danish background areas, *Atmospheric Environment*, **41**, (2007), 2400-2411
27. Tsitouridou, R., Anatolaki, Ch.: On the wet and dry deposition of ionic species in the vicinity of coal-fired power plants, northwestern Greece, *Atmospheric Research* **83** (2007), 93-105

28. Mihaljević, A., Žužul, S.: Usporedba različitih postupaka pripreve uzoraka za određivanje ukupne taložne tvari u zraku, *Zbornik sažetaka Zaštita zraka 2017*, Primošten, 2017, (prihvaćeno za objavu)
29. Pravilnik o praćenju kvalitete zraka, Narodne novine br. 3/2013.
30. Izvještaj o mjerenju i praćenju kvalitete zraka na gradskim mjernim postajama u 2016., IMI, Zagreb (2017), 121-150
31. SDČVJ 201, Određivanje taložne tvari (sediment), Savez društava za čistoću vazduha Jugoslavije, Zagreb, 1987.