

UGLJIK U LEBDEĆIM ČESTICAMA U ZRAKU

Ranka GODEC

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Hrvatska

Primljen lipnju 2008.
Prihvaćen u listopadu 2008.

Ugljik (lat. *carbo*) u elementarnom stanju pojavljuje se kao dijamant, grafit, fuleren i crni amorfnu ugljik. Crni amorfnu ugljik nalazi se i u lebdećim česticama u atmosferi, a glavni oblici su: elementarni (EC), organski (OC) i karbonatni (CC) ugljik. Atmosferske čestice ugljika emitiraju se iz više od 70 različitih vrsta izvora onečišćenja zraka. EC je primarni onečišćivač koji nastaje nepotpunim izgaranjem fosilnih i biljnih goriva, a pojavljuje se još i kao čestice čađe te ga nalazimo i u sedimentima, tlima i ledu. Mnoga kvantitativna određivanja EC temelje se na njegovoj kemijskoj inertnosti, termičkoj stabilnosti i optičkim svojstvima. Organski spojevi kao što su policiklički aromatski ugljikovodici (PAU), poliklorirani bifenili (PCB), poliklorirani dibenzo-p-dioksini i furani, polibromirani difenileteri te druga organska onečišćenja nastaju procesima izgaranja i stvaranja sekundarnih organskih aerosola, a ubrajaju se u organski ugljik (OC). Svrha je članka opisati različite oblike ugljika u lebdećim česticama u zraku, njihov negativni učinak na zdravlje ljudi, klimu i atmosferu te opisati metode za njihovo određivanje.

KLJUČNE RIJEČI: *elementarni ugljik (EC), OC/EC-omjer, organski ugljik (OC), PM_{2,5}, PM₁₀, ukupni ugljik (UC)*

Ugljik je poznat od davnih vremena. Ime mu potječe od latinskog naziva za ugljen - *carbo*. U elementarnom stanju pojavljuje se u više alotropskih modifikacija: kao dijamant, grafit, fuleren i crni amorfnu ugljik.

U prirodi se elementarni ugljik najviše nalazi raspršen u škriljevcima, a kao spojevi karbonata u sedimentnim stijenkama (vapnencu, dolomitu itd.). Nalazi se i u obliku CO₂ koji je otopljen u morima, ugljenu i nafti. Mali dio ugljika vezan je i u živim organizmima u bjelančevinama i ugljikohidratima. Na sobnoj temperaturi sve modifikacije ugljika teško reagiraju s drugim elementima. Na visokoj temperaturi ugljik najčešće reagira s kisikom dajući CO₂, sa sumporom se spaja u ugljikov disulfid, dok sa silicijem, borom i mnogim drugim metalima daje karbide.

U spojevima ugljik je četverovalentan, posjeduje sposobnost da se među sobom spaja u duge lance (ravne ili razgranane) ili u prstene, te na taj način stvara velik broj spojeva različitih svojstava i karakteristika (1, 2).

Ugljik u zraku ima učinak na globalno zagrijavanje, smanjenu vidljivost, a samim time i na globalne klimatske promjene (3-7).

UGLJIK U ZRAKU

Ukupni ugljik (UC)

Pod pojmom ukupni ugljik (UC) razumijevaju se svi oblici ugljika prisutni u uzorcima lebdećih čestica u zraku. Glavni oblici su elementarni ugljik (EC), organski ugljik (OC) i karbonatni (CC) ugljik (8, 9).

Elementarni ugljik (EC)

Elementarni ugljik (EC) vidljiva je komponenta lebdećih čestica u atmosferskom zraku. Kemijska struktura mu je slična grafitu (3, 4). U atmosferskim uvjetima je inertan, nehlapljiv, netopljiv u otapalima te apsorbira valne duljine iz vidljivog, bliskog infracrvenog i ultraljubičastog područja (3, 10). EC se još naziva

čadom, crnim ugljikom (BC) i ugljikom (LAC) koji apsorbira svjetlost (3, 8, 11).

Prema veličini čestica i temperaturi nastajanja sam EC može se podijeliti u dvije skupine: EC koji potječe od ugljena i onaj iz čađe. Ugljik koji potječe iz ugljena su veće čestice (1-100 μm) nastale izgaranjem pri nižim temperaturama, a morfološka svojstva su mu slična početnoj materiji. EC kao čađa nastaje pri višim temperaturama kondenzacijom ugljikovodika u plinovitoj fazi, a čestice su veličine od 0,1 μm do 1 μm (5).

EC ima veliku specifičnu površinu, dobar je adsorber, tj. nosilac onečišćujućih plinova i čestica prisutnih u zraku koje mogu imati kancerogena i mutagena svojstva, a istražuje se zbog mogućih štetnih učinaka na zdravlje ljudi i učinaka na okoliš (6, 12).

BC se definira kao frakcija čestica ugljika koje apsorbiraju svjetlost širokog raspona valnih duljina (13,14). BC apsorbira sunčevo zračenje iz atmosfere te smanjuje mogućnost refleksije.

Atmosferski EC dolazi iz prirodnih i antropogenih izvora (4, 6, 9). EC je primarna onečišćujuća tvar koja nastaje nepotpunim izgaranjem fosilnih i biljnih goriva (3-5, 15), biomasa (5, 16), u industrijskim procesima (9, 17), šumskim požarima (12), a nalazi se i u praporu, pijesku, fosilnim ostacima i jezgrama leda (5, 15). Ima dug životni vijek u atmosferi (12), a njegove koncentracije variraju, ovisno o tome u kojem se dijelu svijeta mjere (tablice 1 i 2).

Organski ugljik (OC)

Organska tvar u atmosferi je složena i sadržava stotine organskih spojeva (3, 4, 11), a organski ugljik (OC) samo je jedna od frakcija organske tvari (3, 7). Korekcijski faktor α ispravlja koncentraciju OC za druge elemente (kisik, vodik, dušik) koji su povezani u molekulama OC (7, 18). Organska tvar je umnožak korekcijskog faktora (α) i OC, a prikazana je u jednadžbi [1]:

$$\text{organska tvar} = \alpha * \text{OC}. [1]$$

Upotreba faktora α u rasponu od 1,2 do 3,2 temelji se na literaturnim podacima za OC nastao u gradskim sredinama, u nenastanjenom području, iz dima drveta, topljiv i netopljiv u vodi (19).

Organski spojevi koji se određuju u atmosferskim česticama dijele se na topljive i netopljive u vodi. Organski spojevi topljivi u vodi su: dikarboksilne kiseline, glioksali, ketokiseline, polioli, hidroksiamini, aminokiseline, nitrofenoli, dok su: n-alkani, n-

alkanske kiseline, diterpenske kiseline, aromatske polikarboksilne kiseline, policiklički aromatski ugljikovodici (PAU), policiklički aromatski ketoni i policiklički aromatski kinoni spojevi netopljivi u vodi (20). Neki od organskih spojeva kao što su policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) (19), poliklorirani bifenili (PCB) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF) potencijalno su mutageni i kancerogeni te imaju štetan učinak na ljudsko zdravlje (6, 20-23).

OC potječe iz primarnih i sekundarnih izvora. Primarni izvor OC mogu biti prirodni (emisije biljnih spora i peluda, šumski požari, vulkanske erupcije) i antropogeni (izgaranje fosilnih goriva i biomasa, mehanički procesi) koji emitiraju OC (4, 20, 24-27) izravno u atmosferu. Sekundarni OC nastaje pretvorbom plinovitih onečišćujućih čestica organskih tvari prisutnih u zraku (4, 23).

METODE ZA ODREĐIVANJE UGLJIKA U ZRAKU

Mnoga kvantitativna određivanja EC temelje se na njegovoj kemijskoj inertnosti, termičkoj stabilnosti i optičkim svojstvima. Pravilno odjeljivanje EC postaje otežano kada je frakcija EC malena u usporedbi s ostalim oblicima ugljika (OC, CC). Metode koje se temelje na netopljivosti i kemijskoj inertnosti EC moraju uzimati u obzir činjenicu da su i neki oblici OC netopljivi i inertni. Optičke metode temelje se na morfologiji i optičkim svojstvima samoga EC. Frakcija EC u aerosolima nastaje pirolitičkim procesom (5, 10), pa se kod termičkih metoda mora pripaziti na mogućnost da OC pirolizira u EC. Odjeljivanje OC i EC se definira na različitim temperaturama pri kojoj hlape ili se oksidiraju tijekom analize (24, 28-30).

Prvi počeci mjerenja EC u uzorcima čestica u zraku odnosili su se na određivanje EC s pomoću metode za određivanje crnog dima koja uključuje uklanjanje OC i CC nitratnom kiselinom iz uzoraka (31, 32, 33).

Postoji nekoliko metoda koje se rabe pri određivanju sadržaja ugljika u zraku:

a) termičke metode, u kojima se OC uklanja ili izgaranjem u atmosferi zraka pri nižoj temperaturi ili pirolizom programiranom temperaturno nakon koje slijede oksidacija i detekcija CO_2 ili CH_4 s pomoću detektora (11).

b) metode odvajanja OC postupkom ekstrakcije (11) ili razgradnje nitratnom kiselinom (31,33) i određivanja EC izgaranjem u struji zraka kod

visoke temperature uz primjenu IR spektroskopije ili kromatografskog određivanja CO₂. Za kromatografsko određivanje CO₂ nastalog izgaranjem EC iz uzorka u struju kisika pri povišenoj temperaturi za kalibraciju se rabe aktivni ugljen i čađa (32). CO₂ se može katalitički pretvoriti u CH₄ te kao takav isto odrediti kromatografski.

c) optičke metode koje se temelje ili na transmitaciji ili refleksiji svjetla s površine filtra s uzorkom (32). Optička metoda temelji se na apsorpciji zračenja s pomoću integracijske ploče za određivanje EC koji se detektira se s pomoću infracrvene (IR), ultraljubičaste (UV) i Ramanove spektroskopije (4).

d) termičko-optičke metode (3, 8, 21) kao što su termičko-optička refleksija (TOR), termičko-optička transmitacija (TOT) i termička oksidacija manganovim dioksidom (TMO) (3, 11).

e) metode određivanja ugljikovih izotopa (¹⁴C/¹²C) (4),

f) metode iskorištenja OC/EC-omjera u uzorcima skupljenim pod uvjetima niske fotokemije (4),

g) metode modeliranja koje opisuju emisije, raspršenja i kemijske pretvorbe plinovitih OC u čestične (4),

h) metode fotoakustičke spektroskopije

i) metode neodjeljujućih masa (11).

Metoda određivanja apsorpcijskog koeficijenta etalometrijom

Metoda određivanja apsorpcijskog koeficijenta etalometrijom temelji se na Lambert-Beerovu zakonu, a prikladna je za indirektno određivanje masene koncentracije BC u zraku (13, 14, 34-36). Lambert-Beerov zakon prikazan je jednadžbom [2]:

$$I = I_0 * e^{-(b_{aps} * x)}, [2]$$

gdje je I intenzitet propuštenog svjetla, I₀ intenzitet upadnog svjetla, b_{aps} apsorpcijski koeficijent i x debljina medija.

Prigušenje svjetla je ekvivalentno prirodnom logaritmu omjera intenziteta upadnog i propuštenog svjetla, kako je i prikazano jednadžbom [3]:

$$ATN \equiv \ln(I_0 / I), [3]$$

gdje je ATN prigušenje svjetla, I intenzitet propuštenog svjetla, a I₀ intenzitet upadnog svjetla.

Etalometri mjere prigušenje svjetla kroz matricu kvarcnog filtra s dva detektora istodobno. Jedan detektor mjeri prolazak svjetlosti kroz filter bez uzorka, dok drugi mjeri prolazak svjetlosti kroz filter s uzorkom. Iz Lambert-Beerova zakona koeficijent prigušenja

je definiran kao omjer površine filtra koji se mjeri i volumnog protoka te razlike u prigušenju i vremenskog intervala, a prikazan je jednadžbom [4]:

$$b_{ATN} \equiv (A * \Delta ATN) / (Q * \Delta t) [4]$$

gdje je b_{ATN} koeficijent prigušenja, A površina filtra, Q volumni protok, ΔATN razlika u prigušenju i Δt vremenski interval.

Za izračunavanje masene koncentracije BC važno je znati koliki su empirijski korekcijski faktori: C i R(ATN). Empirijski korekcijski faktor C ovisi o vrsti i prirodni filtra te o samoj aparaturi, a u literaturnim podacima (13) nađeno je da iznosi 1,79. Empirijski korekcijski faktor R(ATN) ovisi o količini čestica na filtru i njihovim optičkim svojstvima, a po literaturnim podacima (13) izvodi se iz sljedeće jednadžbe: R(ATN) = 0,4 + 0,6 exp (- ATN / 100 %). Masena koncentracija BC jednaka je omjeru koeficijenta prigušenja i umnoška empirijskog korekcijskog faktora R(ATN) i specifičnoga masenog koeficijenta prigušenja kako je i prikazano jednadžbom [5]:

$$M_{BC} = b_{aps} / \sigma_{abs} = b_{ATN} / (\sigma_{ATN} * R(ATN)), [5]$$

gdje je b_{ATN} koeficijent prigušenja, R(ATN) empirijski korekcijski faktor i σ_{ATN} specifični maseni koeficijent prigušenja, pri čemu je koeficijent apsorpcije jednak omjeru koeficijenta prigušenja i empirijskih korekcijskih faktora C i R(ATN), prikazano jednadžbom [6]:

$$b_{aps} = b_{ATN} / (C * R(ATN)) [6]$$

Metoda termičke oksidacije manganovim dioksidom (TMO)

Metoda termičke oksidacije manganovim dioksidom (TMO) služi za određivanje EC i OC. U lađicu koja se zagrijava u peći stave se alikvot filtra od 0,07 cm², kristali MnO₂ koji su oksidirajuće sredstvo i HCl. EC i OC odvajaju se na različitim temperaturama tijekom analize. OC je ugljik koji se oslobađa na temperaturi do 525 °C u inertnoj atmosferi He, a EC je ugljik koji se oslobađa na temperaturi od 525 °C do 850 °C u atmosferi 2,5 % O₂ u He. Standard za odvajanje OC i EC je KHP (kalijev hidroksifalat). CO₂ iz svakoga temperaturnog koraka prevodi se u CH₄, a detektira na plamenoionizacijskom detektoru (11, 27, 37, 38).

Metoda termičko-optičke refleksije (TOR)

Metodu termičko-optičke refleksije (TOR) razvio je Huntzicker, a služi za određivanje OC i EC u PM-frakcijama skupljenim na filterima od kvarcnih niti.

Metoda se temelji na određivanju ugljika koji se oslobađa pri različitim temperaturama (4 temperaturna koraka u inertnoj atmosferi helija: 120 °C, 250 °C, 450 °C i 550 °C i 3 temperaturna koraka u atmosferi 2 % O₂ u He: 550 °C, 700 °C i 800 °C), pretvaranju CO₂ u CH₄ te detektiranju s pomoću plamenoionizacijskog detektora (FID). EC i OC razlikuju se po mogućnosti apsorpcije svjetla na 632,8 nm (EC apsorbira svjetlost valne duljine 632,8 nm, dok je OC ne apsorbira) (11, 39, 40). OC se smatra zbrojem svih frakcija nastalih u inertnoj atmosferi kako je prikazano jednadžbom [7], dok je EC prikazan jednadžbom [8].

$$\begin{aligned} \text{OC} &= \text{OC}_1 + \text{OC}_2 + \text{OC}_3 + \text{OC}_4 + \text{POC} \quad [7] \\ \text{EC} &= \text{EC}_1 + \text{EC}_2 + \text{EC}_3 - \text{POC}, \quad [8] \end{aligned}$$

gdje su OC₁, OC₂, OC₃ i OC₄ frakcije OC nastale u inertnoj atmosferi He, EC₁, EC₂ i EC₃ – frakcije EC nastale u atmosferi O₂/He, a POC je pirolizirani ugljik. Količina ugljika koja je izmjerena od dodatka kisika pa do trenutka kada je vrijednost refleksije uzorka jednaka početnoj vrijednosti refleksija uzorka na početku analize je pirolizirani ugljik (3, 4, 23, 26, 29).

Metoda termičko-optičke transmitacije (TOT)

Metoda termičko-optičke transmitacije (TOT) uključuje transmisiju lasera kroz filtar. Transmisija lasera kroz filtar često se rabi za procjenu čestične apsorpcije svjetlosti koja je proporcionalna količini EC u zraku. TOT-metoda uključuje 4 temperaturna koraka u inertnoj atmosferi helija (250 °C, 500 °C, 650 °C i 850 °C) i 4 temperaturna koraka (650 °C, 750 °C, 850 °C i 940 °C) u atmosferi (O₂/He) te korekciju pirolizom (11, 41). Korekcija pirolizom temelji se na mjerenju transmisije lasera kroz filtar nakon dodatka kisika kada izmjerena vrijednost transmitacije postigne početnu vrijednost s početka analize.

Danas se u praksi rabi NIOSH-metoda (42, 43). Mjerenje se provodi s pomoću termičko-optičkog analizatora. Veličina alikvota filtra je 1,5 cm², a kalibrira se unutarnjim standardom - metanom. Kod niskih vrijednosti transmisije lasera kroz uzorak odvajanje između OC i EC može biti netočno. Zbog nepostojanja odgovarajućeg standarda za određivanje EC i OC u lebdećim česticama sa spojevima ugljika, točnost metode se najčešće ispituje određivanjem ukupnog ugljika (UC). Posebna značajka ove metode, za razliku od ostalih, jest u velikoj selektivnosti (korekcija pirolizom) i fleksibilnosti (automatizirana analiza, parametri koji se mogu programirati). Metoda je dovoljno točna i precizna (42, 43).

UČINAK UGLJIKA NA LJUDSKO ZDRAVLJE

Lebdeće čestice (LČ) aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM₁₀), a pogotovo frakcije čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 μm (PM_{2,5}), povezuju se sa zdravstvenim problemima (smrtnost, respiratorne i kardiovaskularne bolesti) u gradskim područjima (3, 8, 21, 44-45) te s problemima kvalitete okoliša – smanjena vidljivost (6, 46). PM_{2,5}-frakcije češće se mjere zbog njihove mogućnosti prodiranja iz vanjskog okoliša u unutarnji te prodiranja duboko u ljudska pluća (11).

Elementarni ugljik (EC) vidljiva je i štetna komponenta lebdećih čestica u atmosferskom zraku, a pripisuju mu se mnogi štetni učinci: na ljudsko zdravlje (kao uzročnik bolesti 'crnih pluća'), (31), na smanjenu vidljivost apsorpcijom i raspršenjem sunčeva zračenja, na globalno zagrijavanje (3, 6, 7, 25, 26, 45, 46), a djeluje i kao katalizator u nastajanju sekundarnih onečišćenja (33).

EC ima veliku specifičnu površinu, dobar je adsorber, tj. nosilac onečišćujućih plinova i čestica prisutnih u zraku koje mogu imati kancerogena i mutagena svojstva. Velika specifična površina EC prekrivena je organskim spojevima: policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) (19), poliklorirani bifenili (PCB), poliklorirani dibenzofurani (PCDF) koji su potencijalno mutageni i kancerogeni, a imaju štetan učinak na ljudsko zdravlje (6, 20-23).

Smanjena atmosferska vidljivost prouzročena je visokim koncentracijama ugljika u zraku (12, 45), koji ima učinak na ravnotežu globalnog zračenja i na globalne klimatske promjene (3, 5, 16, 23, 28, 41, 45, 46). OC-aerosoli sudjeluju u stvaranju oblaka kondenziranih jezgara koji vode do stvaranja albedo oblaka i konačno do globalnih klimatskih promjena (28, 41). EC je jedna od glavnih tvari koje utječu na smanjenu vidljivost apsorpcijom i raspršenjem sunčeva zračenja te na globalno zagrijavanje (3, 6, 7, 25, 26, 45, 46). Vrijeme zadržavanja BC u atmosferi može biti i do nekoliko dana (i do 6 dana), a također može biti transportiran i do stotine kilometara od izvora (12). Zajedno s CO₂, BC je glavni pridonositelj globalnom zagrijavanju, a utječe i na sustav oborina (47, 48).

PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Iz literaturnih podataka (10, 24, 49, 50) vidljivo je da se mnogi bave problemom onečišćenja ugljikom.

Na tablici 1 prikazane su razine masenih koncentracija vrsta ugljika u $PM_{2,5}$ -frakciji lebdećih čestica u zraku, dok su isti parametri za PM_{10} -frakciju lebdećih čestica prikazane na tablici 2. Podaci prikazani na tablicama 1 i 2 prikazuju masene koncentracije pojedinih vrsta ugljika po gradovima u različitim djelovima svijeta radi lakše međusobne usporedbe.

Sezonske varijacije masenih koncentracija ugljika u frakcijama čestica $PM_{2,5}$ prikazane su na tablici 3. Vidljivo je da su najviše razine masenih koncentracija u jesen, dok su najniže razine zabilježene tijekom ljeta.

Prostorne varijacije masenih koncentracija ugljika u lebdećim česticama u frakcijama čestica $PM_{2,5}$ prikazane su na tablici 4. Usporedbom razina ugljika u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi vidljivo je da su razine masene koncentracije EC nešto više u vanjskoj nego u unutarnjoj, dok su razine masene koncentracije OC nešto više u unutarnjoj nego u vanjskoj atmosferi.

Prema podacima iz literature za određivanje ugljika u zraku postoji više metoda (49, 50). Tablica 5 prikazuje masene koncentracije ugljika u frakcijama

čestica $PM_{2,5}$ s obzirom na različite analitičke metode određivanja. Najviše vrijednosti za OC određene su metodom termičko-optičke transmitacije (TOT), dok su najniže vrijednosti za OC određene metodom za mjerenje čađe (u zraku) termičkim određivanjem EC nakon termičke razgradnje OC (VDI). Za EC vidljivo je da su najviše vrijednosti određene VDI-metodom, a najniže TOT-metodom.

ZAKLJUČAK

Problematikom onečišćenja zraka ugljikom i njegovim određivanjem navedenim metodama i tehnikama bave se mnoge zemlje u svijetu. Određivanje razina ugljika u nas započelo je ranih 1960-ih godina (56), i to mjerenjem samo crnog dima. Razrada i postupak za određivanje EC i OC u $PM_{2,5}$ i PM_{10} -frakcijama lebdećih čestica u zraku TOT-metodom u nas su u tijeku.

Tablica 1 Razine masenih koncentracija ugljika u frakciji lebdećih čestica $PM_{2,5}$

| EC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | OC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | UC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | OC/EC | Mjesto | Literatura |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|-------------------|------------|
| 1,4 | 9,2 | | 6,5 | Milano, ITA | 51 |
| 4,2 | 16,9 | | 4,02 | Atena, GRE | 23, 44 |
| 3,3 | 4,0 | | | Beč, AUT | 52 |
| 1,2 | 3,0 | | | Helsinki, NED | 28 |
| 2,3 | 13 | | | Narobi, KEN | 28 |
| 1,4 | 6 | | | Meru, KEN | 28 |
| 5,0 | 12,2 | 17,3 | 2,5 | Zhuhai, CHN | 23 |
| 4,25 | 3,74 | | 0,88 | Sapporo, JPN | 23, 44, 53 |
| 4,44 | 4,99 | | 1,12 | Chongju, KOR | 23, 44 |
| 1,8 | 9,8 | 11,6 | | Sihwa, KOR | 37 |
| 7,6 | 15,8 | | 2,1 | São Paulo, BRA | 7 |
| 5,2 | 12,8 | | 2,46 | Mexico C., MEX | 23, 44 |
| 0,9 | 2,1 | | 2,3 | Abbotsford, CAN | 7 |
| 2,6 | 20,8 | | 8,1 | Mira Loma, SAD | 7 |
| 1,5 | 4,3 | | 2,9 | Philadelphia, SAD | 7 |
| 2,82 | 11,45 | 14,26 | | Fresno, SAD | 6, 23, 46 |

EC - elementarni ugljik

UC - ukupni ugljik

OC - organski ugljik

OC/EC - omjer organskog i elementarnog ugljika

Tablica 2 Razine masenih koncentracija ugljika u frakciji lebdećih čestica PM_{10}

| EC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | OC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | UC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | OC/EC | Mjesto | Literatura |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|------------------|------------|
| 0,19 | 1,8 | | | Beč, AUT | 52 |
| 2,50 | 10,1 | | | Calexico, SAD | 54 |
| 3,78 | 24,4 | | | Mexicali, MEX | 54 |
| 8,39 | 11,1 | | | Seoul, KOR | 27 |
| 5,1 | 10,5 | 15,6 | 2,3 | Hong Kong, CHN | 23 |
| 6,0 | 14,5 | 20,5 | 2,4 | Zhuhai, CHN | 23 |
| 10,4 | 29,4 | 39,8 | 2,7 | Guangzhou, CHN | 23 |
| 7,3 | 16,4 | 23,7 | 2,2 | Shenzhen, CHN | 23 |
| 6,1 | 14,5 | | 2,4 | Kaohsiung C, TPE | 6 |

EC - elementarni ugljik

UC - ukupni ugljik

OC - organski ugljik

OC/EC - omjer organskog i elementarnog ugljika

Tablica 3 Sezonska razdioba masenih koncentracija ugljika u frakcijama čestica $PM_{2,5}$

| | EC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | OC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | OC/EC | Mjesto | Literatura |
|----------|---------------------------|---------------------------|-------|--------------|------------|
| Zima | 4,32 | 4,99 | 1,16 | Chongju, KOR | 44 |
| Proljeće | 3,59 | 4,83 | 1,35 | Chongju, KOR | 44 |
| Ljeto | 3,37 | 4,04 | 1,20 | Chongju, KOR | 44 |
| Jesen | 10,23 | 28,79 | 2,81 | Beijing, CHN | 45 |
| | 6,35 | 6,00 | 0,94 | Chongju, KOR | 44 |

EC - elementarni ugljik

OC - organski ugljik

OC/EC - omjer organskog i elementarnog ugljika

Tablica 4 Prostorna razdioba masenih koncentracija ugljika u frakcijama čestica $PM_{2,5}$

| Atmosfera | EC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | OC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | OC/EC | Mjesto | Literatura |
|-----------|---------------------------|---------------------------|-------|-----------------|------------|
| Vanjska | 2,5 | 12,3 | 5,0 | Mira Loma, SAD | 25 |
| | 6,8 | 5,9 | 0,9 | Osaka City, JPN | 22, 25 |
| | 0,5 | 5,4 | 10,8 | Baltimore, SAD | 25, 55 |
| Unutarnja | 2,0 | 14,8 | 7,4 | Mira Loma, SAD | 25 |
| | 5,5 | 6,4 | 1,1 | Osaka City, JPN | 22, 25 |
| | 0,4 | 9,7 | 24,3 | Baltimore, SAD | 25, 55 |

EC - elementarni ugljik OC - organski ugljik

OC/EC - omjer organskog i elementarnog ugljika

Tablica 5 Prikaz masenih koncentracija ugljika u frakcijama čestica $PM_{2,5}$ s obzirom na različite analitičke metode

| Metode | OC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | EC / $\mu\text{g m}^{-3}$ | Literatura |
|--------|---------------------------|---------------------------|------------|
| VDI | 1,07 | 1,53 | 49 |
| T2S | 1,38 | 1,18 | 49 |
| TMS | 1,98 | 1,04 | 49 |
| TOT | 2,51 | 0,44 | 49 |

EC - elementarni ugljik

OC - organski ugljik

VDI - metoda za mjerenje čađe (u zraku) termičkim određivanjem EC nakon termičke razgradnje OC

T2S - termička metoda u 2 oksidacijska koraka

TMS - termička metoda u više koraka

TOT - metoda termičko optičke transmisije

LITERATURA

1. Filipović I, Lipanović S. Opća i anorganska kemija. 9. izd. Zagreb: Školska knjiga; 1995.
2. Wiberg E. Anorganska kemija. Zagreb: Školska knjiga; 1967.
3. Chen L-WA, Chow JC, Watson JG, Moosmüller H, Arnott WP. Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis. *Aerosol Sci* 2004;35:765-80.
4. Castro LM, Pio CA, Harrison RM, Smith DJT. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmos Environ* 1999;33:2771-81.
5. Han Y, Cao J, Chow JC, Watson JG, An Z, Jin Z, Fung K, Liu S. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot- EC. *Chemosphere* 2007;69:569-74.
6. Lin JJ, Tai H-S. Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan. *Atmos Environ* 2001;35:2627-36.
7. Na K, Sawant AA, Song C, Cocker III DR. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside Country, California. *Atmos Environ* 2004;38:1345-55.
8. Chow JC, Engelbrecht JP, Freeman NCG, Hashim JH, Jantunen M, Michaud J-P, de Tejada SS, Watson JG, Wei F, Wilson WE, Yasuno M, Zhu T. Chapter one: exposure measurements. *Chemosphere* 2002;49:873-901.
9. Bae M-S, Hong C-S, Kim YJ, Han J-S, Moon K-J, Kondo Y, Komazaki Y, Miyazaki Y. Intercomparison of two different thermal-optical elemental carbons and optical black carbon during ABC-EAREX2005. *Atmos Environ* 2007;41:2791-803.
10. OC/EC Workshop, March 4-5, 2003 Durango, Colorado [pristup 26. srpnja 2007.]. Dostupno na <http://www.wrapair.org/APACE/OCEC/mainabstracts.htm>.
11. Wilson WE, Chow JC, Claiborn C, Fusheng W, Engelbrecht J, Watson JG. Monitoring of particulate matter outdoors. *Chemosphere* 2002;49:1009-43.
12. Husain L, Dutkiewicz VA, Khan AJ, Ghauri BM. Characterization of carbonaceous aerosols in urban air. *Atmos Environ* 2007;41:6872-83.
13. Weingartner E, Saathoff H, Schnaiter M, Streit N, Bitnar B, Baltensperger U. Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Aerosol Sci* 2003;34:1445-63.
14. Petzold A, Schönlinner M. Multi-angle absorption photometry - a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon. *Aerosol Sci* 2004;35:421-41.
15. Nguyen TH, Brown RA, Ball WP. An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment. *Org Geochem* 2004;35:217-34.
16. Han Y, Cao J, An Z, Chow JC, Watson JG, Jin Z, Fung K, Liu S. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for quantification of elemental carbon in sediments. *Chemosphere* 2007;69:526-33.
17. Watson JG, Zhu T, Chow JC, Engelbrecht J, Fujita EM, Wilson WE. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 2002;49:1093-136.
18. Bae M-S, Demerjian KL, Schwab JJ. Seasonal estimation of organic carbon in PM_{2.5} at rural and urban locations in New York state. *Atmos Environ* 2006;40:7467-79.
19. Turpin BJ, Saxena P, Andrews E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos Environ* 2000;34:2983-3013.
20. Park SS, Bae M-S, Schauer JJ, Kim YJ, Cho SY, Kim SJ. Molecular composition of PM_{2.5} organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign. *Atmos Environ* 2006;40:4182-98.
21. Watson JG, Chow JC, Fujita EM. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmos Environ* 2001;35:1567-84.
22. Funasaka K, Miyazaki T, Tsuruho K, Tamura K, Minuzo T, Kuroda K. Relationship between indoor and outdoor carbonaceous particulates in roadside households. *Environ Pollut* 2000;110:127-34.
23. Cao JJ, Lee SC, Ho KF, Zhang XY, Zou SC, Fung K, Chow JC, Watson JG. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period. *Atmos Environ* 2003;37:1451-60.
24. Putaud J-P, Raes F, Van Dingenen R, Brüggemann E, Facchini M-C, Decesari S, Fuzzi S, Gehrige R, Hüglin C, Laj P, Lorbeer G, Maenhaut W, Mihalopoulos N, Müller K, Querol X, Rodriguez S, Schneider J, Spindler G, ten Brink H, Tørseth K, Wiedensohler A. A European phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos Environ* 2004;38:2579-95.
25. Na K, Cocker III DR. Organic and elemental carbon concentrations in fine particulate matter in residences, schoolrooms, and outdoor air in Mira Loma, California. *Atmos Environ* 2005;39:3325-33.
26. Louie PKK, Chow JC, Chen L-WA, Watson JG, Leung G, Sin DWM. PM_{2.5} chemical composition in Hong Kong: urban and regional variations. *Sci Total Environ* 2005;338:267-81.
27. Kim YP, Moon K-C, Lee JH, Baik NJ. Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea. *Atmos Environ* 1999;33:2751-8.

28. Dan M, Zhuang G, Li X, Tao H, Zhuang Y. The characteristics of carbonaceous species and their sources in $PM_{2.5}$ in Beijing. *Atmos Environ* 2004;38:3443-52.
29. Bae M-S, Schauer JJ, DeMinter JT, Turner JR, Smith D, Cary RA. Validation of semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method. *Atmos Environ* 2004;38:2885-93.
30. Schaap M, Denier van der Gon HAC. On the variability of Black Smoke and carbonaceous aerosols in the Netherlands. *Atmos Environ* 2007;41:5908-20.
31. Pimenta JA, Wood GR. Determination of free and total carbon in suspended air particulate matter collected on glass fiber filters. *Environ Sci Technol* 1980;14:556-61.
32. Mniszek W, Kolarczyk J, Hanusik A. Methods for determination of elemental carbon in ambient air. *Environ Monit Assess* 1990;14:1-7.
33. Kukreja VP, Bove JL. Determination of free carbon collected on high-volume glass fiber filter. *Environ Sci Technol* 1976;10:187-9.
34. Hitzenberger R, Jennings SG, Larson SM, Dillner A, Cachier H, Galambos Z, Rouc A, Spain TG. Intercomparison of measurement methods for black carbon aerosols. *Atmos Environ* 1999;33:2823-33.
35. Sandradewi J, Prévôt ASH, Weingartner E, Schmidhauser R, Gysel M, Baltensperger U. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos Environ* 2008;42:101-12.
36. Ballach J, Hitzenberger R, Schultz E, Jaeschke W. Development of an improved optical transmission technique for black carbon (BC) analysis. *Atmos Environ* 2001;35:2089-3000.
37. Park SS, Kim YJ, Fung K. Characteristics of $PM_{2.5}$ carbonaceous aerosol in the Sihwa industrial area, South Korea. *Atmos Environ* 2001;35:657-65.
38. Park SS, Bae MS, Schauer JJ, Ryu SY, Kim YK, Cho SY, Kim SJ. Evaluation of the TMO and TOT methods for OC and EC measurements and their characteristics in $PM_{2.5}$ at an urban site of Korea during ACE-Asia. *Atmos Environ* 2005;39:5101-12.
39. Chow JC, Watson JG, Kuhns H, Etyemezian V, Lowenthal DH, Crow D, Kohl SD, Engelbrecht JP, Green MC. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study. *Chemosphere* 2004;54:185-208.
40. Chow JC, Watson JG, Lowenthal DH, Richards LW. Comparability between $PM_{2.5}$ and particle light scattering measurements. *Environ Monit Assess* 2002;79:29-45.
41. Jaffrezo J-L, Aymoz G, Cozic J. Size distribution of EC and OC in the aerosol of Alpine valleys during summer and winter. *Atmos Chem Phys* 2005;5:2915-25.
42. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Elemental carbon (diesel particulate): method 5040 [pristup 08. kolovoza 2007.]. Dostupno na <http://www.cdc.gov/NIOSH/nmam/pdfs/5040f3.pdf>
43. Sunset Laboratory [pristup 08. kolovoza 2007.]. Dostupno na <http://www.sunlab.com>.
44. Lee HS, Kang B-W. Chemical characteristics of principal $PM_{2.5}$ species in Chongju, South Korea. *Atmos Environ* 2001;35:739-46.
45. He K, Yang F, Ma Y, Zhang Q, Yao X, Chan CK, Cadle S, Chan T, Mulawa P. The characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China. *Atmos Environ* 2001;35:4959-70.
46. Chow JC, Watson JG, Louie PKK, Chen L-WA, Sin D. Comparison of $PM_{2.5}$ carbon measurement methods in Hong Kong, China. *Environ Pollut* 2005;137:334-44.
47. Hitzenberger R, Berner A, Giebl H, Drobesh K, Kasper-Giebl A, Loefflund M, Urban H, Puxbaum H. Black carbon (BC) in alpine aerosols and cloud water - concentrations and scavenging efficiencies. *Atmos Environ* 2001;35:5135-41.
48. Ramanathan V. Role of Black Carbon in Global and Regional Climate Changes [pristup 08. kolovoza 2007.]. Dostupno na <http://www-ramanathan.ucsd.edu/testimonials/BlackCarbonHearing-testimony.pdf>
49. Brink H, Maenhaut W, Hitzenberger R, Gnauk T, Spindler G, Even A, Chi X, Bauer H, Puxbaum H, Putaud JP, Tursic J, Berner A. INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. *Atmos Environ* 2004;38:6507-19.
50. Schmid H, Laskus L, Abraham HJ, Baltensperger U, Lavanchy V, Bizjak M, Burba P, Cachier H, Crow D, Chow J, Gnauk T, Even A, ten Brink HM, Giesen KP, Hitzenberger R, Hueglin C, Maenhaut W, Pio C, Carvalho A, Putaud JP, Toom-Sauntry D, Puxbaum H. Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmos Environ* 2001;35:2111-21.
51. Lonati G, Ozgen S, Giugliano M. Primary and secondary carbonaceous species in $PM_{2.5}$ samples in Milan (Italy). *Atmos Environ* 2007;41:4599-10.
52. Puxbaum H, Gomiscek B, Kalina M, Bauer H, Salam A, Stopper S, Preining O, Hauck H. A dual site study of $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atmos Environ* 2004;38:3949-58.
53. Ohta S, Hori M, Yamagata S, Murao N. Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content. *Atmos Environ* 1998;32:1021-25.
54. Chow JC, Watson JG. Zones of representation for PM_{10} measurements along the US/Mexico border. *Sci Total Environ* 2001;276:49-68.
55. Landis MS, Norris GA, Williams RW, Weinstein JP. Personal exposures to $PM_{2.5}$ mass and trace elements in Baltimore, MD, USA. *Atmos Environ* 2001;35:6511-24.

56. Vadić V. Air quality in Croatia monitoring and categorization at regional scale. U: Šega K, urednik. Proceedings of The 14th International Conference "Air quality-assessment and policy at local, regional and global scales"; 6.-10. listopada 2003. Dubrovnik. Zagreb: Croatian Air Pollution Prevention Association; 2003. str. 783-92.

Abstract

CARBON IN PARTICULATE MATTER IN THE AIR

Carbon (Latin *carbo*) in elemental form appears as diamond, graphite, fullerene, and black amorphous carbon. Black amorphous carbon can be found in atmospheric aerosols and its main forms are elemental (EC), organic (OC), and carbonate (CC) carbon. Atmospheric carbon particles are transmitted through more than 70 sources of air pollutants. Elemental carbon is the primary pollutant, which results from incomplete combustion of fossil and biomass fuels. It also appears as soot, in sediment, soil, and ice core. Many quantitative determinations of elemental carbon are based on its chemical inertness, thermal stability, and visual features. Organic carbon includes organic compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), polychlorinated biphenyls (PCB), polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and furans, polybrominated diphenylethers, and other organic pollutants are the products of combustion and formation of secondary organic aerosols.

The aim of this paper was to describe different forms of carbon in the atmosphere, how they affect people, climate, and the atmosphere, and to give an overview of different methods for their determination.

KEY WORDS: *elemental carbon (EC), organic carbon (OC), OC/EC ratio, PM_{2.5}, PM₁₀, total carbon (TC)*

CORRESPONDING AUTHOR:

Ranka Godec
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada
Jedinica za higijenu okoline
Ksaverska c. 2, 10000 Zagreb
E-mail: rgodec@imi.hr