

V. Vadić, S. Žužul, J. Rinkovec, G. Pehnc*

METALI U SITNIM ČESTICAMA U ZRAKU ZAGREBA

UDK 546.4/6:504.3.054(497.5-25)

PRIMLJENO: 18.5.2012.

PRIHVAĆENO: 2.10.2012.

SAŽETAK: S praćenjem metala olova, kadmija i mangana u ukupnim lebdećim česticama započelo se u Zagrebu 1971. godine, a mjerenja su se provodila od 1971. do 2005. godine. Praćenje koncentracija olova u PM_{10} česticama započelo je kao istraživački projekt 1999. godine, na jednoj mjernoj postaji u sjevernom dijelu grada.

Na osnovi Zakona o zaštiti zraka i podzakonskih propisa praćenje olova, kadmija i mangana u PM_{10} česticama započelo je 2006. godine, a praćenje nikla i arsena u PM_{10} česticama 2007. godine kao dio službene mjerne mreže za praćenje kvalitete zraka. Mjerenje se provodi na pet mjernih postaja smještenih u sjevernom, zapadnom, istočnom i južnom dijelu te u centru grada.

S određivanjem olova, kadmija, mangana, nikla i arsena u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama započelo se 2011. godine kao istraživački projekt. Mjerenja se provode u sjevernom dijelu grada.

U ovom radu prikazani su prvi preliminarni rezultati mjerenja metala u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama tijekom siječnja i veljače 2011. godine.

Ključne riječi: olovo, kadmij, mangan, nikal, arsen

UVOD

Epidemiološke studije pokazale su da veličina čestica i njihov kemijski sastav imaju glavnu ulogu u negativnom utjecaju lebdećih čestica na zdravlje ljudi. Kada zrak ulazi u organizam, krupnije čestice impaktiraju se na nosnim dlačicama ili talože na sluzokoži nosa, ždrijela i grla, nakon čega se najčešće mehanički otklanjaju kihanjem ili brisanjem nosa. Manje čestice prodiru dublje u respiratorni trakt u torakalnu regiju.

Depozicija čestica u respiratornom traktu je funkcija ekvivalentnog aerodinamičkog promjera čestica. To je jedan od razloga što se odustalo od određivanja koncentracije ukupnih lebde-

ćih čestica kao relevantnog podatka za ocjenu zdravstvenih učinaka (Šega, 2004.).

U Republici Hrvatskoj ukupne lebdeće čestice i njihov sastav mjerile su se prema Zakonu o zaštiti zraka i Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka do kraja 2005. godine.

Prema Zakonu o zaštiti zraka i Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku u službenom monitoringu od 2006. godine određuju se PM_{10} čestice (čestice čiji je aerodinamički promjer manji od 10 mikrona) i metali olovo, kadmij, mangan, nikal i arsen u PM_{10} česticama.

U važećim propisima Republike Hrvatske postoji granična vrijednost za $PM_{2,5}$ čestice (čestice čiji je aerodinamički promjer manji od 2,5 mikrona), ali ne postoje granične vrijednosti za metale u njima.

*Dr. sc. Vladimira Vadić (vvadjic@imi.hr), dr. sc. Silva Žužul, dipl. ing. kem., Jasmina Rinkovec, dipl. ing., dr. sc. Gordana Pehnc, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, 10000 Zagreb.

Za najsitnije i zbog toga i najopasnije čestice PM_1 (čestice čiji je aerodinamički promjer manji od 1 mikrona) u zakonskim propisima ne postoji granična vrijednost.

UZORAK I METODA

Za praćenje trenda godišnjih koncentracija metala u PM_{10} česticama, na pet mjernih postaja smještenih u sjevernom, zapadnom, istočnom i južnom dijelu te u centru grada, uzorci PM_{10} čestica sakupljani su tijekom 24 sata iz približnog volumena zraka od 100 m^3 na membranske filter papire. Nakon gravimetrijskog određivanja mase PM_{10} čestica uzorak se otopio u koncentriranoj dušičnoj kiselini, a zatim je ta kiselina isparila, a ostatak se otopio u 1-molarnoj otopini dušične kiseline. U toj otopini metali su se analizirali metodom spektrometrije atomske apsorpcije (AAS).

Započelo se istraživačkim projektom na jednoj mjernoj postaji u sjevernom dijelu grada Zagreba u 2011. godini s određivanjem olova, kadmija, arsena, mangana i nikla u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 frakciji lebdećih čestica da bi se odredile koncentracije metala u pojedinim frakcijama lebdećih čestica. Uzorci metala u lebdećim česticama sakupljani su na kvarcne filtre tijekom 24 sata prosisavanjem oko 50 m^3 zraka. Sakupljeni uzorci lebdećih čestica razoreni su uz dušičnu kiselinu i mikrovalove, a sadržaj metala određen je spektroskopijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Za analizu su odabrani izotopi mase 55 za mangan, 60 za nikal, 75 za arsen, 114 za kadmij i 206 za olovo. Uzorci su analizirani uz dodatak unutarnjih standarda za što su upotrijebljeni skandij, germanij i rodij. Donja granica određivanja bila je $0,48\text{ ng m}^{-3}$ za Mn, $0,42\text{ ng m}^{-3}$ za Pb, $0,30\text{ ng m}^{-3}$ za Ni, $0,090\text{ ng m}^{-3}$ za As i $0,022\text{ ng m}^{-3}$ za Cd.

REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 1 prikazan je trend srednjih godišnjih koncentracija olova u PM_{10} česticama u sjevernom dijelu grada, tijekom 13 godina mjerenja. Mjerenja pokazuju izrazito padajući trend koncentracija olova u zraku.

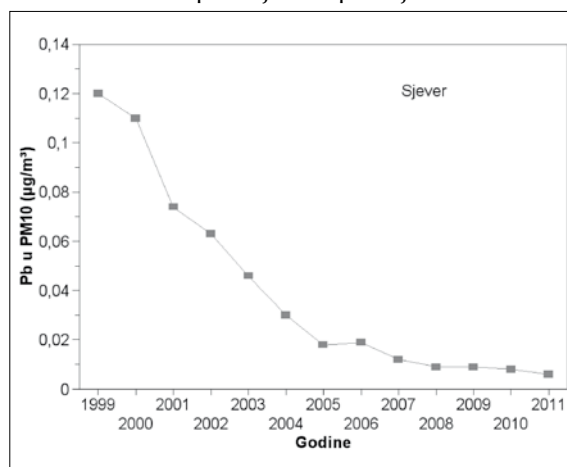
U Republici Hrvatskoj bezolovni benzin počeo se koristiti 1991. godine, a udio potrošnje bezolovnog benzina povećavao se oko 5-10 % svake godine te je njegov udio 2000. godine dosegao 70 % (Fugaš, 2001.).

U Republici Hrvatskoj olivni benzin više se ne upotrebljava od siječnja 2006. godine. Uporaba bezolovnog benzina ima najveći utjecaj na padajući trend olova u zraku Zagreba.

Na slici 2 prikazan je trend srednjih godišnjih koncentracija olova u PM_{10} česticama u Zagrebu od 2006. do 2011. godine izmjeren na pet mjernih postaja. Iako se od 2006. godine olivni benzin više ne upotrebljava u Republici Hrvatskoj, i dalje je zabilježen lagani trend pada masenih koncentracija olova u zraku na svih pet mjernih postaja u Zagrebu.

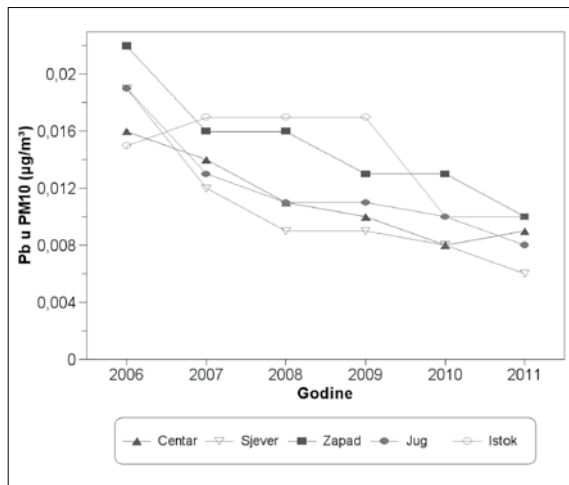
Na slici 3 prikazan je trend srednjih godišnjih koncentracija kadmija, a na slici 4 mangana u PM_{10} česticama u Zagrebu od 2006. do 2011. godine na svih pet mjernih postaja.

Na slici 5 prikazan je trend srednjih godišnjih koncentracija arsena, a na slici 6 nikla u PM_{10} česticama u Zagrebu od 2007. do 2011. godine također na svih pet mjernih postaja.

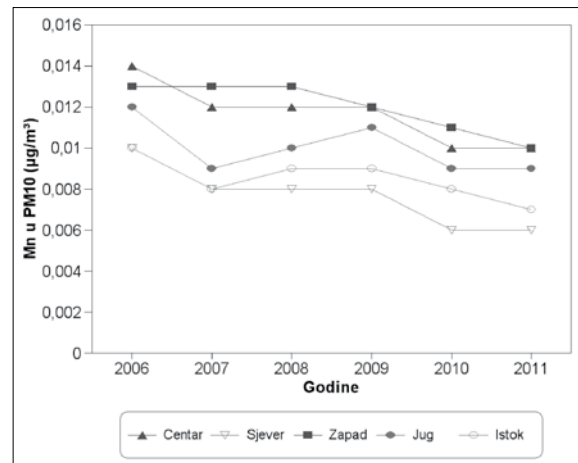


Slika 1. Trend srednjih godišnjih koncentracija olova u PM_{10} česticama u sjevernom dijelu grada od 1999. do 2011. godine

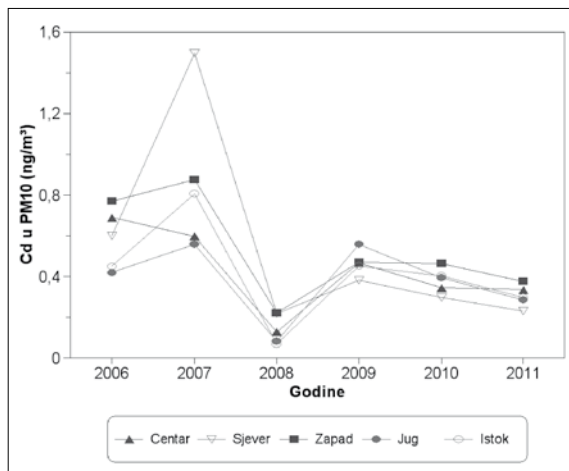
Figure 1. Average annual lead concentrations in PM_{10} particles in the northern part of town from 1999 to 2011



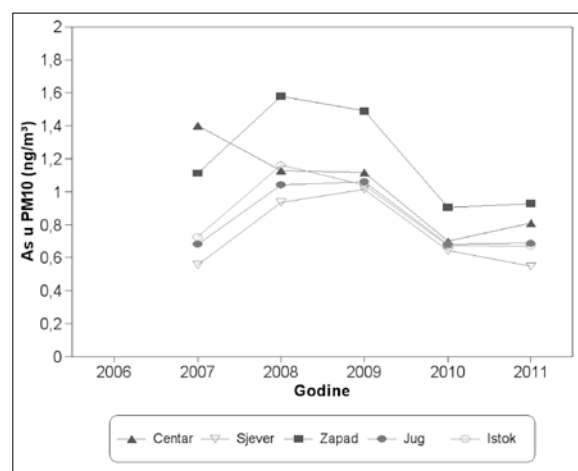
Slika 2. Trend srednjih godišnjih koncentracija olova u PM_{10} česticama u Zagrebu od 2006. do 2011. godine
 Figure 2. Average annual lead concentrations in PM_{10} particles in Zagreb from 2006 to 2011



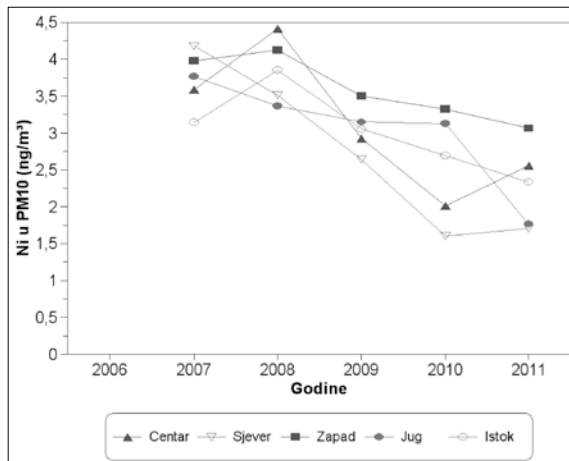
Slika 4. Trend srednjih godišnjih koncentracija mangana u PM_{10} česticama u Zagrebu od 2006. do 2011. godine
 Figure 4. Average annual manganese concentrations in PM_{10} particles in Zagreb from 2006 to 2011



Slika 3. Trend srednjih godišnjih koncentracija kadmija u PM_{10} česticama u Zagrebu od 2006. do 2011. godine
 Figure 3. Average annual cadmium concentrations in PM_{10} particles in Zagreb from 2006 to 2011



Slika 5. Trend srednjih godišnjih koncentracija arsena u PM_{10} česticama u Zagrebu od 2007. do 2011. godine
 Figure 5. Average annual arsenic concentrations in PM_{10} particles in Zagreb from 2007 to 2011



Slika 6. Trend srednjih godišnjih koncentracija nikla u PM_{10} česticama u Zagrebu od 2007. do 2011. godine

Figure 6. Average annual nickel concentrations in PM_{10} particles in Zagreb from 2007 to 2011

Srednje godišnje koncentracije mangana i nikla pokazuju blagi padajući trend, dok srednje godišnje koncentracije kadmija i arsena nemaju izražen trend, već samo varijacije u godišnjim koncentracijama tijekom razdoblja mjerenja.

Izmjerene koncentracije svih metala bile su niske, ispod granične vrijednosti prema Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku te je kvaliteta zraka u Zagrebu s obzirom na mjerene metale u PM_{10} česticama zadovoljavala.

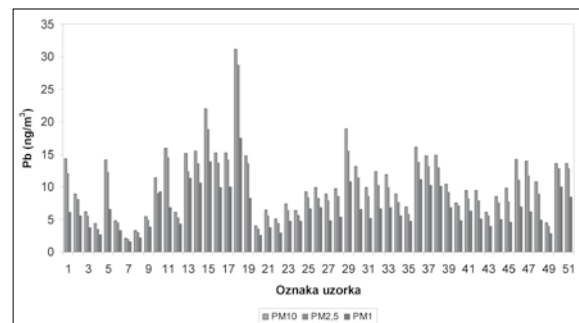
Na slici 7 prikazane su srednje dnevne masene koncentracije olova u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama izmjerene tijekom siječnja i veljače 2011. godine na mjernoj postaji u sjevernom dijelu grada.

Na slici 8 prikazana je korelacija između olova u PM_{10} i $PM_{2,5}$ te olova u PM_{10} i PM_1 česticama. Izmjereni i statistički obrađeni podaci pokazuju da se 88,5 % olova nalazi u $PM_{2,5}$ česticama u odnosu na olovo u PM_{10} česticama, dok taj postotak za olovo u PM_1 česticama iznosi 56,8 % u odnosu na olovo u PM_{10} česticama.

Na slici 9 prikazane su srednje dnevne masene koncentracije kadmija, na slici 11 mangana, na slici 13 arsena i na slici 15 nikla u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama izmjerene tijekom siječnja i ve-

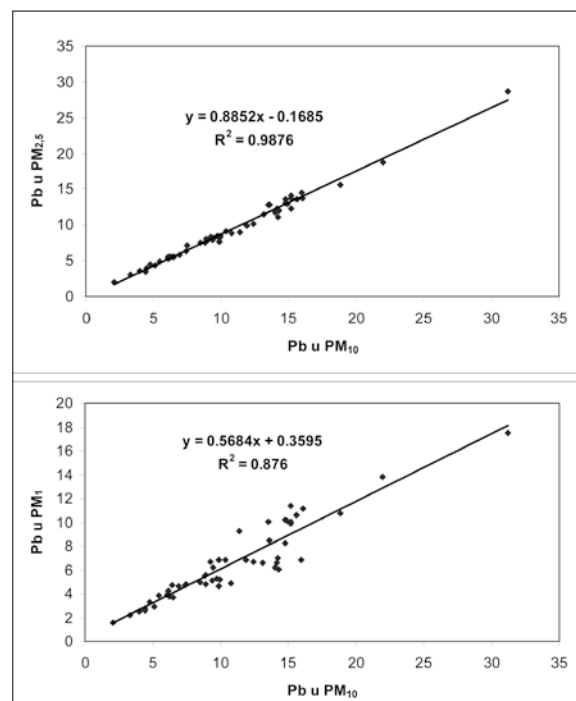
ljače 2011. godine na mjernoj postaji u sjevernom dijelu grada.

Na slici 10 prikazane su korelacije za kadmij, na slici 12 za mangan, na slici 14 za arsen i na slici 16 za nikal između pojedinog metala u PM_{10} i $PM_{2,5}$ te PM_{10} i PM_1 česticama.



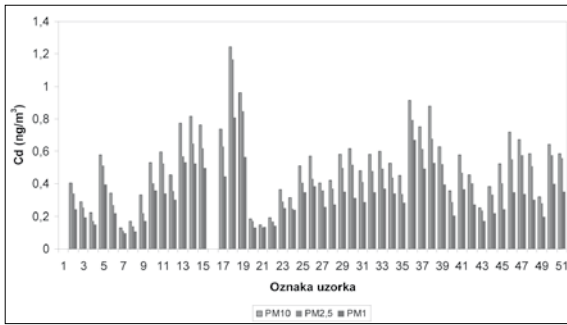
Slika 7. Masene koncentracije olova u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama

Figure 7. Mass concentrations of lead in PM_{10} , $PM_{2,5}$ and PM_1 particles



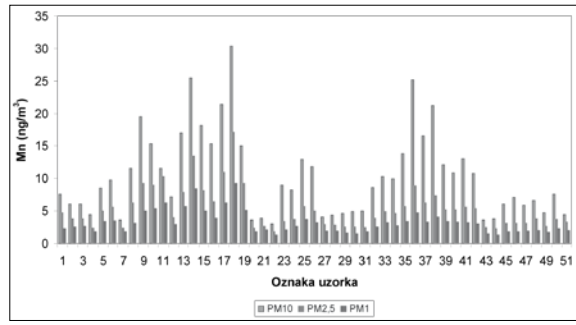
Slika 8. Korelacija između olova u PM_{10} i $PM_{2,5}$ te olova u PM_{10} i PM_1 česticama

Figure 8. Correlation between lead in PM_{10} and $PM_{2,5}$ and lead in PM_{10} and PM_1 particles



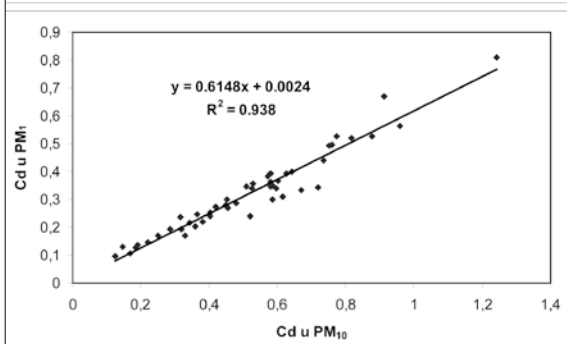
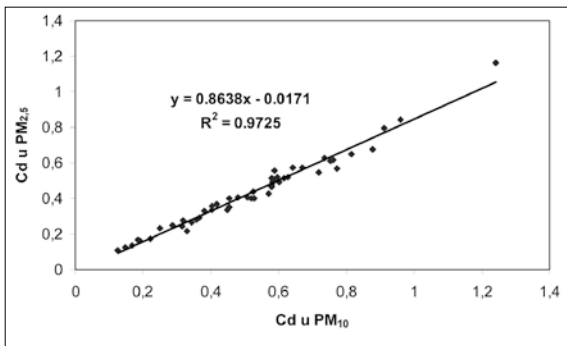
Slika 9. Masene koncentracije kadmija u PM_{10} , $PM_{2.5}$ i PM_1 česticama

Figure 9. Mass concentrations of cadmium in PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 particles



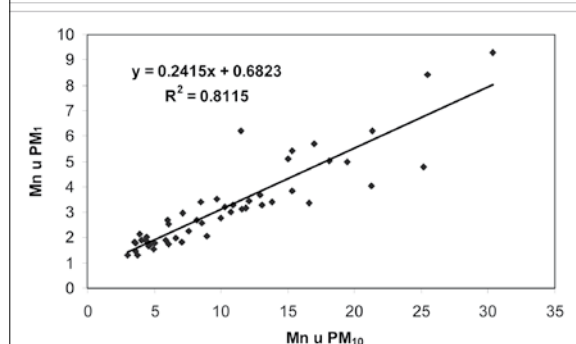
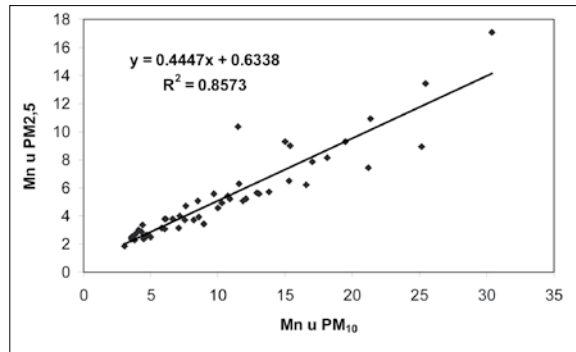
Slika 11. Masene koncentracije mangana u PM_{10} , $PM_{2.5}$ i PM_1 česticama

Figure 11. Mass concentrations of manganese in PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 particles



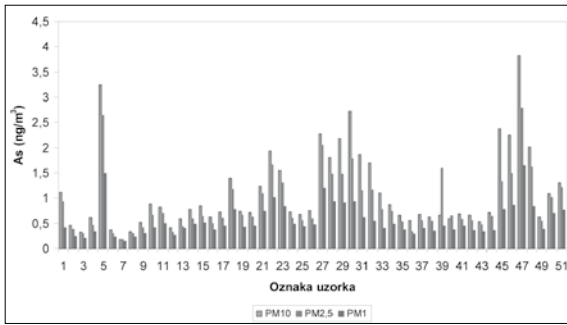
Slika 10. Korelacija između kadmija u PM_{10} i $PM_{2.5}$ te kadmija u PM_{10} i PM_1 česticama

Figure 10. Correlation between cadmium in PM_{10} and $PM_{2.5}$ and cadmium in PM_{10} and PM_1 particles



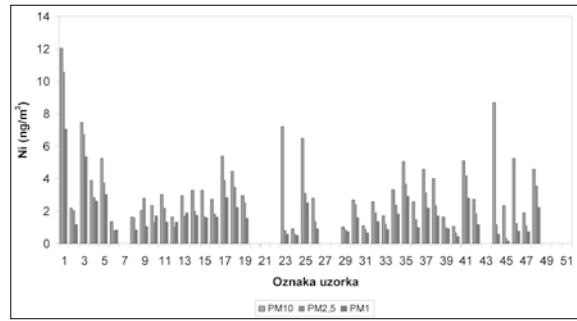
Slika 12. Korelacija između mangana u PM_{10} i $PM_{2.5}$ te mangana u PM_{10} i PM_1 česticama

Figure 12. Correlation between manganese in PM_{10} and $PM_{2.5}$ and manganese in PM_{10} and PM_1 particles



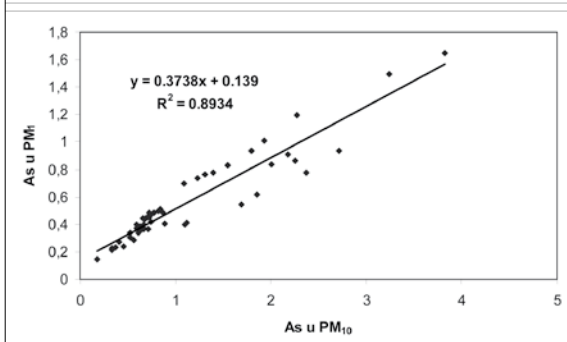
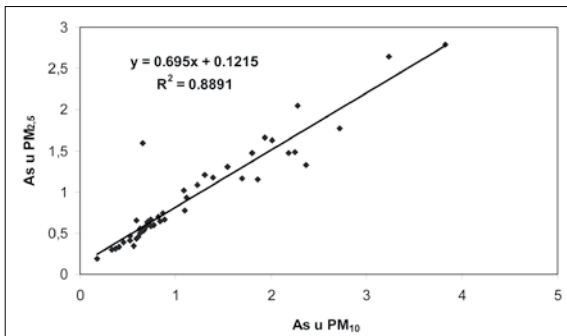
Slika 13. Masene koncentracije arsena u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama

Figure 13. Mass concentrations of arsenic in PM_{10} , $PM_{2,5}$ and PM_1 particles



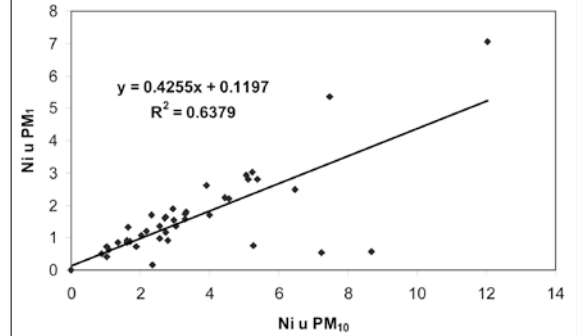
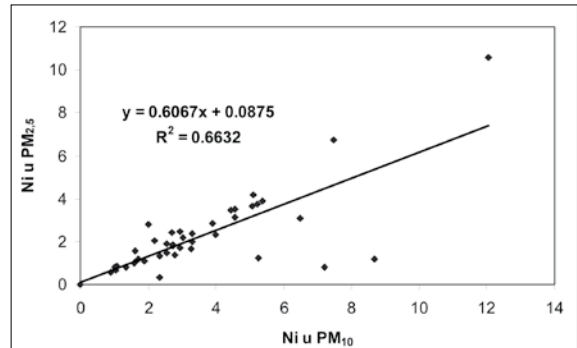
Slika 15. Masene koncentracije nikla u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama

Figure 15. Mass concentrations of nickel in PM_{10} , $PM_{2,5}$ and PM_1 particles



Slika 14. Korelacija između arsena u PM_{10} i $PM_{2,5}$ te arsena u PM_{10} i PM_1 česticama

Figure 14. Correlation between arsenic in PM_{10} and $PM_{2,5}$ and arsenic in PM_{10} and PM_1 particles



Slika 16. Korelacija između nikla u PM_{10} i $PM_{2,5}$ te nikla u PM_{10} i PM_1 česticama

Figure 16. Correlation between nickel in PM_{10} and $PM_{2,5}$ and nickel in PM_{10} and PM_1 particles

Na osnovi izračunatih korelacija u Tablici 1 prikazan je postotak svih mjerenih metala u $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama u odnosu na koncentraciju metala u PM_{10} česticama.

Tablica 1. Postotak metala u $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama u odnosu na njihovu koncentraciju u PM_{10} česticama

Table 1. Percentage of metals in $PM_{2,5}$ and PM_1 particles in relation to their concentration in PM_{10} particles

Metali	$PM_{2,5}$	PM_1
Pb	88,5	56,8
Cd	86,3	61,4
As	69,5	37,4
Ni	60,7	42,6
Mn	44,5	24,2

Najveći postotak metala u $PM_{2,5}$ česticama u odnosu na PM_{10} je kod olova i iznosi 88,5 %. Za kadmij taj je postotak 86,3 %, za arsen 69,5 %, za nikal 60,7 % i za mangan 44,5 %.

Najveći postotak metala u PM_1 česticama u odnosu na PM_{10} je kod kadmija 61,4 %, zatim slijedi kod olova 56,8 %, nikla 42,6 %, arsena 37,4 % i mangana 24,2 %.

Dobiveni podaci pokazuju da se velik postotak metala, naročito olova i kadmija, nalazi u sitnim česticama koje su vrlo štetne za ljudsko zdravlje.

Rezultati određivanja koncentracija metala u PM_{10} i $PM_{2,5}$ česticama te postotak pojedinog metala u $PM_{2,5}$ česticama prema koncentraciji u PM_{10} česticama u skladu je s literaturnim podacima određivanja tih odnosa u Italiji (*Lonati et al., 2005.*), na istočnom Mediteranu (*Mamane et al., 2008.*), u Švedskoj (*Furusjö et al., 2007.*), Irskoj (*Byrd et al., 2010.*), Belgiji (*Bencs et al., 2010.*), Španjolskoj (*Moreno et al., 2006.; Querol et al., 2008.*) i u Francuskoj (*Alleman et al., 2010.*).

U literaturi uglavnom nema radova s razinama koncentracija i ponašanjem metala u PM_1 česticama, jer su se određivanja sastava tako sitnih čestica tek počela provoditi.

ZAKLJUČAK

Srednje godišnje koncentracije metala mjerenih na pet mjernih postaja u Zagrebu smještenih u centru grada te u njegovom sjevernom, zapadnom, istočnom i južnom dijelu pokazuju kod olova, mangana i nikla padajući trend koncentracija tijekom godina mjerenja.

Srednje godišnje koncentracije kadmija i arsena ne pokazuju izražen trend, već samo varijacije u godišnjim koncentracijama tijekom razdoblja mjerenja.

Epidemiološke studije pokazuju da veličina čestica i njihov kemijski sastav imaju najveću ulogu u toksičnosti čestica.

Prvi rezultati mjerenja metala u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama pokazuju da se kod olova 88,5 % olova nalazi u $PM_{2,5}$ česticama, a 56,8 % u PM_1 česticama u odnosu na olovo u PM_{10} česticama. Kadmija u $PM_{2,5}$ česticama ima 86,3 %, a 61,4 % u PM_1 česticama u odnosu na kadmij u PM_{10} česticama. Arsen se nalazi u $PM_{2,5}$ česticama 69,5 %, a 37,4 % u PM_1 česticama u odnosu na arsen u PM_{10} česticama. U $PM_{2,5}$ česticama nikla ima 60,7 %, a 42,6 % u PM_1 česticama u odnosu na nikal u PM_{10} česticama. Kod mangana se 44,5 % mangana nalazi u $PM_{2,5}$ česticama, a 24,2 % u PM_1 česticama u odnosu na mangan u PM_{10} česticama.

Postotak metala u $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama u odnosu na koncentracije u PM_{10} česticama može također ukazivati na izvor emisije. Zbog toga se monitoring metala u PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 česticama nastavlja na jednoj mjernoj postaji u sjevernom dijelu Zagreba.

LITERATURA

Alleman, L.Y. et al.: PM_{10} metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone, *Atmospheric Research*, 96, 2010., 612-625.

Bencs, L. et al.: Appraisal of measurement methods, chemical composition and sources of fine atmospheric particles over six different areas of Northern Belgium, *Environmental Pollution*, 158, 2010., 3421-3430.

Byrd, T., Stack, M., Furey, A.: The assessment of the presence and main constituents of particulate matter ten microns (PM_{10}) in Irish, rural and urban air, *Atmospheric Environment*, 44, 2010., 75-87.

Fugaš, M., Hršak, J.: Promet kao izvor onečišćenja zraka. U: *Zbornik radova*, Simpozij "Ekologija i medicina u prometu", Zagreb, 2001.

Furusjö, E., Sternbeck, J., Cousins, A.P.: PM_{10} source characterization at urban and highway roadside locations, *Science of the Total Environment*, 387, 2007., 206-219.

Lonati, G., Giugliano, M., Butelli, L.R., Tardivo, R.: Major chemical components of $PM_{2.5}$ in Milan (Italy), *Atmospheric Environment*, 39, 2005., 1925-1934.

Mamane, Y., Perrino, C., Yossef, O., Catrambone, M.: Source characterization of fine and coarse particles at the East Mediterranean coast, *Atmospheric Environment*, 42, 2008., 6114-6130.

Moreno, T. et al.: Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail, *Atmospheric Environment*, 40, 2006., 6791-6803.

Querol, X. et al.: Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM_{10} and $PM_{2.5}$) across Spain 1999-2005, *Atmospheric Environment*, 42, 2008., 3964-3979.

Šega, K.: Lebdeće čestice (Aerosoli), *Gospodarstvo i okoliš*, 66, 2004., 11-16.

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, N.N., br. 101/1996.

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku, N.N., br. 133 /2005.

Zakon o zaštiti zraka, N.N., br. 48/1995., 178/2004.

MONITORING OF METALS IN FINE PARTICULATE MATTER IN ZAGREB AIR

SUMMARY: Monitoring of metals lead, cadmium and manganese in total suspended particulate matter started in 1971 in Zagreb and continued until 2005. Monitoring of lead in PM_{10} particles started in 1999 at one measuring site in the northern part of the city as an independent research project.

In correspondence with the Croatian Air Protection Acts, monitoring of lead, cadmium and manganese in PM_{10} particles in Zagreb started at the beginning of 2006, while monitoring of nickel and arsenic started at the beginning of 2007, as a part of the official air quality monitoring network. Monitoring was carried out at five measuring sites located in the city centre and in the northern, southern, western and eastern parts of the city. Since 2011 monitoring of lead, cadmium, manganese, arsenic and nickel in PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 particles has been going on as an independent research project. Monitoring is conducted at one measuring site in the northern part of the city.

The paper also presents the preliminary results of metal monitoring in PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 particles from January to February 2011.

Key words: lead, cadmium, manganese, nickel, arsenic

Original scientific paper

Received: 2012-05-18

Accepted: 2012-10-02