

Elementna analiza lebdećih čestica u blizini rafinerije nafte

Mačkić, Mattea

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka / Sveučilište u Rijeci**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:194:985179>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Physics - PHYRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
FAKULTET ZA FIZIKU

Mattea Mačkić Jovanović

ELEMENTNA ANALIZA LEBDEĆIH ČESTICA U BLIZINI
RAFINERIJE NAFTE

Diplomski rad

Rijeka, 2023.

SVEUČILIŠTE U RIJECI

FAKULTET ZA FIZIKU

Diplomski studij Fizika

Smjer: Fizika i znanost o okolišu

Mattea Mačkić Jovanović

ELEMENTNA ANALIZA LEBDEĆIH ČESTICA U BLIZINI
RAFINERIJE NAFTE

Diplomski rad

Mentor: dr. sc. Marija Čargonja

Rijeka, 2023.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. ATMOSFERA	2
3. LEBDEĆE ČESTICE.....	4
3.1. Podjela lebdećih čestica.....	4
3.2. Utjecaj lebdećih čestica na zdravlje ljudi	9
3.3. Utjecaj lebdećih čestica na okoliš	12
3.4. Lebdeće čestice u vanjskom zraku	13
3.5. Lebdeće čestice u zatvorenom prostoru	15
4. XRF TEHNIKA	17
4.1 XRF spektrometar	19
5. MATERIJALI I METODE	22
5.1. Ciklonski uzorkivač čestica	23
5.2. Gravimetrijsko određivanje mase lebdećih čestica	25
5.3. Eksperimentalni postav za XRF tehniku	27
6. REZULTATI I DISKUSIJA	31
7. ZAKLJUČAK.....	49
LITERATURA	50
POPIS SLIKA.....	53
POPIS TABLICA	55

SAŽETAK

Lebdeće čestice su krute ili tekuće čestice suspendirane u zraku, a pojavljuju se u različitim veličinama, oblicima, koncentracijama te mogu imati dugotrajne posljedice na okoliš i ljudsko zdravlje. Budući da industrija igra veliku ulogu u onečišćenju zraka, u blizini rafinerije nafte prikupljali su se uzorci $PM_{2.5}$ u razdoblju od 01.12.2017. do 12.11.2019. svaki drugi dan po 24 sata. Glavni komercijalni proizvodi rafinerije nafte su benzinsko i dizel gorivo, lož ulje, ukapljeni naftni plin te goriva za mlazne motore. Gravimetrijskom metodom dobivene su ukupne masene koncentracije, a elementnom analizom pomoću XRF tehnike određene su koncentracije sljedećih elemenata: S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb. Dobivene koncentracije prikazane su vremenskim nizovima dobivenih programom *R-Studio*.

U Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN/77/20 (1465)) propisana je granična vrijednost koncentracije $PM_{2.5}$ tijekom kalendarske godine od $20 \mu g/m^3$. Prosječna vrijednost koncentracije $PM_{2.5}$ za 2018. iznosila je $12.68 \mu g/m^3$, a za 2019. iznosila je $10.27 \mu g/m^3$ to jest nisu prekoračene vrijednosti iz Uredbe. Primijećene su veće koncentracije kalija tijekom zime, koncentracije sumpora tijekom tog perioda su velikom većinom iznad granice detekcije što je i za očekivati jer je stalan sastojak nafte. Uspoređujući vrijednosti izmjerene na postaji u Rijeci preuzete sa stranice Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj u promatranom razdoblju, srednje vrijednosti koncentracija $PM_{2.5}$, kalcija i kalija niže su nego srednje vrijednosti tih elemenata u blizini rafinerije nafte.

Ključne riječi: lebdeće čestice, XRF, rafinerija nafte, MDL

1. UVOD

Razvojem gospodarstva, čovjek je odigrao značajnu ulogu u zagađenju okoliša pri čemu nije pošteđena niti jedna njegova sastavnica, a to su tlo, voda i zrak. Upravo zbog toga, pitanje zaštite okoliša predstavlja jedan od najvećih izazova današnjice. Zdrav okoliš je temelj očuvanja ljudskog zdravlja i dobre kvalitete života. S ekološkog aspekta, atmosfera je jedno od glavnih područja za odlaganje otpada jer tijekom povijesti, pa sve do danas pohranila je brojne produkte izgaranja te povećane emisije plinova vezane uz ljudske aktivnosti. S porastom emisija zagađujućih tvari u atmosferi, posebice lebdećih čestica, dolazi do nepoželjnih utjecaja na zdravlje ljudi i okoliš.

U ovom radu je naglasak na lebdećim česticama koje definiramo kao krute ili tekuće čestice suspendirane u zraku. Prema aerodinamičkom promjeru dijelimo ih na fine koje imaju aerodinamički promjer manji od $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$, eng. *Particulate Matter*) i krupne, aerodinamičkog promjera većeg od $2.5\text{ }\mu\text{m}$. Sastav lebdećih čestica sastoji se od raznih kemijskih spojeva kao što su nitrati, metali, sulfati, organski spojevi, čestice vode i soli. Lebdeće čestice predstavljaju ozbiljnu prijetnju ljudskom zdravlju jer prodiru u dišni sustav te uzrokuju iritaciju grla i nosa, razne plućne bolesti, povećani krvni tlak i ostavljaju mnogo drugih posljedica na ljudsko zdravlje.

U blizini rafinerije nafte, prikupljali su se uzorci $\text{PM}_{2.5}$ u razdoblju od 01.12.2017. do 12.11.2019. svaki drugi dan po 24 sata. Iako je bilo nekih tehničkih problema, ukupno se prikupilo u navedenom razdoblju 199 $\text{PM}_{2.5}$ uzorka. U ovom radu biti će opisana atmosfera, lebdeće čestice te njihov utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje. Provedena je elementna analiza pomoću XRF tehnike kojom su određene koncentracije elemenata: S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb, dok je ukupna masena koncentracija određena gravimetrijskom metodom.

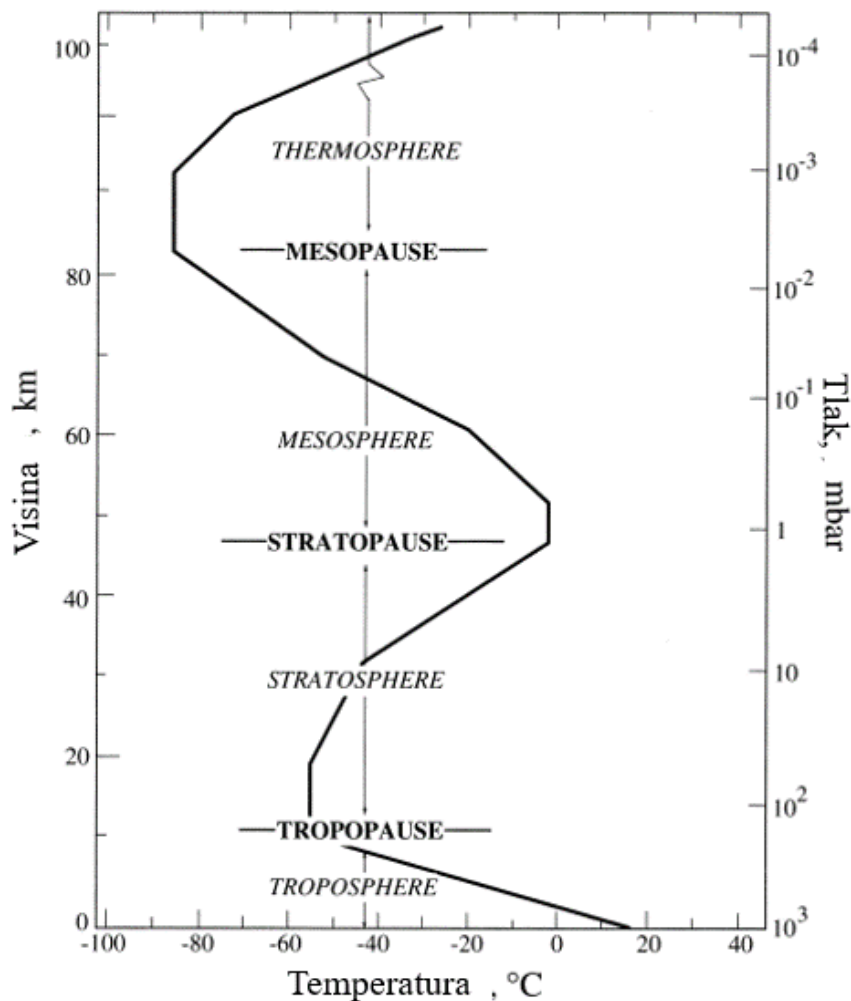
2. ATMOSFERA

Atmosfera je plinoviti omotač koji okružuje naš planet. Naziv atmosfera potječe od grčke riječi *atmosfaira* gdje *atmos* predstavlja paru, a *sfaira* kuglu. U ranim počecima Zemlja je bila toliko vruća da se na njoj površini voda nije mogla kondenzirati. Sastav rane Zemljine atmosfere se sastojao od smjese ugljikova dioksida, dušika, vodene pare te vodika u tragovima. Kasnije se većina vodene pare iz rane atmosfere kondenzirala što je uzrokovalo padanje kiše zbog čega je nastao ocean. Količina CO₂ u atmosferi je bila vjerojatno nekoliko redova veličina veća nego danas te je CO₂ pomoću kemijskih reakcija formirao sediment karbonatnih stijena poput vapnenca. Budući da je dušik kemijski inertan, netopiv u vodi i ne može se kondenzirati, većina N₂ se akumulirala tijekom vremena i na taj način postao najzastupljeniji plin u sastavu današnje atmosfere. Također, smatra se da kisik i ozon u počecima nisu postojali u znatnijim količinama te da su im koncentracije naglo porasle prije otprilike 2 milijarde godina (Seinfeld i Pandis, 2016.).

Sastav današnje atmosfere uvelike se razlikuje od sastava rane Zemljine atmosfere. Primarno se sastoji od dušika (78%), kisika (21%), argona (1%) te vodene pare koja varira od 0% do 4%. Vodena para u atmosferu pristiže evapotranspiracijom što je zajednički naziv za isparavanje s vodenih površina i vlažnog tla te i za transpiraciju biljaka. U sastavu se nalaze i elementi u tragovima koji čine manje od 1% atmosfere te igraju ključnu ulogu u radijacijskoj ravnoteži i kemijskim svojstvima atmosfere.

Prema kemijskom sastavu, atmosfera se dijeli na homosferu i heterosferu. Homosfera čini donjih 80 km atmosfere te volumni odnosi plinova kao što su O₂, N₂, Ar, He, Kr i dr. se ne mijenjaju. U heterosferi, volumni odnosi atmosferskih plinova variraju zbog fotodisocijacije izazvane ultraljubičastim i rendgenskim Sunčevim zračenjem. Upravo zbog toga, smanjuje se koncentracija O₂ s visinom jer se događa fotodisocijacija molekularnog kisika. Komponente zraka u visokim slojevima atmosfere apsorbiraju UV zrake i time se ioniziraju. Na visinama između 250-500 km, gustoća elektrona dostiže svoj maksimum, stoga se ovaj dio atmosfere naziva ionosfera.

Zemljina atmosfera je sačinjena od nekoliko slojeva koji imaju odgovarajuća toplinska, kemijska i fizikalna svojstva. Jednako tako, razlikuju se po promjeni prosječnog temperaturnog profila s visinom. Prema udaljenosti od Zemljine površine i promjene temperature u svakom sloju, definiraju se sljedeći slojevi: troposfera, stratosfera, mezosfera, termosfera te pripadajući međuslojevi: tropopauza, stratopauza i mezopauza. Upravo je ta podjela prikazana na slici 1.



Slika 1. Slojevi Zemljine atmosfere (Seinfeld i Pandis, 2016., prilagođeno).

Iako je troposfera najtanji sloj, nad ekvatorijalnim područjem od 16 do 18 km, a na polarnim od 7 do 9 km visine, u njoj se nalazi 80% mase cijele atmosfere. Najvećim dijelom se zagrijava od Zemljine površine, no temperatura joj naglo opada s visinom te je prosječna temperatura na vrhu ovog sloja približno -60°C . Upravo u ovom sloju se nalazi gotovo sva vodena para i događaju se svi procesi i pojave koji utječu na vrijeme. Tropopauza se nalazi na vrhu troposfere te je temperatura približno stalna s visinom. Temperatura u stratosferi raste s visinom zbog ozona koji je sastojak ovog sloja te apsorbira UV zračenje i zagrijava ju. Budući da je u gornjim slojevima stratosfere više UV zračenja i dovoljno ozona, zagrijavanje je jače, pa su temperature katkad visoke poput onih pri površini Zemlje. Mezosfera se još naziva i srednja atmosfera, a odlikuju je male količine ozona, kisika i dušika koji bi mogli apsorbirati Sunčevo zračenje, pa zato i temperatura opada s visinom. U termosferi temperatura raste s visinom zato jer plinovi potpuno apsorbiraju Sunčevo UV zračenje (Klaić, 2012.).

3. LEBDEĆE ČESTICE

Osim plinova i vodene pare, u atmosferi se nalaze i lebdeće čestice. Prema definiciji lebdeće čestice (eng. *particulate matter*) su krute ili tekuće čestice suspendirane u zraku. Sastoje se od smjese različitih organskih i anorganskih spojeva i većinom su nepravilnog oblika. Jedan su od najvažnijih sastojaka onečišćenog zraka, imaju važnu ulogu u globalnom zatopljenju i oštećenju stratosferskog ozona te predstavljaju prijetnju ljudskom zdravlju. Također utječu na klimu izravno tako što raspršuju te apsorbiraju zračenje i neizravno tako što služe kao jezgre za stvaranje oblaka (Jacob, 1999.).

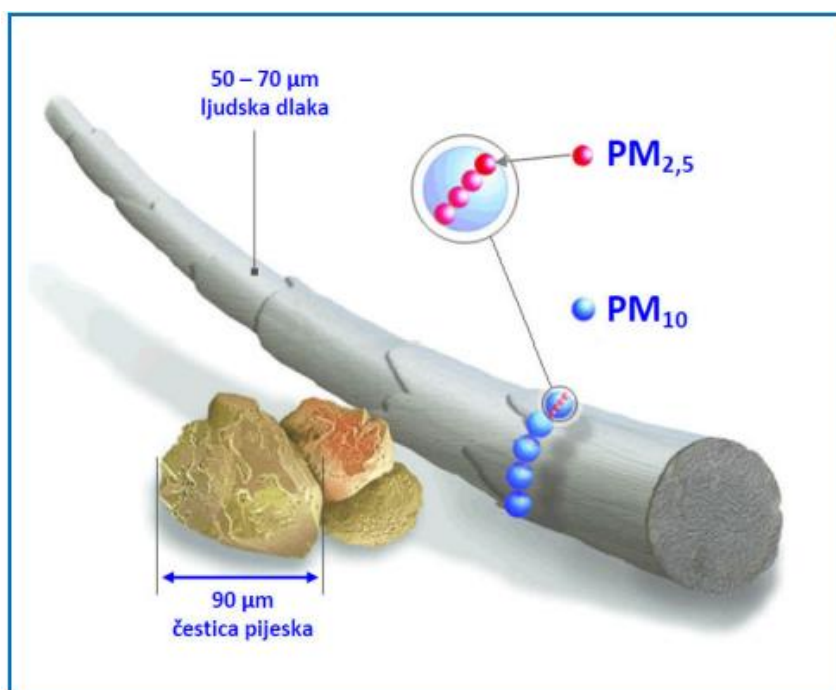
3.1. Podjela lebdećih čestica

Lebdeće čestice kategoriziramo prema porijeklu, veličini i kemijskom sastavu. Jednako tako iz oblika, ali i prema svojstvima lebdeće čestice se mogu podijeliti u više skupina (Kuzmanovski, 2018.):

1. Pojedinačna čestica je mala jedinica materije, pravilnog oblika i s gustoćom koja je približno jednaka stvarnoj gustoći materije od kojeg je sačinjena
2. Agregat je grupa pojedinačnih čestica povezanih međusobno jakim molekularnim silama, a pri kretanju se ponašaju kao pojedinačne čestice
3. Anglomerat je skupina pojedinačnih čestica koje zajedno povezuju slabe sile adhezije i kohezije
4. Fokulat je grupa čestica koje su još slabije povezane i lako se raspadaju pod utjecajem trešnje ili miješanja. Prilikom kretanja ponašaju se vrlo različito u usporedbi s pojedinačnim česticama
5. Kapljice su tekuće čestice koje poprimaju sferni oblik zbog površinske napetosti
6. Krute sferne čestice su skupina čestica koje obično poprimaju sferni oblik prilikom njihova nastanka, često uslijed isparavanja otopina
7. Vlakna su materijali prirodnog to jest biološkog ili mineralnog podrijetla ili umjetnog koji se definiraju ako je duljina (L) veća od $5\text{ }\mu\text{m}$, a omjer duljine (L) i promjera (D) veći od 3.
8. Čestice peludi koje su najčešće sfernog oblika.

Lebdeće čestice mogu biti prirodnog ili antropogenog podrijetla, a prema načinu emisije dijele se na primarne i sekundarne. Primarne čestice su emitirane izravno u atmosferu iz nekog izvora i većinom su prirodnog podrijetla. Djelovanjem vjetra, u atmosferu kao primarne lebdeće čestice dospije morska sol, prašina, pustinjska prašina i ostaci vegetacije. Sekundarne čestice nastaju neizravno, kao posljedica kemijskih reakcija prirodnih i antropogenih plinova u atmosferi. Sekundarne lebdeće čestice se najčešće formiraju iz plinova: sumporov dioksid (SO_2), dušikovi oksidi (NO_x) i hlapljivi organski spojevi (VOC, eng. *Volatile Organic Compounds*).

Veličina lebdećih čestica proteže se kroz nekoliko redova veličina od $0.001\ \mu\text{m}$ do $100\ \mu\text{m}$. Jednako tako, njihova veličina se opisuje aerodinamičkim promjerom, koji se definira kao promjer gustoće kugle $1\ \text{g}/\text{cm}^3$ čija je ravnotežna brzina u mirnom zraku jednaka brzini promatrane čestice uz istu temperaturu, tlak i relativnu vlažnost. Podjela lebdećih čestica prema veličini je na fine koje imaju aerodinamički promjer manji od $2.5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$, eng. *Particulate Matter*) i krupne, aerodinamičkog promjera većeg od $2.5\ \mu\text{m}$ (Čargonja, 2020.). Unutar finih čestica još je podjela i na ultrafine čiji je aerodinamički promjer manji od $0.1\ \mu\text{m}$. Krupne lebdeće čestice najčešće su prirodnog, dok su fine i ultrafine čestice najčešće antropogenog podrijetla.

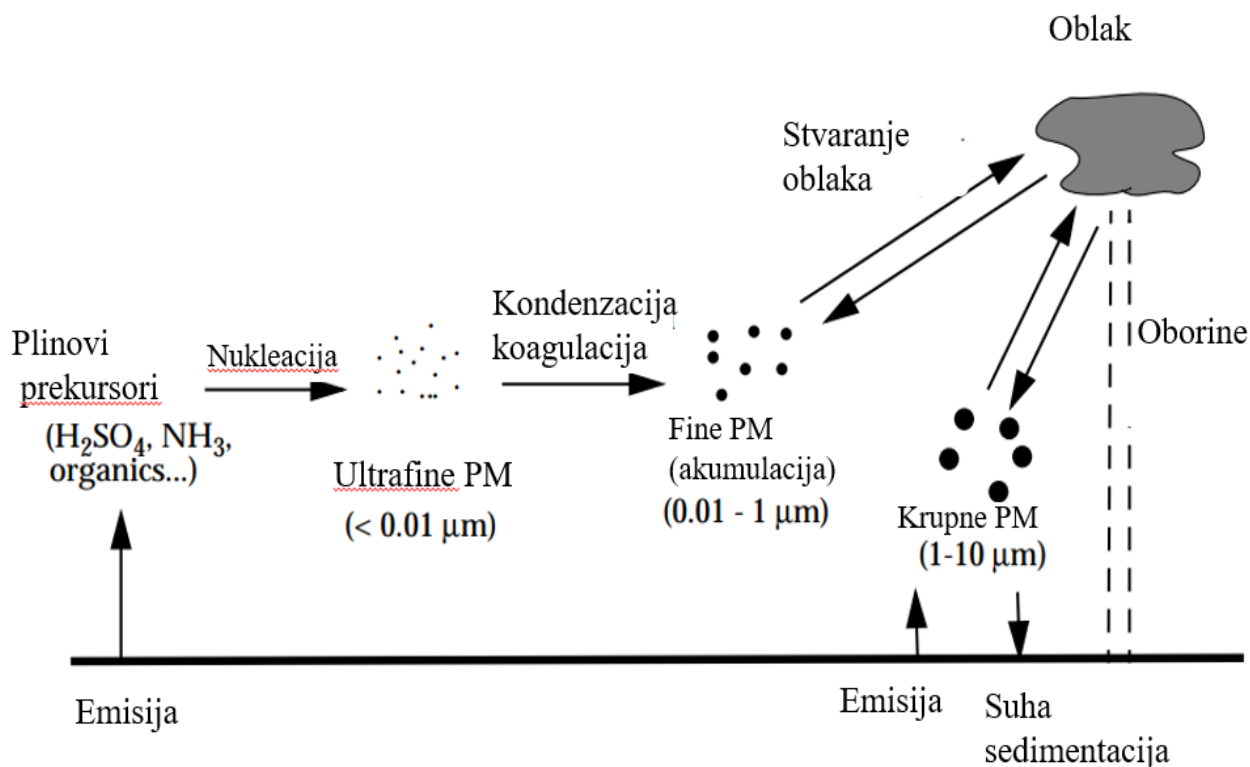


Slika 2. Usporedba veličine $\text{PM}_{2.5}$ i PM_{10} s česticom pijeska i ljudskom dlakom (Sofilić, 2015.).

Jednako tako lebdeće čestice se mogu grubo podijeliti na:

1. nukleidni mod promjera od 0.01 μm do 0.04 μm
2. akumulacijski mod promjera od 0.01 μm do 0.04 μm
3. krupni mod promjera od 5 μm do 50 μm .

U atmosferi fine čestice koje spadaju u nukleidni mod nastaju kondenzacijom vrućih plinova iz raznih procesa sagorijevanja goriva. Jednako tako, osim stvaranja novih čestica te molekule plinova su u mogućnosti vezati se na postojeće, primarne lebdeće čestice kondenzacijom ili apsorpcijom. Takve novonastale jezgre imaju kratak životni vijek, od samo nekoliko minuta do nekoliko sati, nakon čega slijedi koagulacija. Čestice akumulacijskog moda dijelom nastaju anglomeracijom sitnijih čestica, a dijelom kemijskom pretvorbom plinova i para u čestice. Iz atmosfere se zbog svoje veličine, najčešće uklanjaju oborinama, dok se krupne čestice iz atmosfere najčešće uklanjaju sedimentacijom i oborinama (Slika 3.) (Jacob, 1999.).

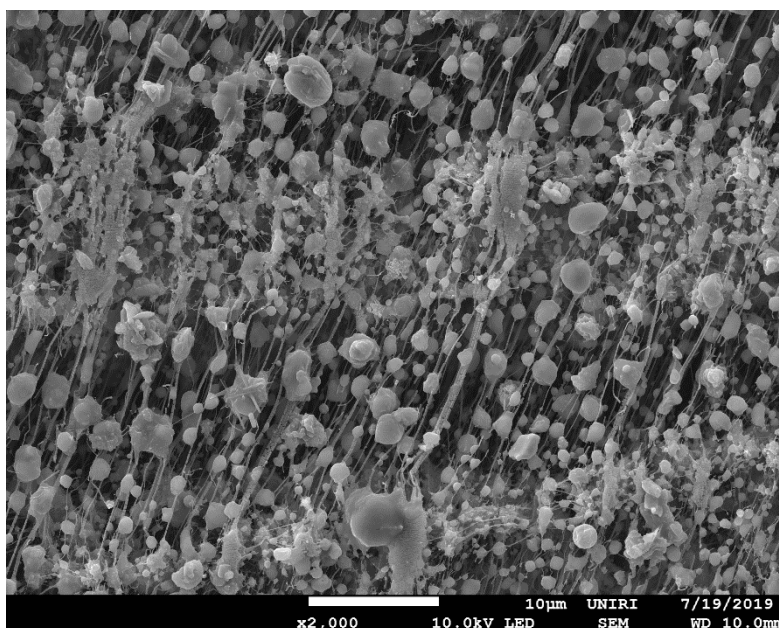


Slika 3. Nastanak, rast i uklanjanje lebdećih čestica iz atmosfere, (Jacob, 1999., prilagođeno).

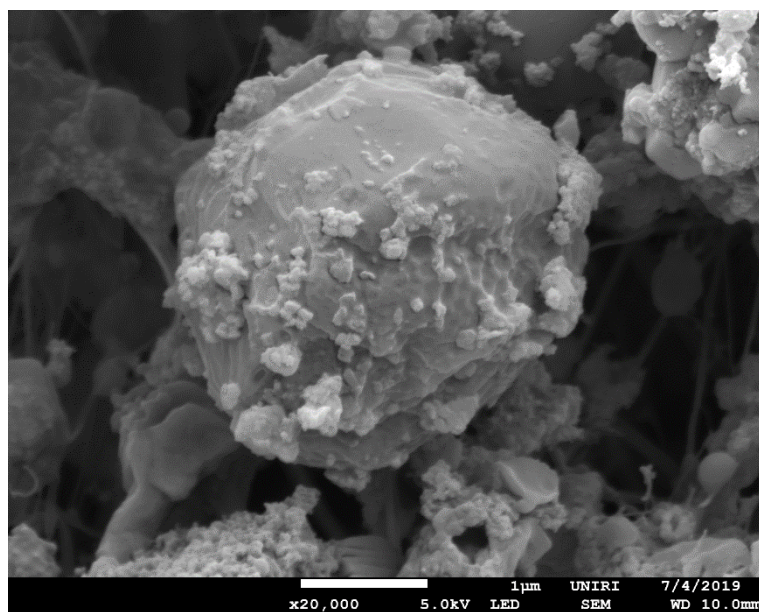
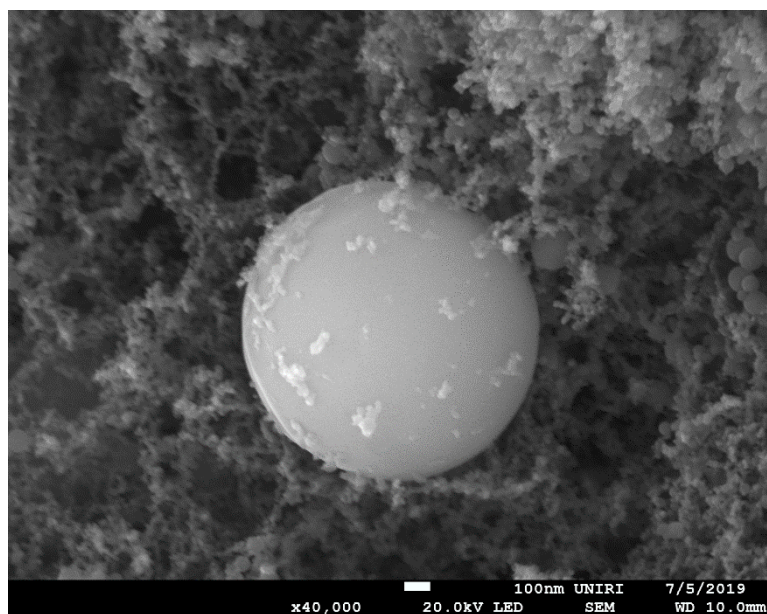
Lebdeće čestice se mogu opisati kao mikroskopski lebdeći kemijski laboratorij. Sam kemijski sastav lebdećih čestica je složen te varijabilan. U glavne komponente spadaju različite organske i anorganske tvari kao što su:

1. sulfati – posljedica oksidacije SO_2 u atmosferi
2. nitrati – rezultat oksidacije NO i NO_2
3. amonijak – reakcijom neutralizacije NH_3 sa sumpornom (H_2SO_4) i dušičnom kiselinom (HNO_3) nastaju amonijeve soli
4. kloridi – većinski izvori su mora i oceani te su česti sastojak lebdećih čestica u zimi jer se soli koriste za odleđivanje cesta
5. geološki materijal – uključuje okside silicija, kalcija, magnezija, aluminija i željeza, omjer ovisi o geologiji područja te industriji koja se nalazi na ispitivanom području
6. organski materijal – pelud, ostaci vegetacije, spore
7. organski ugljik – sav ugljik koji je vezan u spojevima koji sadrže i druge kemijske elemente
8. elementni ugljik – kemijske strukture slične grafitu, čest naziv čađa, crni ugljik ili ugljik koji apsorbira svjetlost
9. voda (Seinfeld i Pandis, 2016.).

Na slici 4 prikazane su lebdeće čestice snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom.



a)



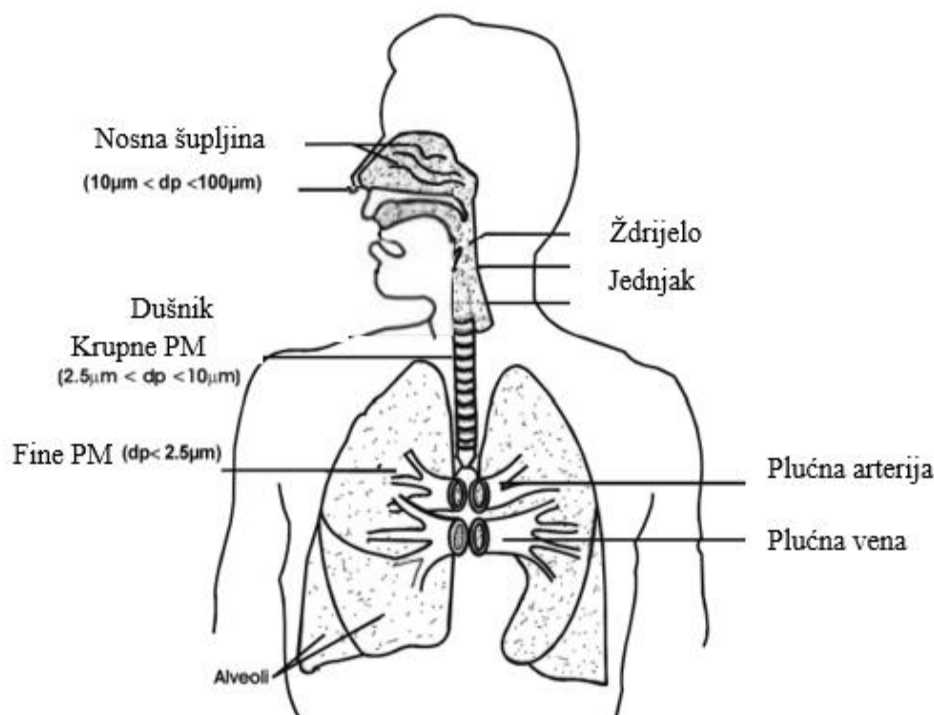
b)

Slika 4. Lebdeće čestice snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom u Laboratoriju za pretražnu elektronsku mikroskopiju na Fakultetu za fiziku Sveučilišta u Rijeci: a) na uzorku u blizini rafinerije nafte, b) na uzorcima u radionici za obradu metala.

3.2. Utjecaj lebdećih čestica na zdravlje ljudi

Razvojem industrijalizacije i gospodarstva, čovjek je razvio nove tehnologije i podigao životni standard. Međutim posljedice su između ostalog i opterećenje okoliša različitim onečišćujućim tvarima što vrlo često predstavlja opasnost za čovjekovo zdravlje. Prema Zakonu o zaštiti zraka (Zakon o Zaštiti zraka, 2023.), onečišćeni zrak je zrak čija je kvaliteta takva da može narušiti zdravlje, kvalitetu življenja i/ili štetno utjecati na bilo koju sastavnicu okoliša, dok se pod onečišćujućom tvari smatra svaka tvar prisutna u okolnom zraku koja može imati štetan učinak na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cijelosti. Zdrav okoliš je temelj za očuvanje zdravlja ljudi te dobre kvalitete života. Okoliš i čovjekovo zdravlje su usko povezani, čak i tijekom najosnovnijih životnih radnji kao što su disanje, konzumiranje hrane i pijenje vode, čovjek je pod velikim utjecajem različitih čimbenika okoliša.

Lebdeće čestice predstavljaju opasnost ljudskom zdravlju jer mogu ući u čovjekov dišni sustav. Dišni sustav sastoji se od nosne šupljine, ždrijela, grkljana, dušnika i pluća koja sadrže plućne mjehuriće ili alveole. Udisanjem zraka, lebdeće čestice ulaze u čovjekov dišni sustav te se ovisno o njihovoj veličini zaustave ili prodru dublje u dišni sustav. Krupne lebdeće čestice (2.5 μm do 10 μm) zaustavljaju se na dlačicama i sluznicama gornjih dišnih puteva, dok se fine lebdeće čestice talože na stjenkama bronhija. Čestice promjera od 0.1 μm do 1 μm dopiju sve do pluća gdje se talože i time povećavaju otpor dišnih puteva protoku zraka tijekom disanja (Jimoda, 2012.). Slika 5 prikazuje opseg prodiranja lebdećih čestica kroz respiratorni sustav čovjeka.



Slika 5. Opseg prodiranja lebdećih čestica kroz dišni sustav (Jimoda, 2012., prilagođeno).

Kako će se lebdeće čestice ponašati u dišnom sustavu ovisi o aerodinamičkim karakteristikama čestica koje su povezane s njihovom veličinom, oblikom i gustoćom. Tablica 1 prikazuje neke komponente lebdećih čestica i njihove povezane učinke na zdravlje, dok Tablica 2 prikazuje učinke teških metala na ljudsko zdravlje koji mogu biti sastojci lebdećih čestica.

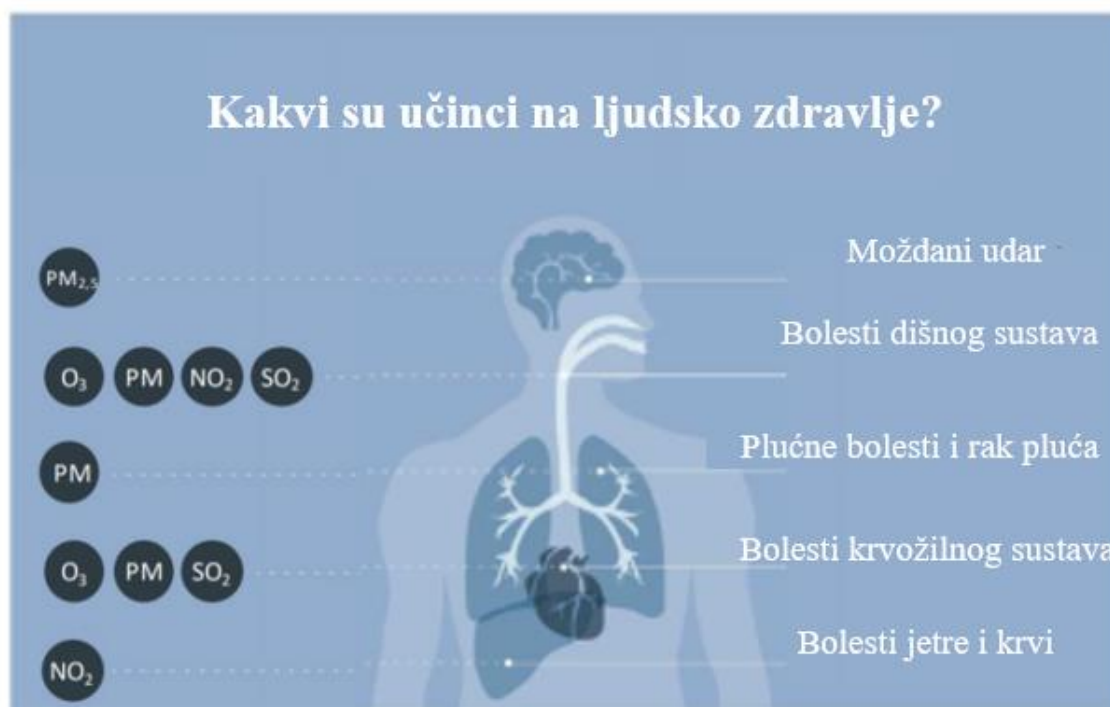
Tablica 1. Spojevi koji se nalaze u onečišćenom zraku i njihov utjecaj na ljudsko zdravlje (Jimoda, 2012.)

Spoj	Učinci na ljudsko zdravlje
CO	Smanjenje sposobnosti cirkulacijskog sustava za prijenos kisika, pogoršanje kardiovaskularnih bolesti
NO ₂	Povećana osjetljivost na respiratorne patogene
O ₃	Smanjenje plućne funkcije, kašalj, nelagoda u prsima, pojačani napadi astme
Peroksiacil nitrati	Iritacija očiju
SO ₂	Povećan rizik od kroničkih i akutnih respiratornih bolesti

Tablica 2. Utjecaj teških metala koji mogu biti sadržani u lebdećim česticama na ljudsko zdravlje (Jimoda, 2012.).

Teški metal	Izvori	Minimalna razina rizika	Toksični učinci kronične izloženosti
Olovo	Emisije industrije i vozila, boje, spaljivanje plastika	Razina olova u krvi ispod 10 mg/dL krvi	Neurološka oštećenja, anemija, oštećenje bubrega
Živa	Elektronički, plastični, farmaceutski otpad, pesticidi,	Ispod 10 mg/dL krvi, oralna referentna doza 4 mg/kg/dan	Neurotoksična, iritacija trakta gastrointestinalnog i respiratornog sustava
Kadmij	Elektronika, plastika, baterije, hrana, voda	Ispod 1 mg/dL krvi	Lokalna iritacija pluća i gastrointestinalnog trakta, oštećenje bubrega, abnormalnosti skeletnog sustava
Arsen	Herbicidi, pesticidi, elektronika, spaljivanje otpada koji sadrže arsen, kontaminirana voda	Oralna izloženost od 0.0003 mg/kg/dan	Upala jetre, oštećenje perifernih živaca, rak jetre, kože i pluća, anemija, rinitis, kardiovaskularne bolesti

Slika 6 prikazuje posljedice utjecaja onečišćujućih tvari na ljudsko zdravlje.



Slika 6. Utjecaji onečišćujućih tvari u zraku na ljudsko zdravlje (European Court of Auditors, 2018., prilagođeno).

Prema Europskoj agenciji za okoliš, u državama koje su članice Europske unije u razdoblju od 2005. do 2020. preuranjene smrti koje se mogu pripisati izloženosti PM_{2.5} smanjile su se za 45%. Međutim, izvan EU, Sjeverna Makedonija, Skopska regija i Podunavska oblast u Srbiji, imale su najviše preuranjenih smrti u 2020, 265 odnosno 263 na 100 000 stanovnika (European Environment Agency, 2022.).

3.3. Utjecaj lebdećih čestica na okoliš

Lebdeće čestice na okoliš imaju izravan i neizravan utjecaj. Vidljivost je definirana kao maksimalna udaljenost na kojoj je moguće vidjeti tamni objekt golim okom na svijetloj pozadini tijekom dana te izvor poznate svjetlosne jakosti tijekom noći (Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, 2021.). Lebdeće čestice doprinose smanjenju vidljivosti jer mogu apsorbirati i raspršiti svjetlost, a to je posebice izraženo u urbanim sredinama. Koliko doprinose smanjenju vidljivosti je i činjenica da je u mnogim dijelovima Sjedinjenih Američkih Država vidljivost smanjena za 70% (Jimoda, 2012.). Primijećeno je hlađenje Zemljine površine nakon velikih vulkanskih erupcija, poput one na planini Pinatubo 1991. godine gdje su velike količine lebdećih čestica

ispuštene u stratosferu. Erupcija Pinatubo pratila je primjetno smanjenje površinskih temperatura sljedeće dvije godine zbog dugog zadržavanja aerosola u stratosferi (Jacob,1999.).

Također, jedan od neizravnih utjecaja na vegetaciju je taloženje na tlo i površinske vode jer može uzrokovati promjenu sadržaja hranjivih tvari u tlu u blizini biljke te mijenja sastav tla. Posebice su bitni nitrati i sulfati koji doprinose zakiseljavanju tla. Ukoliko se čestice talože na površini listova biljaka to se može loše odraziti na fotosintezu jer se smanjuje količina svjetlosti (Kumar Prajapati, 2012.).

3.4. Lebdeće čestice u vanjskom zraku

Budući da je onečišćeni zrak ozbiljna prijetnja ljudskom zdravlju, Europska Unija, pa tako i Hrvatska morala je donijeti zakonske regulative za kontrolu kvalitete zraka. U Republici Hrvatskoj na snazi je Zakon o zaštiti zraka čije su odredbe u skladu s aktima Europske Unije (NN 127/19, 57/22). Prema članku 1, ovim se Zakonom određuje nadležnost i odgovornost za zaštitu zraka, planski dokumenti, praćenje i procjenjivanje kvalitete zraka, mjere za sprečavanje i smanjivanje onečišćavanja zraka, izvještavanje o kvaliteti zraka i razmjeni podataka, djelatnost praćenja kvalitete zraka i emisija u zrak, informacijski sustav zaštite zraka, financiranje zaštite zraka, upravni i inspeksijski naziv. Jednako tako na snazi je i Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku kojom su propisane granične vrijednosti (GV) i ciljne vrijednosti (CV) za PM_{2.5}, PM₁₀ i Ni, As, Cd, Pb i benzo(a)piren u PM₁₀ što prikazuje Tablica 3.

Tablica 3. Granične (GV) i ciljne vrijednosti (CV) za pojedine lebdeće čestice u vanjskom zraku propisane Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN/77/20 (1465)).

Onečišćujuća tvar	Ograničenje	Vrijeme usrednjavanja	c/ $\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM _{2.5}	GV	kalendarska godina	20
PM ₁₀	GV	kalendarska godina	40
PM ₁₀	GV	24 h	50
Ni u PM ₁₀	CV	kalendarska godina	0.02
As u PM ₁₀	CV	kalendarska godina	0.006
Cd u PM ₁₀	CV	kalendarska godina	0.005

Pb u PM ₁₀	GV	kalendarska godina	0.5
Benzo(a)piren u PM ₁₀	CV	kalendarska godina	0.001

Člankom 6 ove Uredbe, propisano je praćenje kvalitete zraka na stalnim mjernim mjestima u provedbi pravnih osoba – ispitnih laboratorija i /ili referentnih laboratorija koji su od tijela državne uprave nadležnog za zaštitu zraka ishodili dozvolu za obavljanje djelatnosti praćenja kvalitete zraka sukladno zakonu kojim se uređuje zaštita zraka. Podaci o kvaliteti zraka javno su dostupni na portalu „Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj“ u nadležnosti Ministarstva gospodarstva i održivog razvoja (Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj). Tablica 4 prikazuje razinu indeksa kvalitete zraka kojim se opisuje kvaliteta zraka na pojedinoj postaji koja se zasniva na koncentracijama sljedećih onečišćujućih tvari: PM_{2.5}, PM₁₀, NO₂, O₃ i SO₂. Prema najvišoj izmjerenoj koncentraciji zadanih tvari, određuje se razina indeksa zraka.

Tablica 4. Određivanje indeksa kvalitete zraka na osnovi koncentracija onečišćujućih tvari danih u µg/m³ (Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj).

Onečišćujuća tvar	Indeks kvalitete zraka (na temelju koncentracija u µg/m ³)					
	Dobro	Prihvatljivo	Umjereno	Loše	Vrlo loše	Izuzetno loše
PM _{2.5}	0-10	10-20	20-25	25-50	50-75	75-800
PM ₁₀	0-20	20-40	40-50	50-100	100-150	150-200
NO ₂	0-40	40-90	90-120	120-230	230-340	340-10000
O ₃	0-50	50-100	100-130	130-240	240-380	380-800
SO ₂	0-100	100-200	200-350	350-500	500-750	750-1250

3.5. Lebdeće čestice u zatvorenom prostoru

Većinu svog života ljudi borave u zatvorenim prostorima kao što su kućanstva i radna mjesta, pa utjecaj lebdećih čestica u takvim prostorima na zdravlje nije zanemarivo. Svjetska zdravstvena organizacija navodi da svake godine otprilike 3.2 milijuna ljudi gubi život zbog korištenja neadekvatnih goriva za kuhanje i grijanje, što uzrokuje onečišćenje zraka. Izloženost onečišćenju zraka u kućanstvima može voditi do moždanog udara, bolesti srca, kronične opstruktivne plućne bolesti i raka pluća. Jednako tako, oko 450 000 smrtnih slučajeva povezuje se s izlaganjem onečišćenom zraku u zatvorenim prostorima uslijed profesionalnih aktivnosti (WHO, 2022.).

Provedena su brojna istraživanja lebdećih čestica u zatvorenim prostorima. Naprimjer, provedeno je istraživanje kvalitete zraka u 69 škola u Münchenu i četvrtima izvan grada. Prikupljeni su podaci o temperaturi, relativnoj vlažnosti, CO₂, PM₁₀ i PM_{2.5} po ljeti i zimi. Rezultati su pokazali da je visoka razina onečišćenja zraka (Fromme *et al.*, 2007.). Također, istraživanja su pokazala da kvaliteta zraka zatvorenih prostora uvelike ovisi o kvaliteti vanjskog zraka. Naprimjer izmjerene su koncentracije čestica u zraku u sobi za sastanke kada je vani vedrovito i kada je magla. Rezultati pokazuju da su veće koncentracije PM₁, PM_{2.5} i PM₁₀ u zraku tijekom maglovitih dana (Li *et al.*, 2017.).

U Hrvatskoj je na snazi Pravilnik o zaštiti radnika od izloženosti opasnim kemikalijama na radu, graničnim vrijednostima izloženosti i biološkim graničnim vrijednostima u kojem se za određene opasne tvari propisuju kratkotrajne granične vrijednosti izloženosti kao i biološke granične vrijednosti. Pravilnikom nisu definirane respirabilne čestice, ali se može pretpostaviti da one odgovaraju finim lebdećim česticama, PM_{2.5}. U Pravilniku spominju se GVI i KGVI u ukupnoj (U) i respirabilnoj (R) prašini. Granična vrijednost izloženosti (GVI) je prosječna koncentracija tvari u zraku na mjestu rada, u zoni disanja radnika u odnosu na referentno razdoblje od osam sati, a iznad koje radnik ne bi smio biti izložen tijekom rada u punoj smjeni, a određuje se pri temperaturi zraka od 20°C i tlaku zraka od 101325 Pa. Jedinice GVI za tvari u plinovitoj fazi su cm³/m³ ili ml/m³ (ppm), u krutoj fazi mg/m³, a koncentracije vlakana se mjere kao broj vlakana/cm³. Kratkotrajna granična vrijednost izloženosti (KGVI) je maksimalna koncentracija tvari kojoj radnik smije biti izložen najviše 15 minuta i to najviše četiri puta tijekom svoje smjene, a između dviju izloženosti mora proći najmanje 60 minuta. Jedinice za KGVI su iste kao i za GVI. U tablici 5 nalaze se GVI i KGVI za elemente koji su relevantni za ovaj rad.

Tablica 5. Granične vrijednosti izloženosti (GVI) i kratkotrajne granične vrijednosti izloženosti (KGVI) opasnim tvarima u ukupnoj (U) i respirabilnoj (R) prašini propisane Pravilnikom zaštiti radnika od izloženosti opasnim kemikalijama na radu, graničnim vrijednostima izloženosti i biološkim graničnim vrijednostima (NN 91/2018, 2023.).

Tvar	GVI(U)/ mg/m ³	GVI(R)/ mg/m ³	KGVI(U)/ mg/m ³
TiO ₂	10	4	
Cr	2		
Mn	0.5		
Fe(CO) ₅	0.08		
FeO ₃	10	4	
Ni	0.5		
Cu	1		2
ZnO	5		10
Pb	0.15		

Iz analize Tablice 5 može se primijetiti da Pravilnik propisuje granične vrijednosti za većinu tvari samo u kontekstu ukupne prašine, dok se izloženost radnika finim lebdećim česticama zanemaruje. Usporedbom Tablica 4 i 5 vidljivo je da granične vrijednosti za pojedine tvari u unutarnjem radnom okruženju mogu biti jednake koncentracijama PM_{2,5} i PM₁₀ koje ukazuju na izrazito lošu kvalitetu vanjskog zraka. Zbog sve većeg istraživanja utjecaja lebdećih čestica na ljudsko zdravlje, zakonsku regulativu bi trebalo revidirati u što veću zaštitu ljudskog zdravlja.

4. XRF TEHNIKA

Fluorescencija rendgenskog zračenja (XRF, eng. *X-Ray Fluorescence*) je spektroskopska analitička metoda kojom se određuje elementni sastav uzorka koji može biti u krutom, tekućem stanju ili u obliku praha. Ova vrsta tehnike je svoju primjenu pronasla u znanstvenim, farmaceutskim, medicinskim i industrijskim istraživanjima.

XRF tehnika se bazira na detekciji sekundarnog rendgenskog zračenja koje je nastalo zbog izlaganja uzorka primarnom rendgenskom zračenju. U atomu se nalaze elektroni koji su smješteni u ljuske i orbitale koje se međusobno razlikuju po energiji. Kao posljedica prelaska elektrona iz ljuske veće u ljusku manje energije, emitira se elektromagnetsko zračenje u rendgenskom području elektromagnetskog spektra. Budući da je energija emitiranog zračenja specifična za svaki prijelaz u pojedinom elementu, može se identificirati o kojem je atomu riječ upravo mjerenjem energije tog zračenja. Kako bi elektron prešao na nižu razinu, mora postojati slobodno mjesto koje se u većini slučajeva dobiva ionizacijom atoma koja se u XRF metodi postiže upadnim rendgenskim zračenjem. Nakon ionizacije, mogući su sljedeći događaji: radijativna relaksacija, Augerov efekt, neelastično (Comptonovo raspršenje) te elastično raspršenje (Rayleighevo raspršenje). Kod radijativne relaksacije, energija pobude mora biti barem onolika kolika je energija elektrona koji je izbačen te na njegovo mjesto dolazi drugi elektron s nekog višeg stanja pri čemu se emitira foton. Tijekom Augerovog efekta koji je neradijativni proces dolazi do izbacivanja elektrona iz primjerice K ljuske, onda drugi elektron dolazi na prazno mjesto emitirajući foton koji izbacuje drugi elektron iz nekog višeg stanja npr. iz L ljuske. Tim postupkom nastaju dva slobodna elektrona, a nakon ovog procesa, nastale šupljine mogu se popuniti elektronima iz viših stanja emitirajući zračenje. Rayleighevo raspršenje se odvija ukoliko se pobudno zračenje elastično odbije od atoma te tada detektirano zračenje ima jednaku energiju kao i upadno. U suprotnom, ukoliko se pobudno zračenje neelastično rasprši na atomu, riječ je o Comptonovom raspršenju gdje detektirano zračenje ima nešto manju energiju od upadnog (Čargonja, 2020.). Rayleighevo raspršenje je uobičajeno za elektrone s velikim energijama vezanja koji se nalaze na unutrašnjim ljuskama, a vjerojatnije je za primarno zračenje manjih energija i uzorke s većim atomskim brojem. Comptonovo raspršenje uobičajeno je za slabo vezane, gotovo slobodne elektrone u vanjskim ljuskama i vjerojatnije je za uzorke manjeg atomskog broja (Brouwer, 2010.).

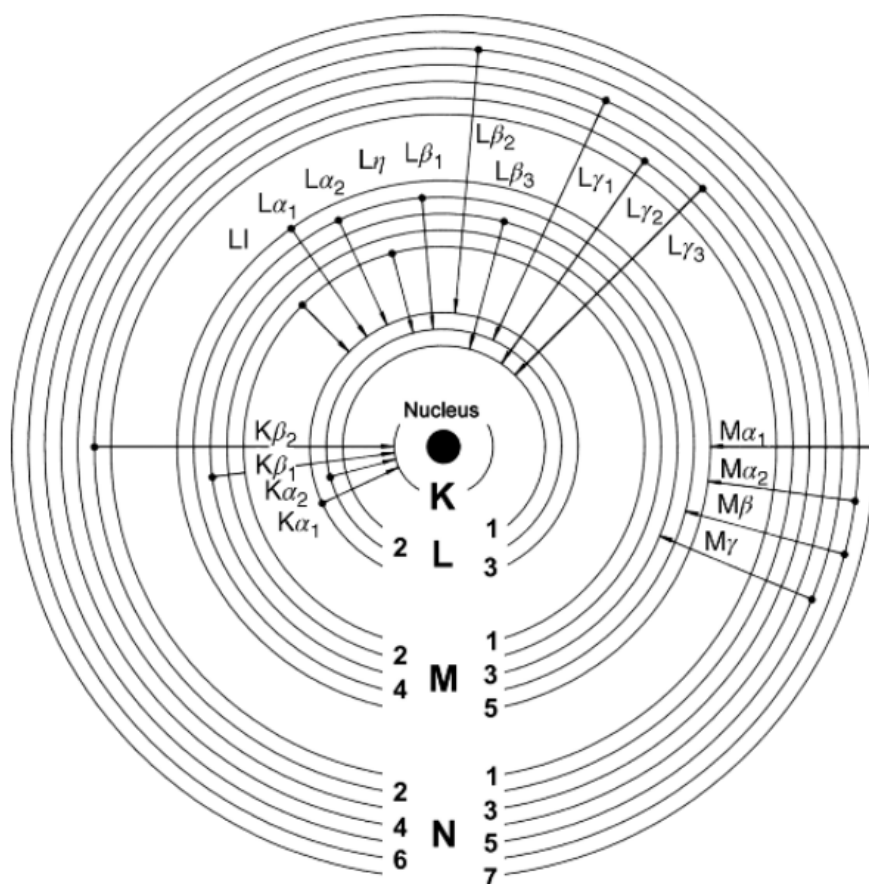
Budući da Augerovim efektom i raspršenjem se ne emitira zračenje, mogu se stvoriti neželjeni artefakti u spektru.

Moseleyev zakon opisuje ovisnost energije prijelaza koja je jednaka razlici energija početnog i konačnog stanja elektrona o atomskom broju Z :

$$E = hcR(Z - b)^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1)$$

gdje h predstavlja Planckovu konstantu, c brzinu svjetlosti u vakuumu, R Rydbergovu konstantu, b konstantu koja ovisi o vrsti prijelaza te m i n su glavni kvantni broj niže, odnosno više razine elektrona.

Uobičajeno je koristiti Siegbahnovo nazivlje ili IUPAC (Međunarodna unija za čistu i primjenjenu kemiju) notaciju za elektronske prijelaze u atomu. Kod Siegbahnovе notacije, linije se označavaju prema ljusci (K,L,M,...) u kojoj je nastala šupljina i uz nju stoji grčko slovo (α , β , γ ,...) koji predočava intenzitet linije. U IUPAC nazivlju na primjer K-L3 predstavlja prijelaz iz L3 ljuske na K ljusku (Jenkins *et al.*,1991.). Općenito vrijedi da su K linije intenzivnije od L linija, koje su intenzivnije od M linija i tako redom. Na slici 7 prikazani su neki elektronski prijelazi prema Siegbahnovom nazivlju.

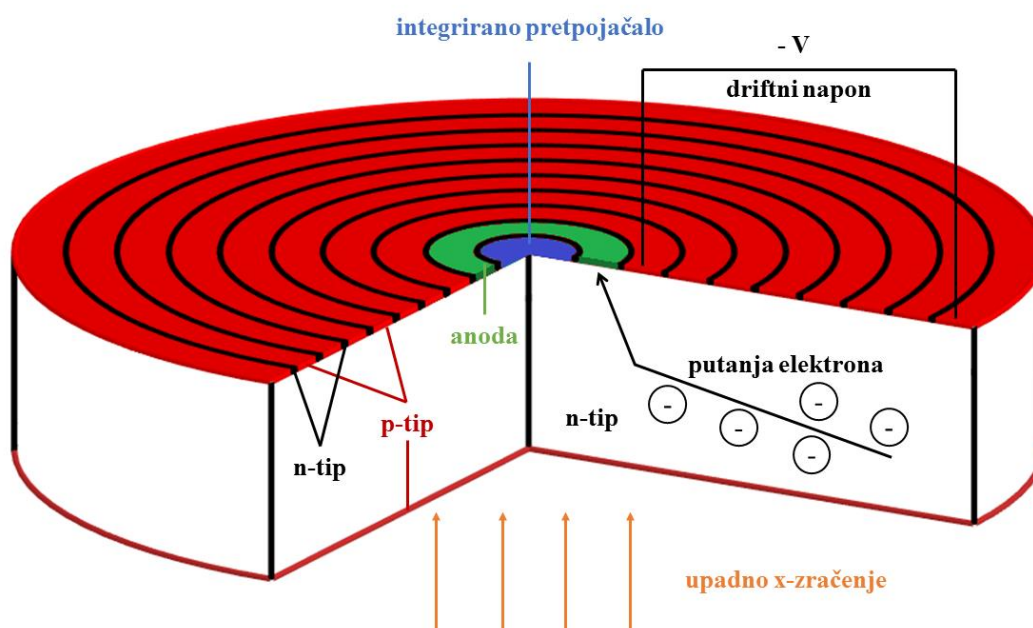


Slika 7. Prikaz nekih elektronskih prijelaza prema Siegbahnovom nazivlju (Barahona, 2015.).

4.1 XRF spektrometar

Sustav za spektroskopiju rendgenskog zračenja sastoji se od izvora pobude, kolimatora, nosača za uzorak, uzorka, detektora zračenja i sustava za digitalnu obradu podataka. Rendgenska cijev ima ulogu izvora pobude u kojoj žarenjem katode izlaze elektroni koji potom kroz vakuum ubrzavaju do anode od bakra, rodija ili nekog drugog materijala. Emitira se karakteristično zračenje materijala anode pri sudarima elektrona s atomima anode. Također se emitira i zakočno zračenje ili tzv. *Bremsstrahlung* koje nastaje kada elektron prolazi blizu jezgre, skreće svoju putanju i emitira zračenje jer se giba akcelerirano.

Za detekciju rendgenskog zračenja koristi se silicijev driftni detektor (SDD, eng. *Silicon Drift Detector*) čiji je glavni dio kristal silicija n-tipa u koji ulazi upadno zračenje te se sva energija iskorištava za nastanak parova elektron-šupljina (Slika 8). Kružne elektrode p-tipa koje se nalaze na stražnjem dijelu kristala stvaraju driftni napon koji usmjerava nastale elektrone prema anodi koja je smještena u središtu (Čargonja, 2020.).



Slika 8. Shematski prikaz silicijevog driftnog detektora s integriranim pojačalom (Čargonja, 2020.).

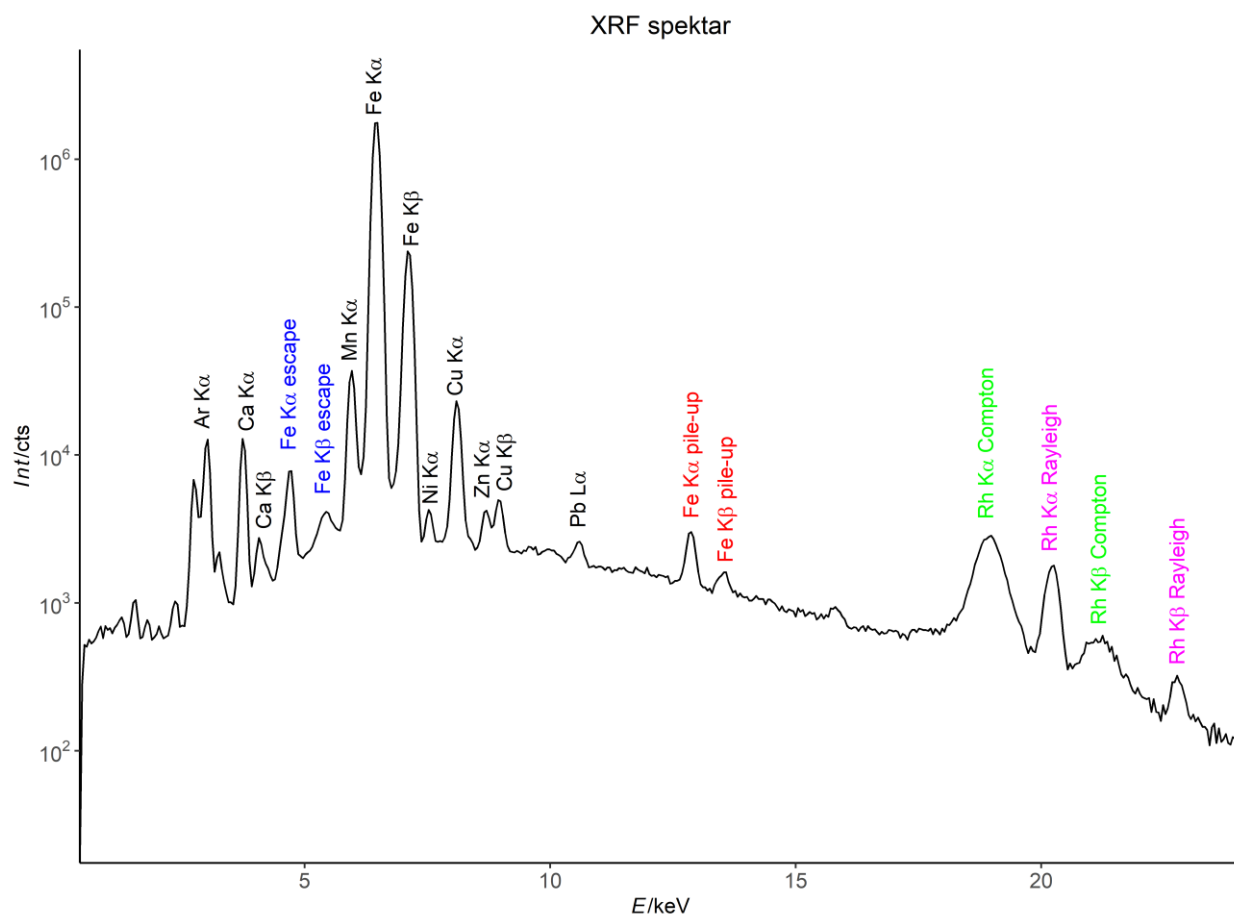
Efikasnost i rezolucija su veoma bitne osobine detektora. Efikasnost se definira kao omjer broja fotona opaženih detektorom i broja fotona emitiranih iz uzorka pri određenoj energiji. Pri malim energijama, zbog apsorpcije zračenja u zraku i berilijevog prozora koji je smješten na ulazu u detektor efikasnost detektora se smanjuje. Veća rezolucija detektora podrazumijeva veću sposobnost razlikovanja energijskih razina.

U detektoru je smješten kolimator čija je uloga osigurati ulaz fotona u detektor pod kutom od 90° ili ograničiti površinu kroz koju fotoni ulaze u detektor. To je veoma bitno zato jer ukoliko foton u detektor uđe pod kutom koji se značajno razlikuje od pravog kuta, zbog vrlo kratkog puta kroz kristal velika je vjerojatnost da foton neće interagirati s kristalom.

Pomoću detektora rendgenskog zračenja se prikuplja signal iz uzorka, potom se šalje u pretpojačalo, pa u višekanalni analizator koji onda prema ulaznoj energiji zračenja signal sortira u 1024 kanala. Budući da se broje fotoni koji su prikupljeni u svakom pojedinom kanalu, spektar je graf broja događaja pridruženih svakom pojedinom kanalu.

XRF spektar čine pozadina, linije karakterističnog zračenja, *escape* signali, *pile-up* signali, signal Rayleighovog i signal Comptonovog raspršenja. Pozadina je posljedica zakočnog zračenja te se često koriste numerički filtri za uklanjanje pozadine iz spektra. *Escape* efekt javlja se zato jer zbog ionizacije silicija nastaju $K\alpha$ linije silicija u detektoru. Međutim, ako jedan dio fotona iz $K\alpha$ linija Si izađe iz detektora prije nego što stvori parove elektron-šupljina, detektor registrira energiju upadnog zračenja umanjenu za 1.7 keV što je energija $K\alpha$ linije Si. Ukoliko u detektor u vrlo kratkom vremenu uđu dva fotona, no detektor to prepozna kao da je jedan foton energije jednake zbroju energija svakog fotona, taj efekt naziva se *pile-up* efekt.

Slika 9 prikazuje primjer XRF spektra koji je snimljen u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku u Rijeci (Čargonja, 2020.). Crnom bojom su označene karakteristične linije sljedećih elemenata: Ar, Ca, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn i Pb. Anoda je od rodija, pa linije atoma anode su prepoznate kao linije Rayleighovog raspršenja što je označeno ružičastom bojom, a linije Comptonovog raspršenja zelenom bojom. Plavom bojom označene su *escape* linije željeza, dok crvenom njegove *pile-up* linije. Y os predstavlja intenzitet zračenja u pojedinom kanalu izražen brojem događaja.



Slika 9. Primjer XRF spektra koji je snimljen na uzorku iz jedne radione za obradu metala (Čargonja, 2020.).

5. MATERIJALI I METODE

Fine lebdeće čestice, PM_{2.5} uzorkovane su u blizini rafinerije nafte u razdoblju od 01.12.2017. do 12.11.2019. svaki drugi dan po 24 sata. Rafinerija nafte smještena je u Primorsko-goranskoj županiji u istočnom dijelu općine Kostrena i manjim dijelom na prostoru Grada Bakra, a po djelatnosti spada u proizvodnju tekućih ugljikovodičnih goriva. Nazivni kapacitet postrojenja rafinerije je 4 500 000 t sirove nafte/godinu, a godišnje prerađuju nešto više od 2 mil t sirove nafte. Benzinsko i dizel gorivo te loživo ulje su glavni komercijalni proizvodi rafinerije. Također se i proizvodi frakcija C3 i C4 ugljikovodika što predstavlja ukapljeni naftni plin (UNP) te goriva za mlazne motore od petrolejske frakcije sa sadržajem sumpora do 0.3% (INA – INDUSTRIJA NAFTE d.d. Zagreb, 2013.).

Proizvodni proces tehnološki je podijeljen na sljedeće Grupe postrojenja:

1. Grupa postrojenja 1: Postrojenje Topping III (atmosferska destilacija)
2. Grupa postrojenja 2: Platforming I i II, Bender, Spliter platformata, Unifining I i II, Izomerizacija, Merox IV i V, Sustav blow-down i velika baklja
3. Grupa postrojenja 3: FCC (Fluid katalitički kreking), Vacuum destilacija, Obrada plina aminom, Postrojenje koncentracije plina, Merox benzina (Merox VII), Merox ukapljenog naftnog plina (UNP) (Merox VI), Postrojenje za proizvodnju sumpora (Claus 1), Striper otpadnih voda, CO bojler, Sustav blow-down i velika baklja
4. Grupa postrojenja 4: HDS/BHK (Hidrodosulfurizacija/blagi hidrokreking), Obrada plina aminom, Visbreaking;
5. Grupa postrojenja 5: Hidrokreking i hidrodosulfurizacija, Proizvodnja vodika, Izdvajanje sumpora (Claus 2)
6. Grupa postrojenja : Komorno koksiranje (koking). (INA – INDUSTRIJA NAFTE d.d. Zagreb, 2013.).

U nastavku su navedene osnovne sirovine i svi produkti koji spadaju u opasne tvari: sirova nafta, benzini, ukapljeni naftni plin, plinska ulja, butan, loživo ulje, sulfatna kiselina, tetra-etil olovo, trikarbonilmetilciklopentadienil mangan, metil tercijalni – butil eter, NaOH, metil tert-butil eter (MTBE), metilciklopentadienil mangan trikarbonil (MMT), vodik, spremnik tekućeg kisika, spremnik tekućeg dušika, spremnik kloridne kiseline, kao i svi spremnici tekućih produkata odnosno sirove nafte i kemikalija i UNP-a. Glavne emisije u zrak iz rafinerije proizlaze zbog izgaranja loživog plina i loživog ulja u pećima energetske i procesne postrojenja i izgaranja na bakljama. To obuhvaća 4 ispusta iz energetske procese, 23 ispusta iz proizvodnih procesa

izgaranja bez izravnog kontakta produkata izgaranja sa sirovinom te 5 ispusta iz proizvodnih procesa bez izgaranja goriva (INA – INDUSTRIJA NAFTE d.d. Zagreb, 2013.).



Slika 10. Lokacija mjerne postaje (Čargonja *et al.*, 2019.).

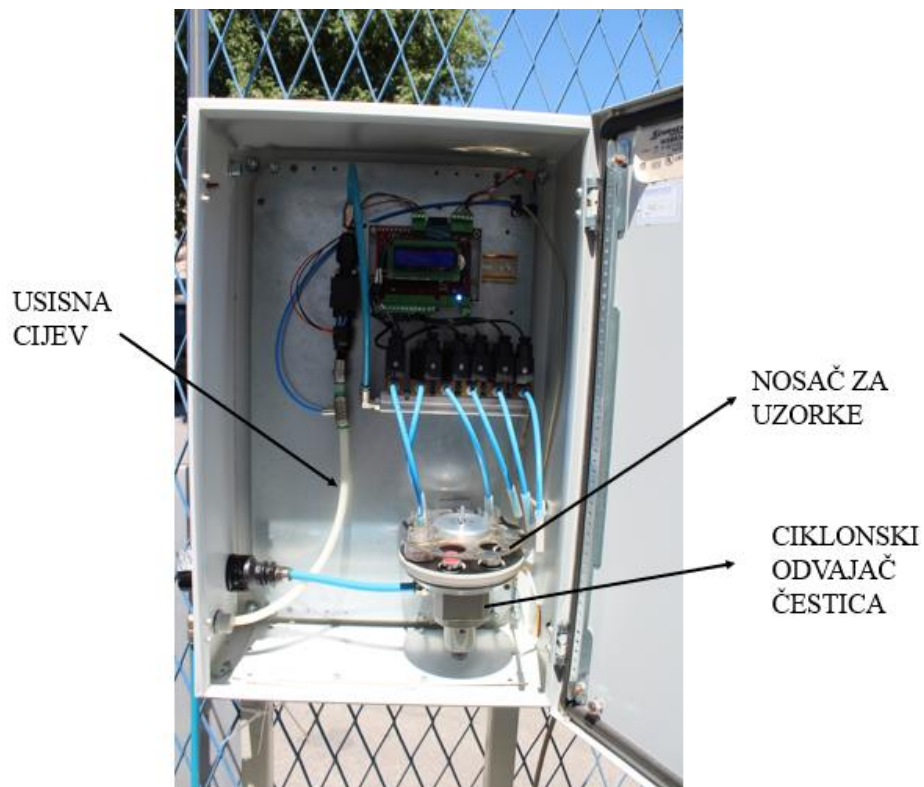
Iako je bilo nekih tehničkih problema, ukupno se prikupilo u navedenom razdoblju 199 PM_{2.5} uzorka. Elementna analiza provedena je pomoću XRF tehnike, a ukupna masena koncentracija određena je gravimetrijskom metodom.

5.1. Ciklonski uzorkivač čestica

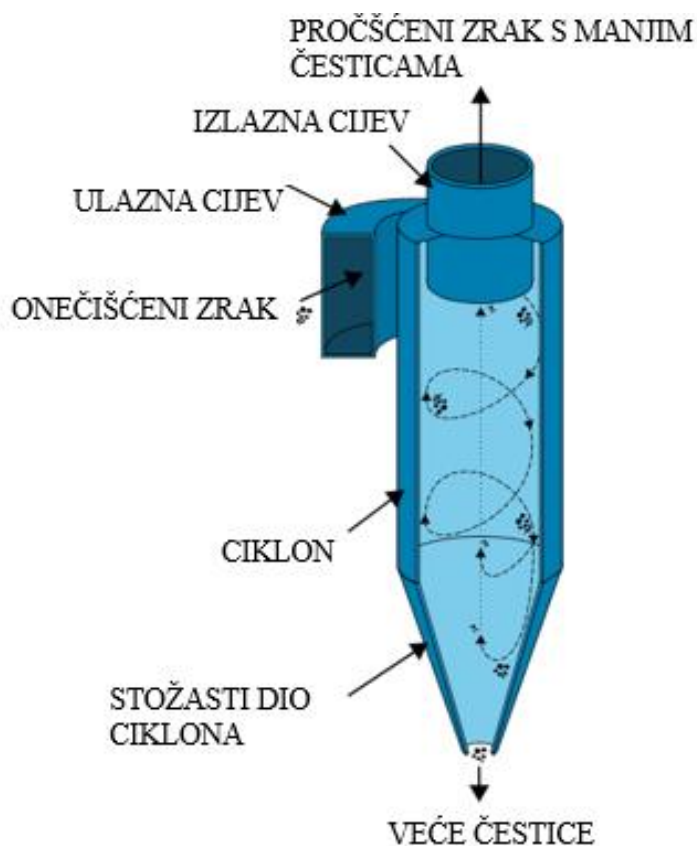
Uzorci PM_{2.5} prikupljani su na politetrafluoretilenskim (PTFE, poznatiji tržišni naziv teflon) filtrima promjera 25 mm i širina pora 3 μm tvrtke PALL Corporation. Plastični prsten obavija teflonski dio filtra, pa površina filtra koja je dostupna česticama za taloženje iznosi 2.3 cm² i još se naziva površina depozita. Ove filtre odlikuje vrlo visoka čistoća što ih čini pogodnim za elementnu analizu, te hidrofobnost što je veoma bitno jer se minimizira utjecaj atmosferske vodene pare na mjerenje mase.

Uzorci PM_{2.5} prikupljani su pomoću uzorkivača s ciklonskim odvajanjem čestica Laboratorija za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci koji je konstruiran prema ANSTO ASP uzorkivaču razvijen u australskom institutu *Australian Nuclear Science and Technology Organisation*. Uzorkivač se sastoji od pumpe, nosača za filtre, ciklonskog odvajanja čestica i ulaznih cijevi što je prikazano na Slici 11. Zrak se usisava pomoću pumpe kroz usisnu cijev kojoj je otvor smješten na visini od 1.7 m što odgovara prosječnoj visini udaha. Generira se zračni vrtlog u ciklonskom odvajaju te se zbog centrifugalne sile lebdeće čestice gibaju prema

stožastom dijelu. Manje čestice ulaze prema filtrima, dok se veće čestice sudaraju sa stijenkama i talože se na dnu (Slika 12).



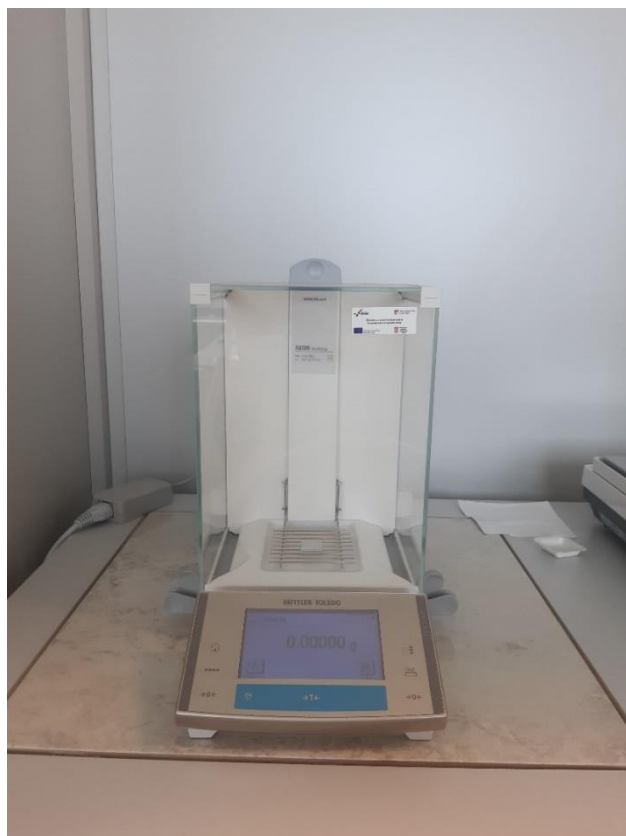
Slika 11. Ciklonski uzorkivač Laboratorija za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci s označenim dijelovima.



Slika 12. Shematski prikaz ciklonskog odvajanja, (Burnett, 2007.).

5.2. Gravimetrijsko određivanje mase lebdećih čestica

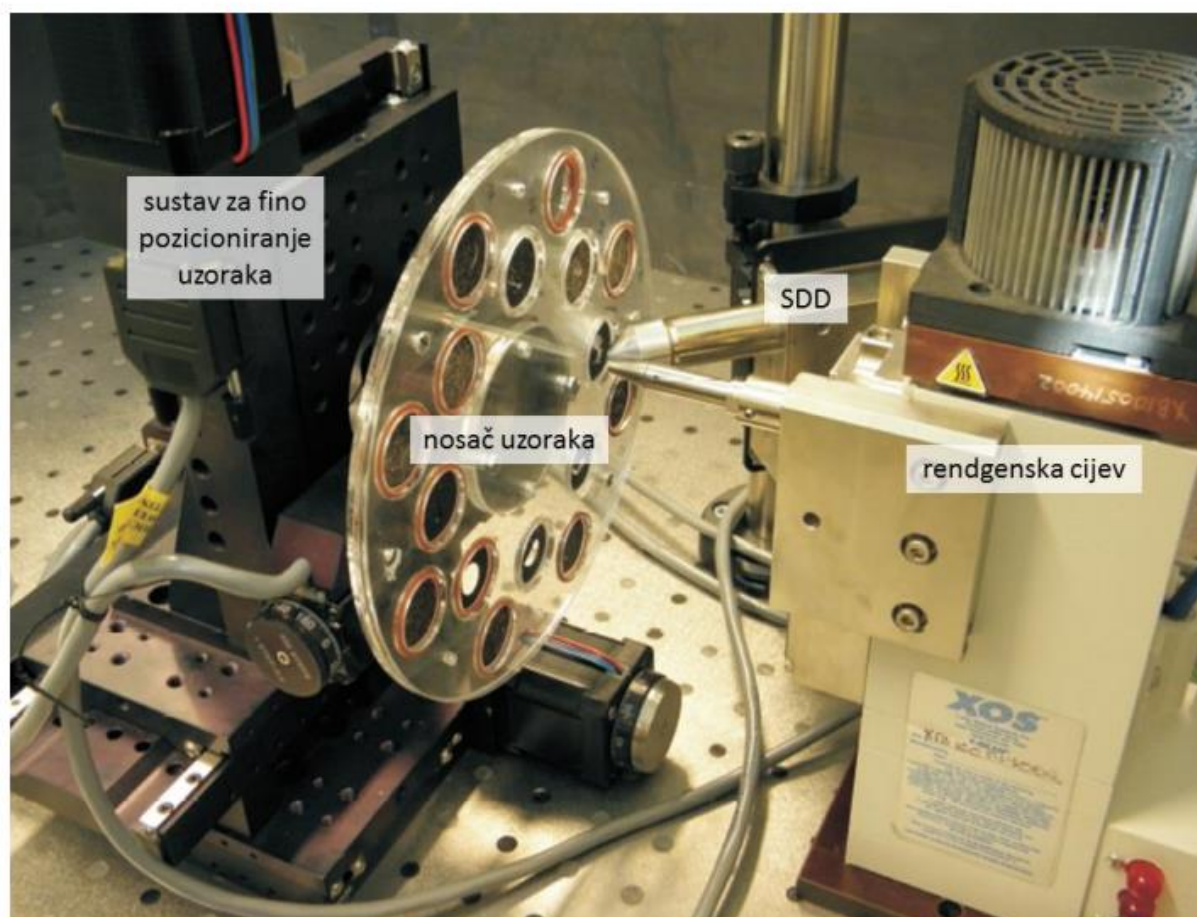
Za određivanje ukupne mase finih lebdećih čestica deponiranih na filtrima potrebno je izvagati svaki filter prije i poslije uzorkovanja. U tu svrhu korištena je vaga Mettler Toledo XA105 Dual range balance (Slika 13) koja ima najmanje očitavanje $10 \mu\text{g}$ u Laboratoriju za makromolekularna istraživanja pri Centru za mikro- i nanoznanosti i tehnologije Sveučilišta u Rijeci. Kako bi se smanjio utjecaj atmosferske vlage na ukupnu masu depozita, potrebno je svaki filter prije i poslije uzorkovanja kondicionirati najmanje 24 h u eksikatoru pri temperaturi od 22°C i relativnoj vlažnosti zraka od 20%. Iz mase depozita i volumena zraka koji je određen iz protoka mjerenog digitalnim mjeračem koji je ugrađen u ciklonski uzorkivač određena je koncentracija finih lebdećih čestica. Prosječni protok zraka iznosio je 18.98 L/min , a prosječni volumen zraka 27.33 m^3 .



Slika 13. Vaga Mettler Toledo XA105 Dual range balance Laboratorija za makromolekularna istraživanja pri Centru za mikro- i nanoznanosti i tehnologije Sveučilišta u Rijeci.

5.3. Eksperimentalni postav za XRF tehniku

Elementna analiza prikupljenih uzoraka $PM_{2.5}$ provedena je pomoću XRF sustava Laboratorija za elementnu mikroanalizu na Fakultetu za fiziku Sveučilišta u Rijeci (Slika 14). Rendgenska cijev s anodom načinjenom od rodija, snage do 50 W, za čiji je rad primijenjena struja od 1 mA i napon od 50 kV, korištena je kao izvor zračenja. Na kolimatoru kružnog otvora 2 mm koji se postavlja okomito na uzorak, postavljen je tanak sloj aluminijske folije kako bi se apsorbirale L-linije rodija, koje uzrokuju nepoželjne artefakte u spektru. Površina uzorka koji se snima iznosi $8 \times 8 \text{ mm}^2$. Detektorom koji je postavljen pod kutom od 45° u odnosu na upadno zračenje, detektira se zračenje iz uzorka. Budući da se eksperimentalni postav nalazi u zraku, smanjena je osjetljivost za elemente malih atomskih brojeva. Također, u spektru se javljaju K linije argona što ima posljedicu otežavanje detekcije K linija Cl.



Slika 14. Eksperimentalni postav za XRF tehniku u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu na Fakultetu za fiziku Sveučilišta u Rijeci (Čargonja, 2020.).

Snimljeni spektri uzoraka analizirani su pomoću programa GUPIXWIN kojim je određena površina karakterističnih linija elemenata u spektru i pripadna pogreška. Za određivanje elementnih koncentracija, potrebno je XRF sustav kalibrirati što je izvršeno pomoću tankih mono- i multielementnih standarda proizvođača Micromatter Technologies Inc. (Tablica 6.)

Tablica 6. Tanki standardi korišteni u kalibraciji XRF sustavu u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu.

Redni broj	Element	c/ $\mu\text{g cm}^{-2}$
33252	Ti	15
	Mn	15
	Cu	15
	Ge	15
33253	Pd	15
	Ag	15
	Sb	15
33254	ScF ₃	15
	KCl	15
	NaCl	15
33255	Pt	15
	Au	15
	Bi	15
33899	SiO	40.6
33900	GaP	31.6
33901	CaF ₂	30.9
33902	V	28.7
33905	Ni	34.7
339047	Fe	33.5
33906	ZnTe	33
33907	SrF ₂	36.8
33907	MoO ₃	30.4

Za izračun elementnih koncentracija, prvo je korišten sljedeći izraz:

$$c_{i,1} = \frac{N_i}{ItK_i} \quad (2)$$

gdje N_i predstavlja površinu karakteristične linije, I struju rendgenske cijevi, t vrijeme snimanja uzorka te K_i osjetljivost i -tog elementa dobivena kalibracijom. Na temelju tako izračunatih vrijednosti uvrštenih u sljedeći izraz, izračunate su elemente koncentracije u $\mu\text{g}/\text{m}^3$:

$$c_{i,j} = \frac{c_{i,1}S}{V_j} \quad (3)$$

gdje je S površina depozita, a V_j korigirani volumen j -tog uzorka.

Pogreške mjerenja elementnih koncentracija izračunate su iz pogreške prilagodbe, sistematske pogreške prilagodbe, pogreške mjerenja volumena i pogreške osjetljivosti sustava.

Slika 15 prikazuje označene elemente čija je koncentracija dobivena pomoću XRF tehnike.

PERIODNI SUSTAV ELEMENATA

SKUPINA

PERIODA

OZNAČAVANJE SKUPINE IUPAC PREPORUKA (1985.)

OZNAČAVANJE SKUPINE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986.)

ATOMSKI BROJ

SIMBOL

RELATIVNA ATOMSKA MASA (2)

NAZIV ELEMENATA (1)

Copyright © 2017 Eni Generalić

www.periodni.com

(1) Atomic weights of the elements 2013, Pure Appl. Chem., 88, 265-291 (2016)

Slika 15. Periodni sustav elemenata s označenim elementima, (Generalić 2023., prilagođeno).

Granica detekcije (MDL, eng. *Minimum Detection Limit*) predstavlja najmanju elementnu koncentraciju koja se može detektirati odnosno elementi se mogu detektirati ukoliko je intenzitet karakteristične linije spektra tri puta veći ili jednak od standardne devijacije visine pozadine na mjestu karakteristične linije (Brouwer, 2010.). MDL može biti izražen u broju događaja, ali i se i preračunava u jedinice koncentracije sljedećim izrazom:

$$MDL = \frac{3\sqrt{BKG}}{ItK_i} \frac{S}{V_j} \quad (4)$$

gdje je *BKG* (eng. *background*) visina pozadine, *I* struja rendgenske cijevi, *t* predstavlja vrijeme snimanja uzorka, *K_i* osjetljivost *i*-tog elementa u uzorku, *S* površina depozita te *V_j* korigirani volumen *j*-tog uzorka. U tablici 7 prikazane su vrijednosti MDL-a za pojedine elemente.

Tablica 7. Vrijednosti MDL-a za pojedine elemente.

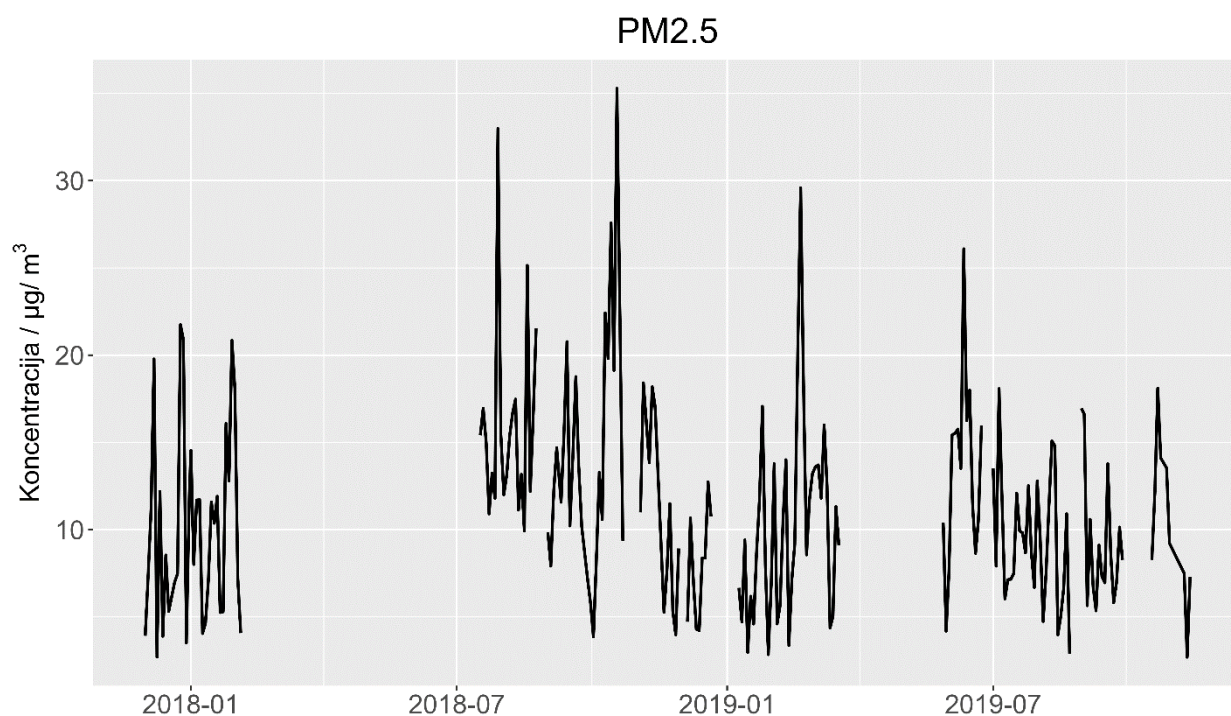
Element	MDL / μg m ⁻³
S	0.0051
Cl	0.0036
K	0.0019
Ca	0.0013
Ti	0.001
V	0.00094
Cr	0.00094
Mn	0.00083
Fe	0.00079
Co	0.00081
Ni	0.00082
Cu	0.00084
Zn	0.00086
Pb	0.0027

6. REZULTATI I DISKUSIJA

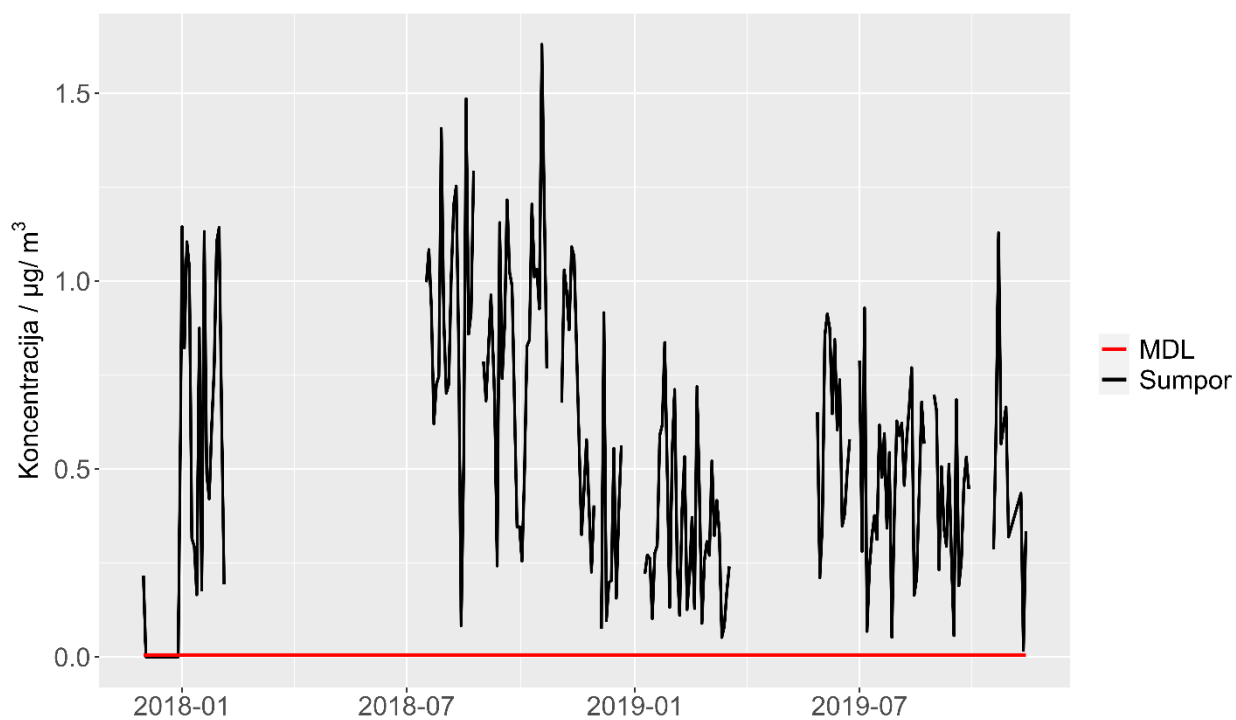
XRF tehnikom određene su koncentracije elemenata: S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb. Mjerna postaja od rafinerije nafte udaljena je približno 100 m te je to područje relativno slabo naseljeno, nije toliko prometno te nema nekog drugog većeg izvora zagađenja. Sastav nafte varira ovisno o podrijetlu i nalazištu, no naftu u prosjeku čini: ugljik, vodik, kisik, dušik, voda, sumpor, pepeo te mineralne tvari i tragovi metala od kojih su najznačajniji Fe, Al, Ca, Mn, Ni i V.

Postupak analize predstavljen je u nekoliko koraka. Prikazat će se dnevni hod koncentracija lebdećih čestica $PM_{2.5}$ i koncentracija navedenih elemenata u promatranom razdoblju te prikaz srednjih vrijednosti, prvih i trećih kvartila, medijana, minimuma i maksimuma. Također priložena je i tablica korelacija između koncentracija elemenata i $PM_{2.5}$.

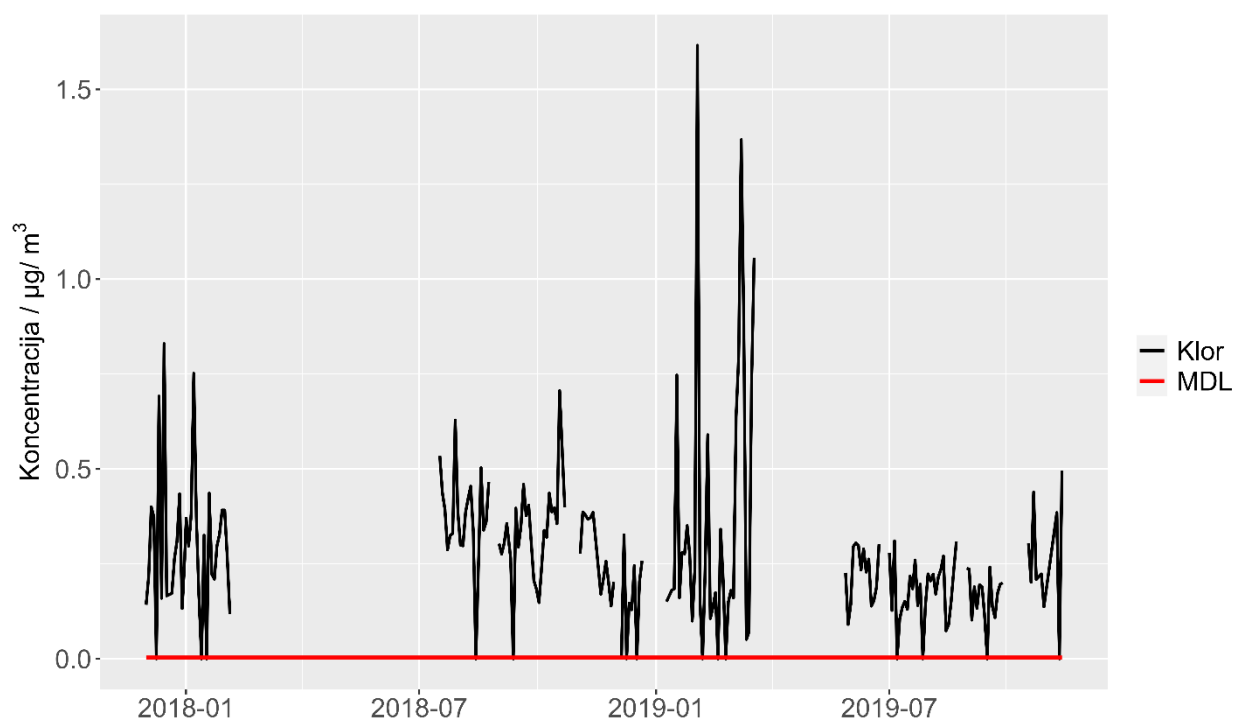
Slika 16 prikazuje vremenski niz $PM_{2.5}$ i vremenske nizove navedenih elemenata s granicom detekcije (MDL).



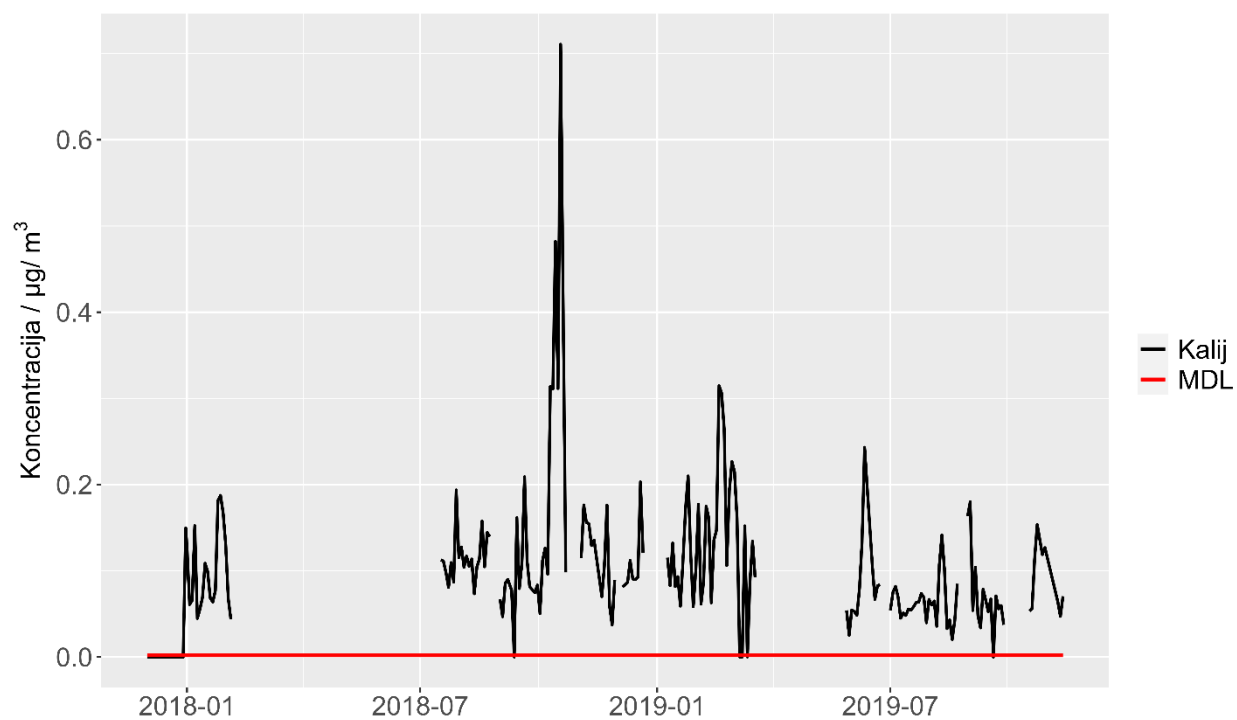
a)



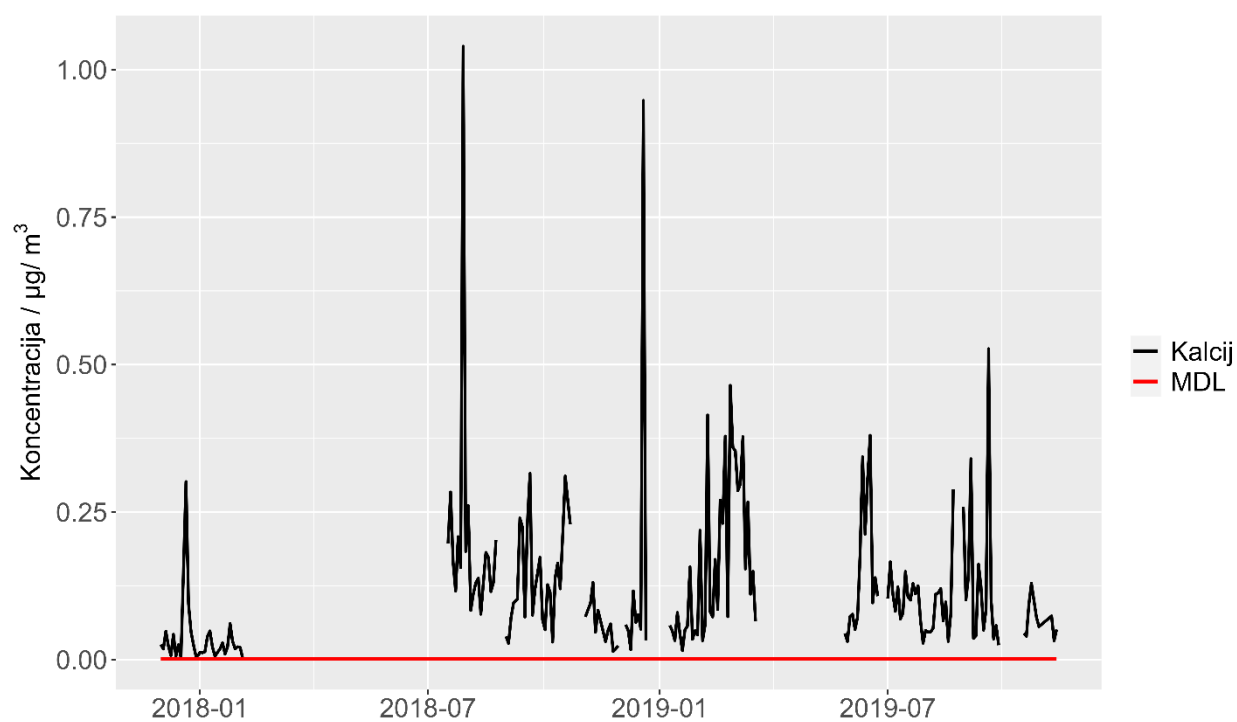
b)



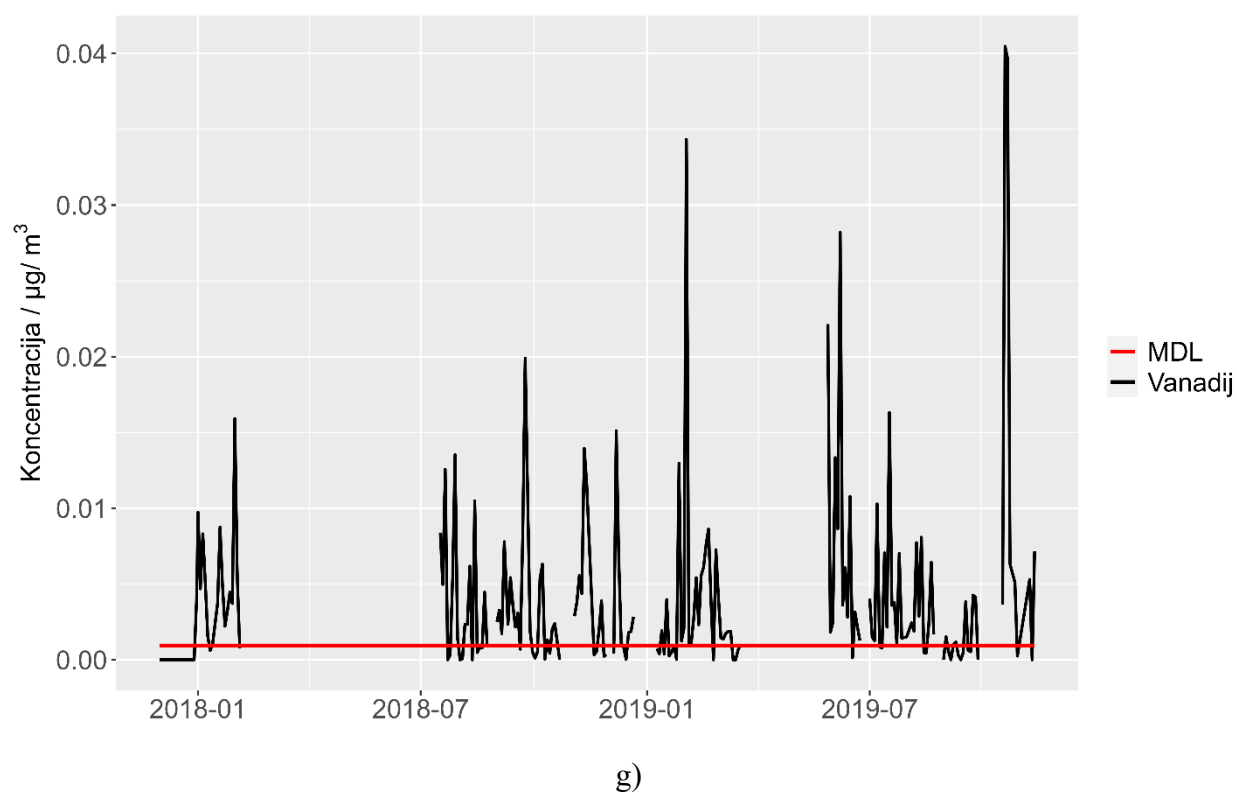
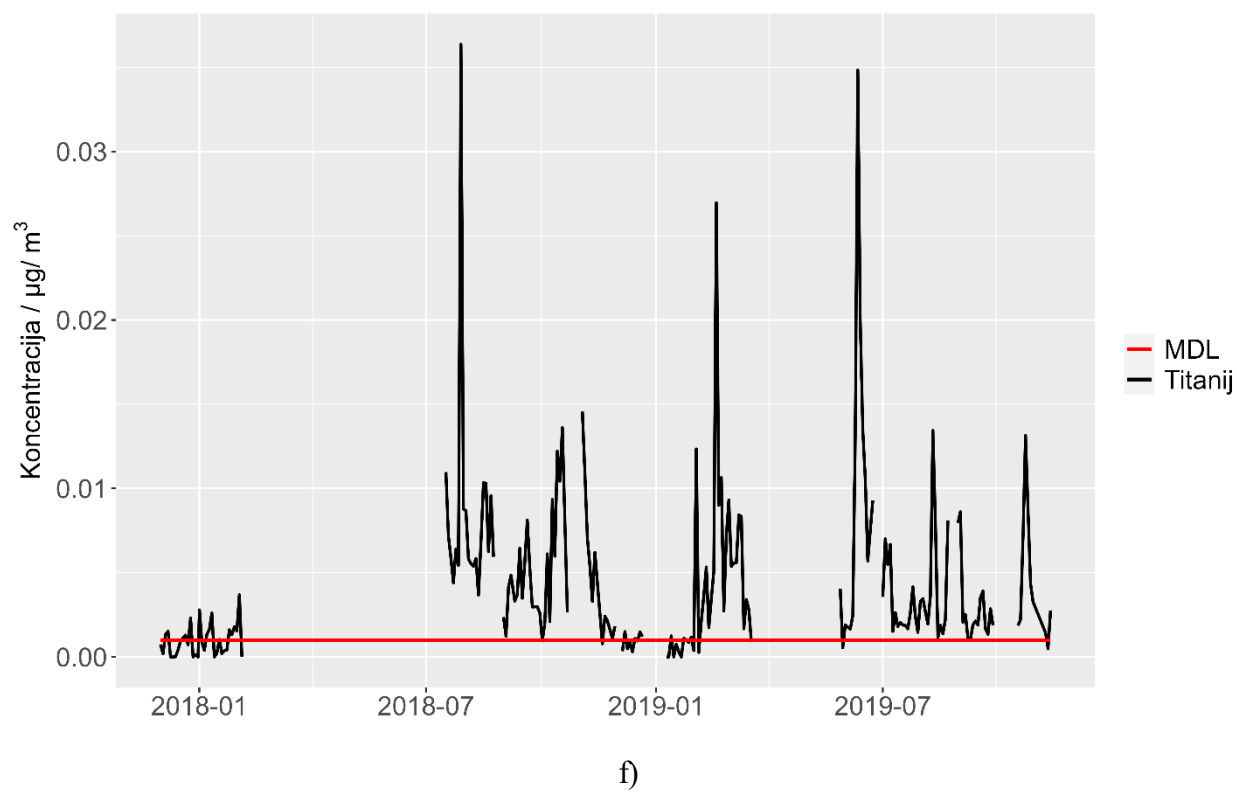
c)

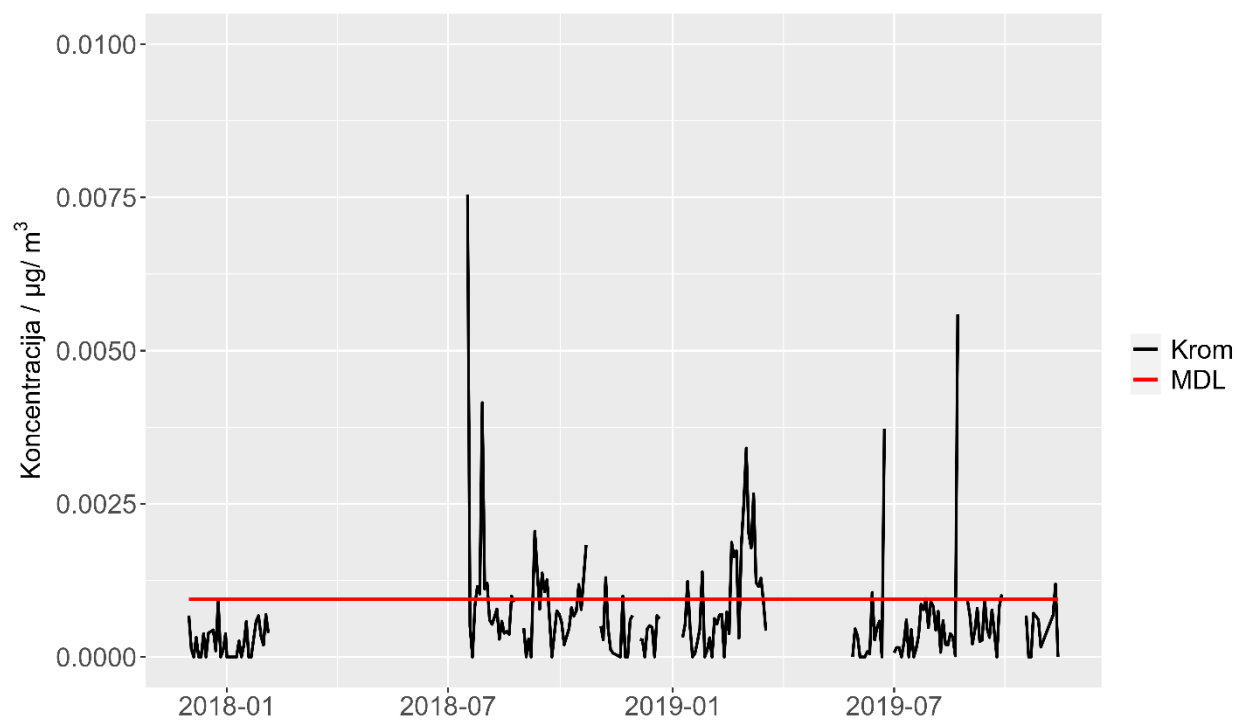


d)

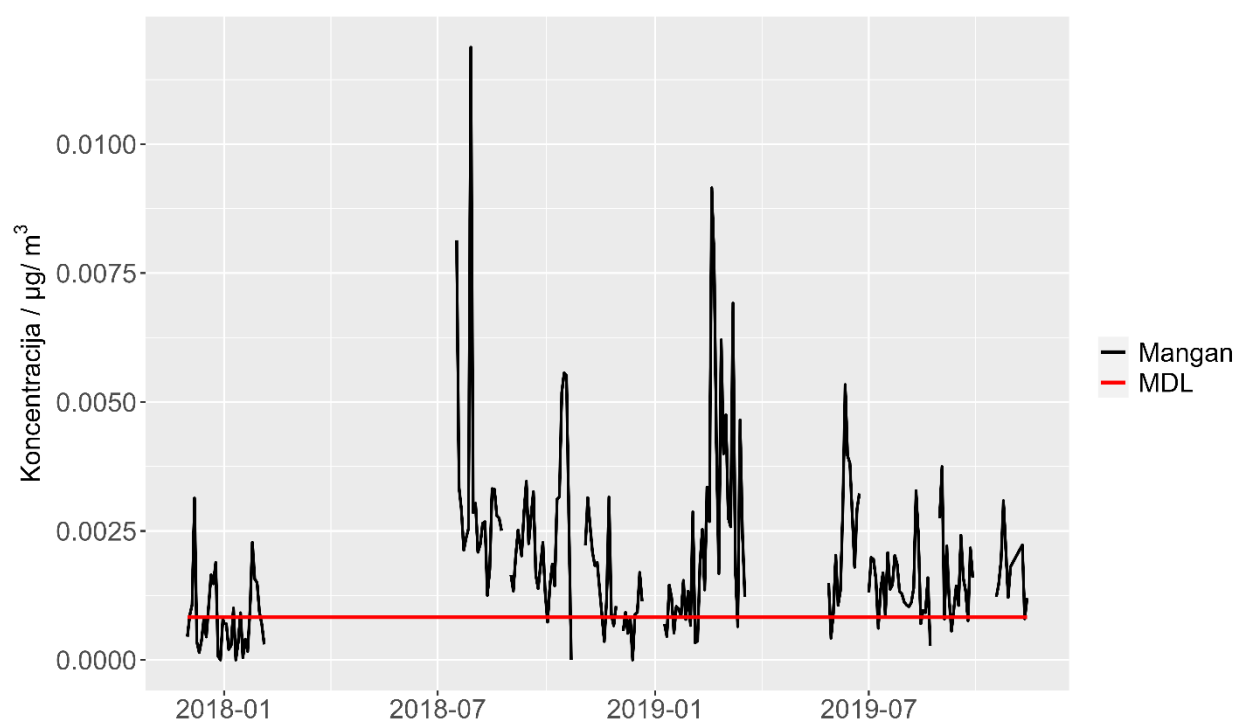


e)

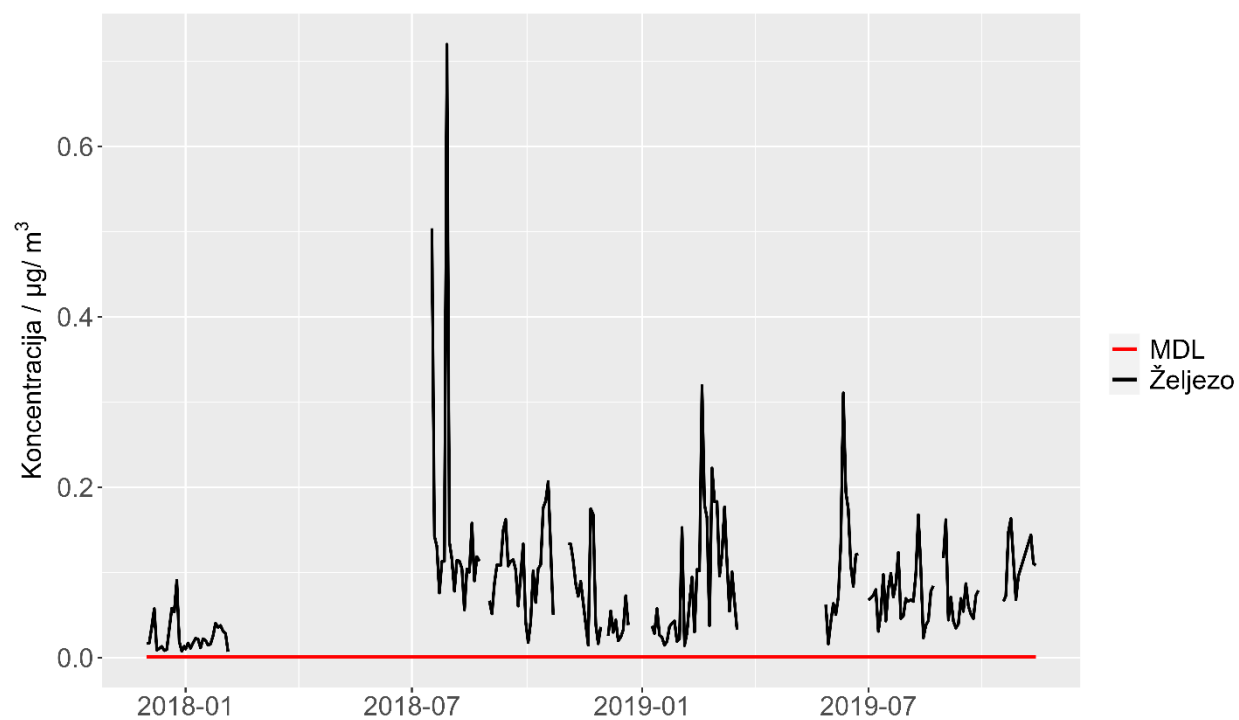




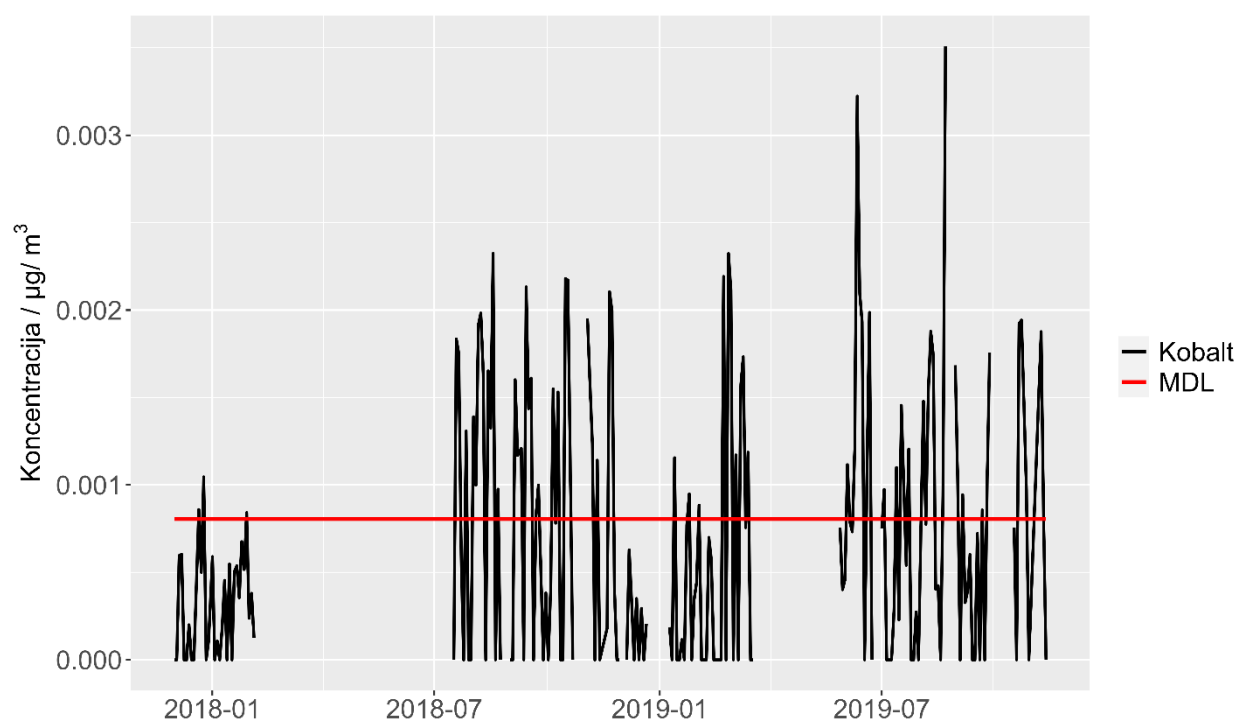
h)



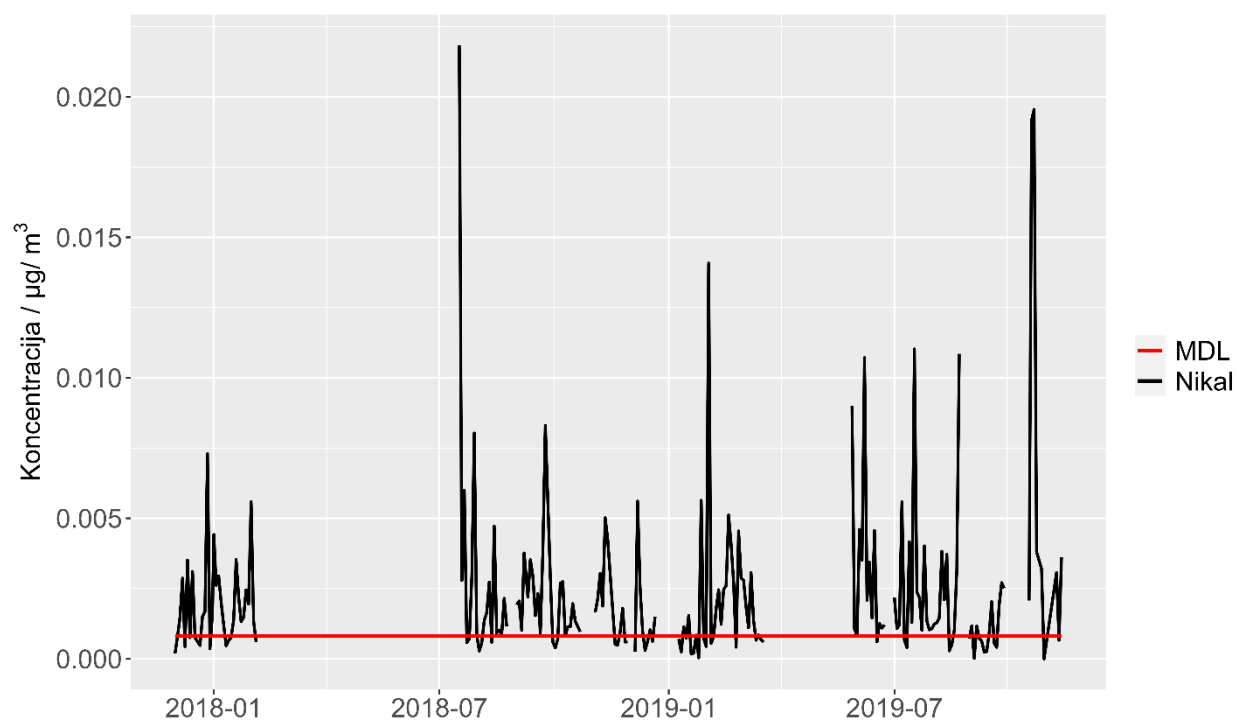
i)



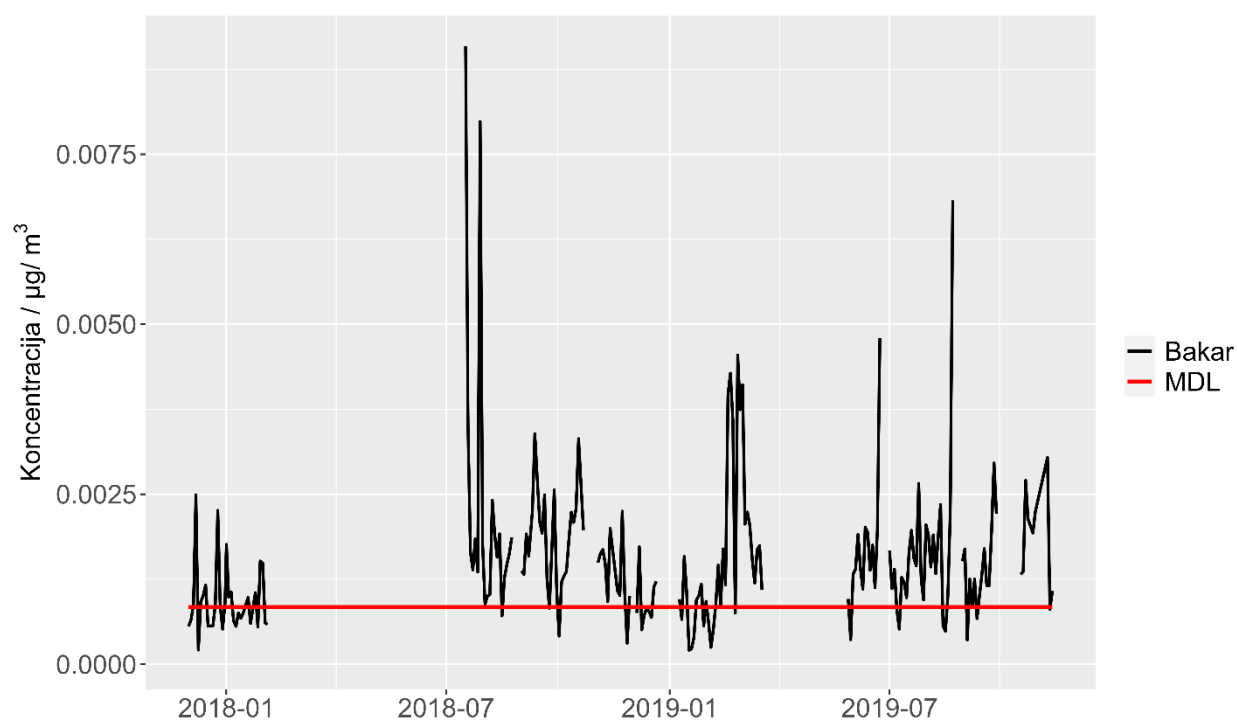
j)



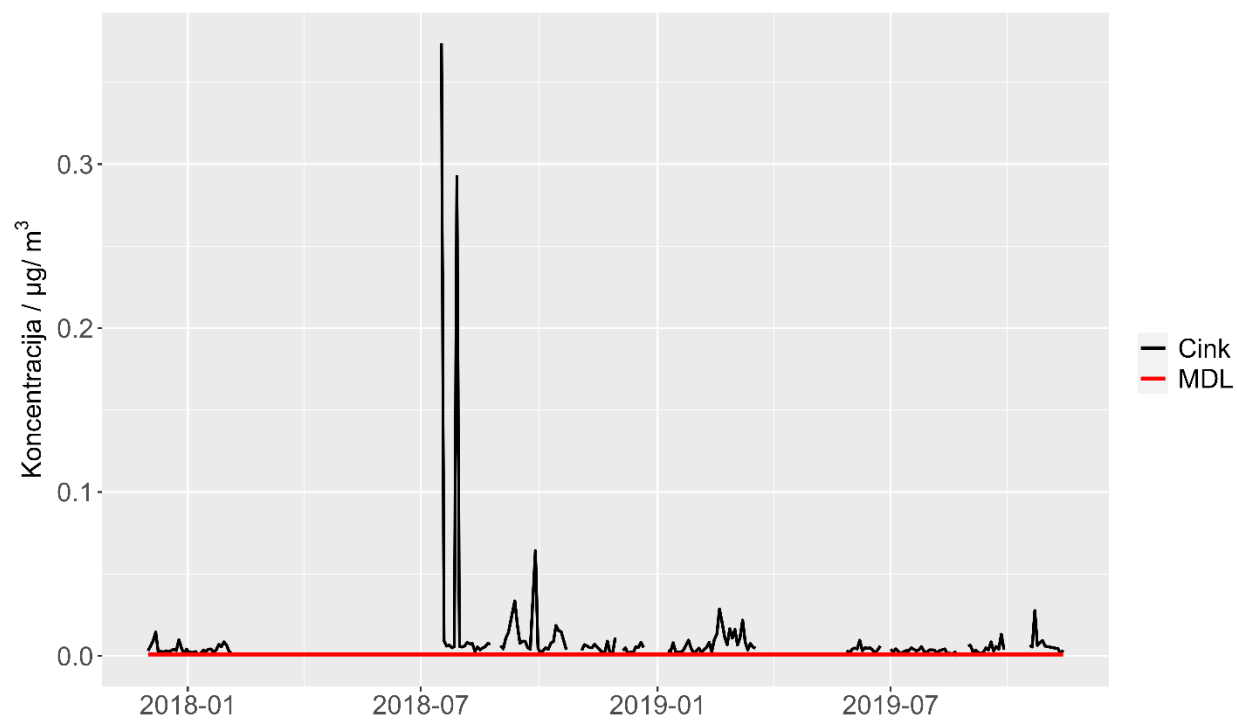
k)



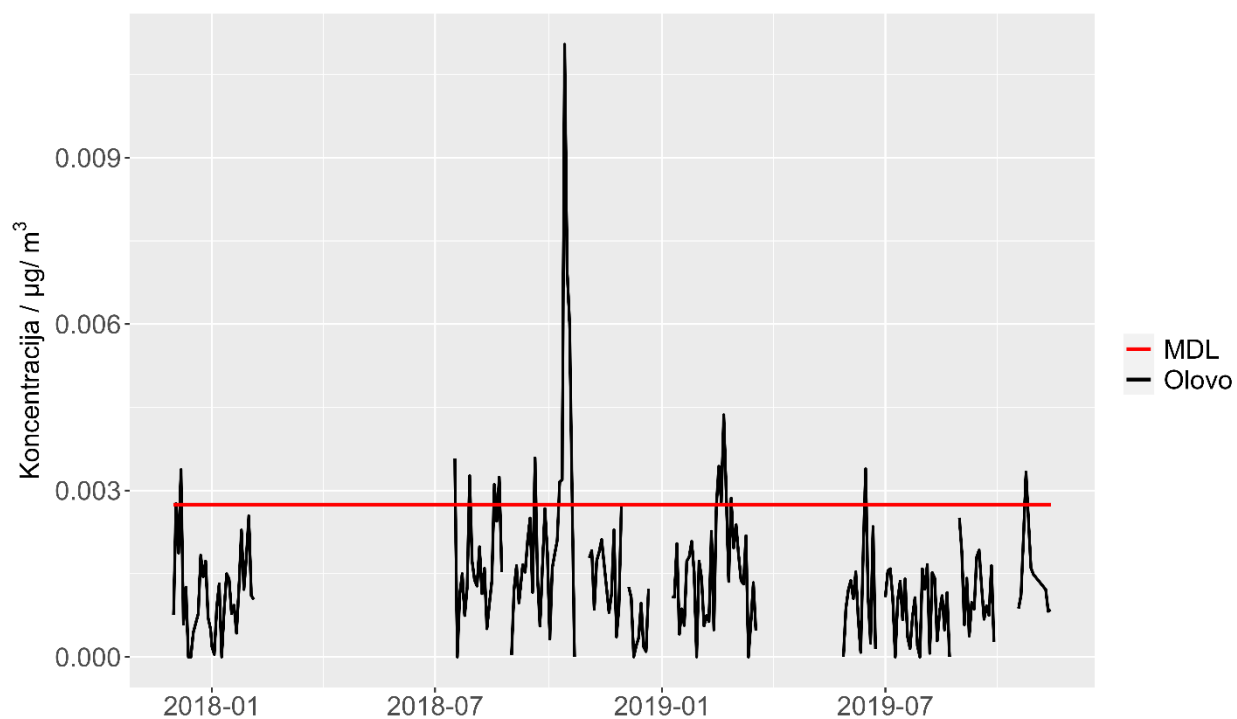
l)



m)



n)



o)

Slika 16. Vremenski nizovi $\text{PM}_{2.5}$ i elementnih koncentracija s MDL-om.

Iz vremenskog niza PM_{2.5} (Slika 16. a) može se uočiti kako su koncentracije lebdećih čestica PM_{2.5} većinom ispod 20 µg/m³ što predstavlja graničnu vrijednost za godišnji prosjek navedenu u Tablici 3. Prosječna vrijednost koncentracije PM_{2.5} za 2018. iznosila je 12.68 µg/m³, a za 2019. iznosila je 10.27 µg/m³ to jest nije prekoračena navedena granična vrijednost.

Globalni izvori sumpora i njegovih spojeva u atmosferi su fosilna goriva i industrija, gorenje biomase, oceani, močvare, tlo i vegetacija. U atmosferi česta je oksidacija organskog ili elementarnog sumpora do sumpornih oksida i sulfata koji se pojavljuju primjerice u obliku soli ili kiselina. Redukcija oksidiranih spojeva sumpora odvija se u tlu i oceanima djelovanjem posebnih vrsta bakterija (Seinfeld i Pandis, 2016.). Budući da su glavne sirovine rafinerije nafte fosilna goriva za očekivati je kako su koncentracije sumpora skoro uvijek iznad granice detekcije te je on uvijek prisutan u PM_{2.5} (Slika 16. b). Sumpor u sirovoj nafti prisutan je većinom u obliku sumpornih organskih spojeva, no njegovo prisustvo je nepoželjno. Većina sumporovih organskih spojeva nisu toplinski postojani, pa sumporovodik često nastaje tijekom prerade nafte (Jukić, 2019.).

Nakon fluora klor je najreaktivnija elementarna tvar koja se spaja sa svim elementima osim dušika, ugljika, iridija i plemenitim plinovima. Klor je esencijalni makroelement biljnih i životinjskih organizama. Izvori su oceani i mora, sol, izgaranje ugljena i drugi. Udio soli u nafti izražava se u miligramima natrijevog klorida po litri ulja. Obično su soli otopljene u vodenoj fazi koja s naftom koja čini emulziju ili mogu biti prisutne kao sitne čestice suspendirane u nafti. Visoka koncentracija soli u nafti može uzrokovati koroziju tijekom procesa njezine prerade. Iz Slike 16. c može se uočiti kako su većinom vrijednosti koncentracija klora iznad MDL-a. Glavni izvori kalija su proizvodnja čelika i željeza, vatrometi te grijanje kućanstva na drva. Stoga je i za očekivati da su koncentracije kalija najveće po zimi, što i vremenski niz prikazuje (Slika 16. d).

Najzastupljeniji metali u nafti među ostalima su kalcij, željezo, vanadij i nikel. Željezni pentakarbonil je vrlo otrovan spoj koji se ubraja u skupinu neurotoksičnih otrova, a dodaje se u malim količinama gorivu kao što je benzin da bi spriječili prijevremene spontane eksplozije pri kompresiji goriva u cilindru motora. Vanadij i nikel u nafti javljaju u obliku organometalnih spojeva kao porfirini nikla i vanadija. Iz vremenskih nizova (Slike 16. e, 16. g, 16. j i 16. l) uočava se kako su koncentracije tih spojeva većinom iznad granice detekcije. Otprilike 95% potrošenog titanija čini titanijev dioksid koji je važan bijeli pigment u bojama, papiru, prehrambenim proizvodima, keramici i farmaceutskim proizvodima. Također se koristi u elektrodama za

zavarivanje (National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 26042, 2004.). Koncentracije titanija su većinom iznad granice detekcije (Slika 16. f).

Koncentracije kroma su većinom ispod vrijednosti granice detekcije (Slika 16. h) što je dobro jer je taj metal prepoznat kao toksičan i karcinogen. U okolišu postoji u dva stabilna oblika: Cr(VI) koji je izrazito toksičan te u manje toksičnom Cr(III). Važna kromova ruda je kromit koji sadrži 45-80% Cr(III) i Cr(VI). Glavni antropogeni izvor kroma u okolišu su otpadne vode iz industrije, kao što su proizvodnja čelika i legura, metalurgija te konzerviranje drva. U atmosferi krom se uklanja kišom te mu je vrijeme života manje od 10 dana (Coetzee *et al.*, 2018.) Mangan spada u oligoelemente jer je potreban za život životinja i biljaka, prisutan je sa željezom u njegovim rudama te se na višim temperaturama spaja s većinom nemetala. Mangana pronalazimo u žitaricama i kavi, ali u većim količinama je izrazito otrovan. Na slici 16. i koja prikazuje vremenski niz mangana, mogu se uočiti vrlo male koncentracije. Za usporedbu, u Tablici 5, nalazi se granična vrijednost izloženosti mangana koji iznosi 0.5 mg/m^3 u zatvorenim prostorima, a može se uočiti kako u promatranom periodu u vanjskom zraku koncentracije mangana nisu se približile toj vrijednosti.

Male količine kobalta pronađene su u stijenama, tlu i vodi te i u meteoritima. U okolišu najčešće je u kombinaciji s kisikom, sumporom i arsenom. Svoju primjenu je pronašao kao bojilo u staklu, keramici i bojama, kao katalizator te sredstvima koja ubrzavaju proces sušenja boja. U zraku se može nalaziti zbog prašine nošene vjetrom, morske soli u spreju, vulkanskih erupcija i šumskih požara. Visoke koncentracije kobalta mogu se naći blizu nalazišta ruda, fosfatnih stijena, vrlo prometnih cesta, zračnih luka te drugih industrijskih zagađenja. Jednako tako male količine kobalta u atmosferi se nalaze zbog termoelektrana na ugljen i spalionica, ispušnih plinova vozila te industrijskih aktivnosti povezanih rudarstvom. Ukoliko se kobalt veže s većim česticama, taloži se na tlo ili uklanja iz atmosfere oborinama, a ako se veže s malim česticama može ostati u atmosferi dugo razdoblje (Agency for toxic substances and disease registry, 2004.). Iz vremenskog niza (Slika 16. k) može se uočiti kako su koncentracije kobalta većinom ispod vrijednosti granice detekcije. Količina kobalta koji se unosi disanjem je puno manja nego unošenjem kroz hranu i vodu.

Široku primjenu u farmaceutskoj, kemijskoj i tekstilnoj industriji imaju bakar i njegovi spojevi. Čisti bakar i njegove legure imaju antimikrobna svojstva koja ubijaju mikroorganizme i sprječavaju rast bakterija i gljivica. Glavni antropogen izvor je korištenje ugljena za grijanje, a jedan od najvećih prirodnih izvora su oceani. U promatranom razdoblju, većinom su koncentracije

bakra iznad granice detekcije (Slika 16. m). Cink služi za galvanizaciju željeza i čelika, za pocinčavanje koje služi kao zaštitni materijal, kao protukorozivno sredstvo, u proizvodnji boja, sapuna, industriji papira. Iz vremenskog niza (Slika 16. n) uočava se kako su koncentracije u promatranom periodu uvijek blizu nule, osim nekoliko maksimalnih vrijednosti. Uz kadmij i živu, olovo se uvrštava u izrazito opasan metal zbog svojih izrazito otrovnih svojstva. U obliku aerosola, a rjeđe u obliku para je prisutan u atmosferi. Iako nema propisanog ograničenja za olovo u $PM_{2.5}$, u Tablici 3 nalazi se propisane ciljne vrijednosti za olovo u PM_{10} koji iznosi $0.5 \mu g/m^3$. Iz vremenskog niza (Slika 16. o) uočavaju se niske vrijednosti olova, osim maksimuma koji iznosi $0.0014 \mu g/m^3$.

Sve vrijednosti koncentracija koje su manje ili jednake MDL-u koji je naveden za svaki element u Tablici 7, su korigirane na vrijednost polovice MDL-a za svaki element. Pomoću tih vrijednosti izračunate su minimalne i maksimalne vrijednosti, medijan te prvi i treći kvartil za $PM_{2.5}$ i promatrane elemente (Tablica 8). Sve vrijednosti su zaokružene prema pogrešci mjerenja. Dana 18.10.2018. primijećene su maksimalne koncentracije sumpora, kalija i $PM_{2.5}$ te prema tablici 4 koncentracija $PM_{2.5}$ tog dana odgovarala je indeksu loše kvalitete zraka. Maksimalne koncentracije klora primijećene su 2.2.2019. te 29.7.2018. maksimalne koncentracije kalcija, titanija, mangana i željeza. Maksimalna koncentracija vanadija je bila 19.10.2019., kroma 5.10.2019., kobalta 22.8.2019., dok su 17.7.2018. primijećene maksimalne koncentracije nikla, bakra, cinka, a 14.10.2018 maksimalne koncentracije olova.

Tablica 9 sadržava srednje vrijednosti i relativni udio metala u $PM_{2.5}$. Može se primijetiti da navedeni elementi čine manji udio u $PM_{2.5}$ zato jer metali vjerojatno dolaze u obliku oksida, pa kisik i ostali elementi koji se nalaze u organskim i anorganskim spojevima sudjeluju u ostatku udjela $PM_{2.5}$.

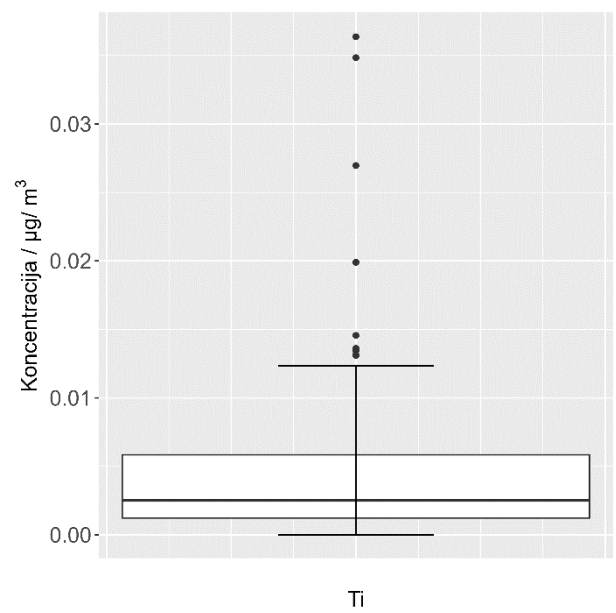
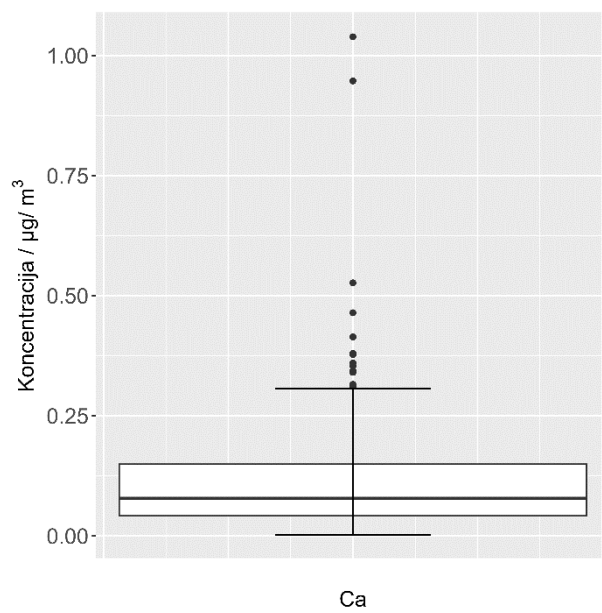
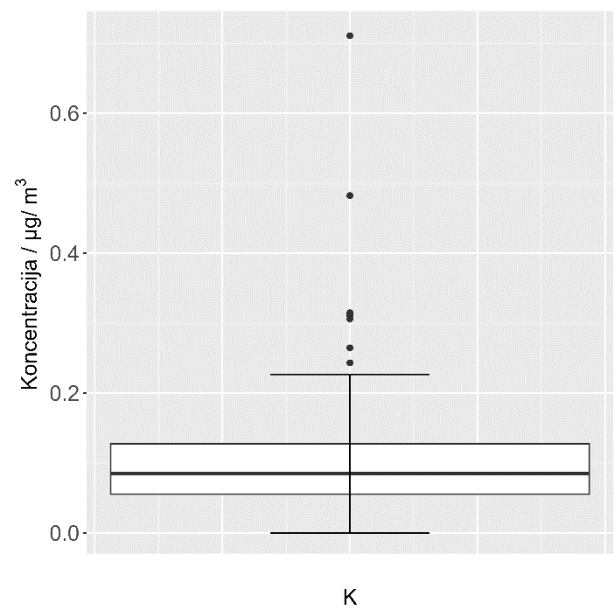
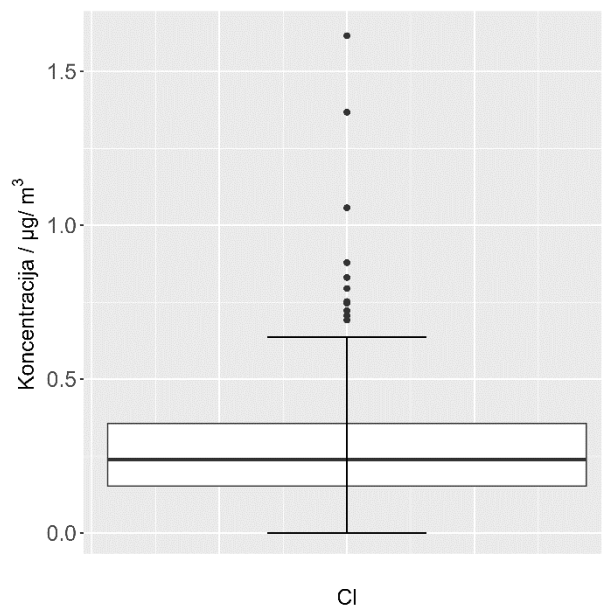
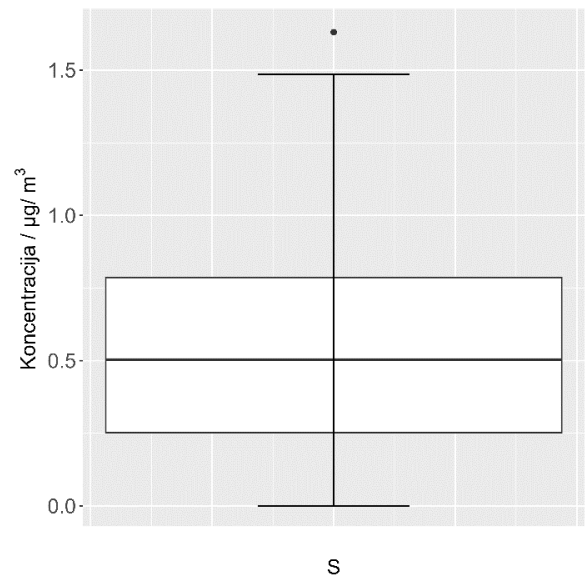
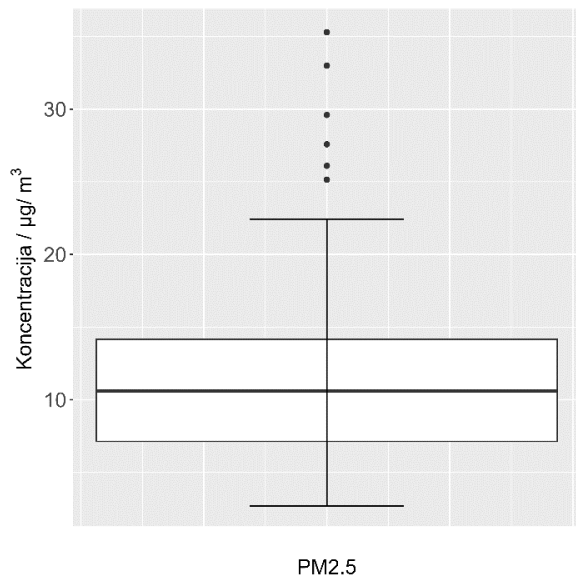
Tablica 8. Minimalne i maksimalne vrijednosti, medijan te prvi i treći kvartil za PM_{2.5} i promatrane elemente.

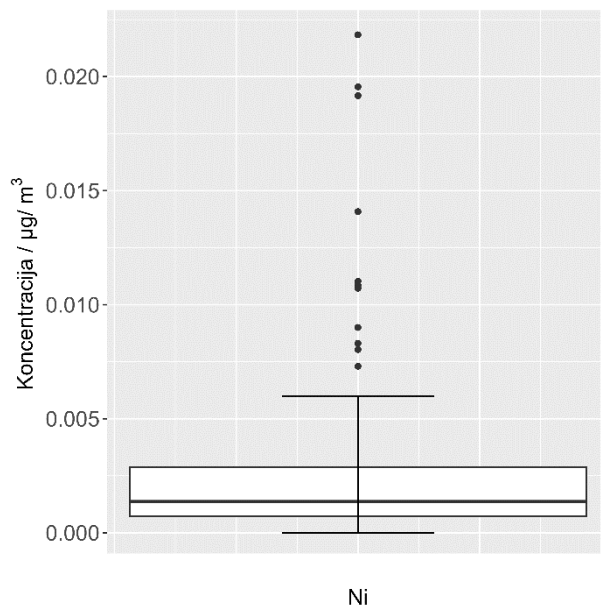
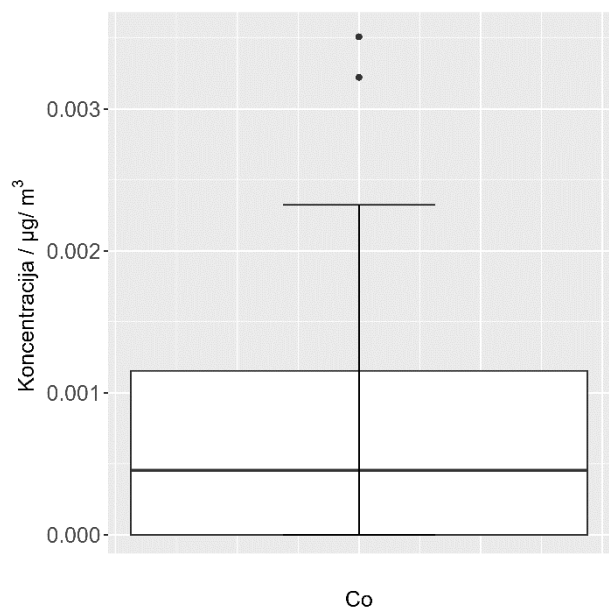
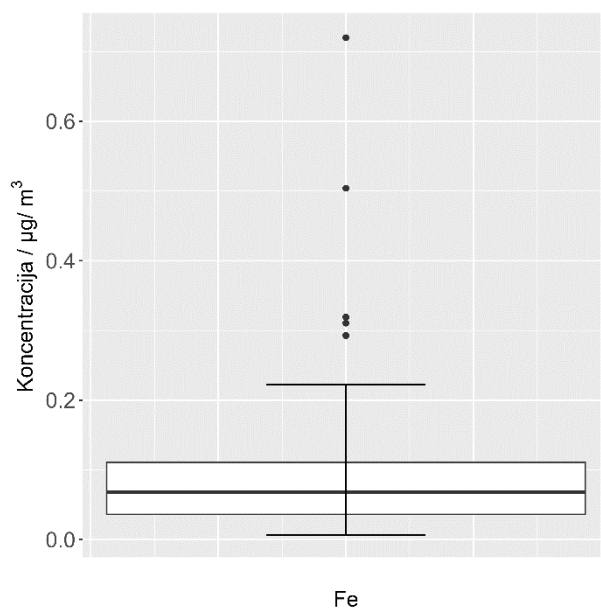
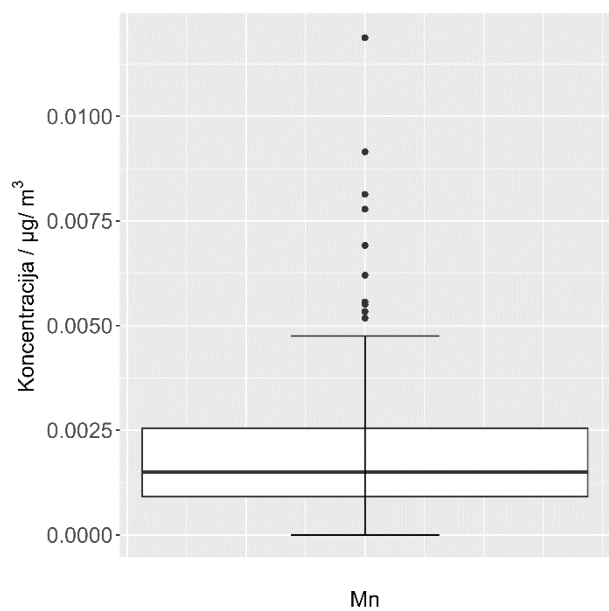
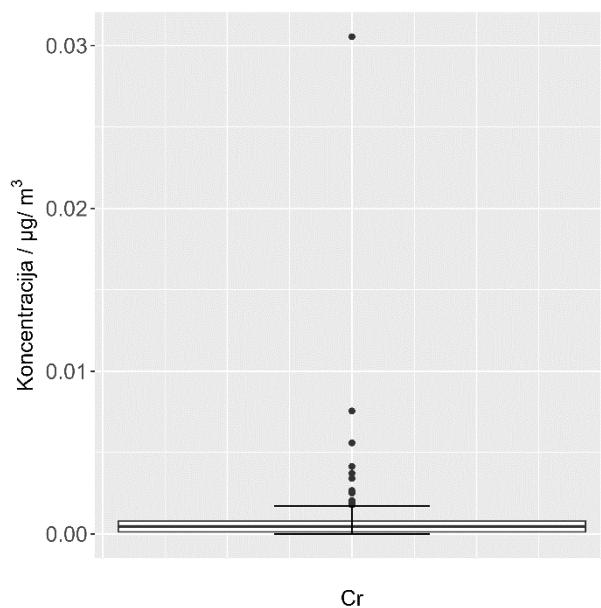
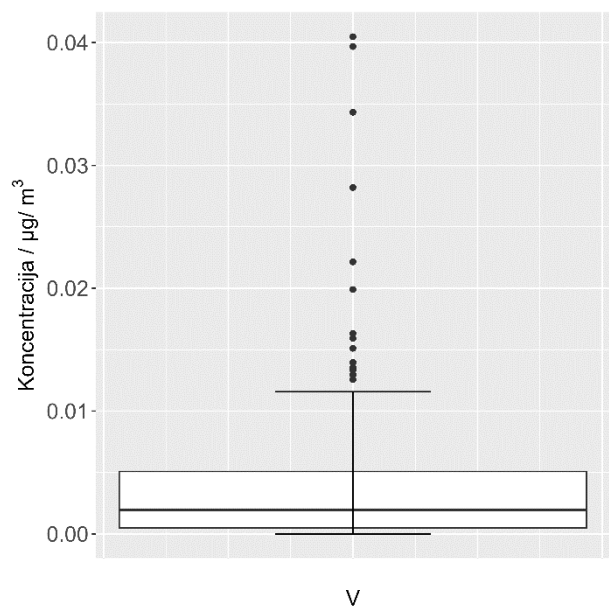
	Prvi kvartil / µg/m³	Medijan/ µg/m³	Treći kvartil / µg/m³	Maksimum / µg/m³	Minimum/ µg/m³
PM_{2.5}	7.13	10.60	14.17	35.29	2.69
S	0.25	0.50	0.78	1.63	0.003
Cl	0.15	0.24	0.36	1.62	0.002
K	0.056	0.085	0.13	0.711	0.001
Ca	0.042	0.078	0.14	1.04	0.002
Ti	0.0012	0.0025	0.0058	0.0364	0.0005
V	0.0005	0.002	0.005	0.0405	0.0005
Cr	0.0005	0.0005	0.0005	0.0305	0.0005
Mn	0.0009	0.0015	0.0025	0.0119	0.0004
Fe	0.036	0.068	0.111	0.72	0.0067
Co	0.0004	0.0004	0.0011	0.0036	0.0004
Ni	0.0004	0.0014	0.0028	0.0218	0.0004
Cu	0.0009	0.0013	0.0019	0.0091	0.0004
Zn	0.0028	0.0045	0.007	0.3738	0.0004
Pb	0.0014	0.0014	0.0014	0.011	0.0014

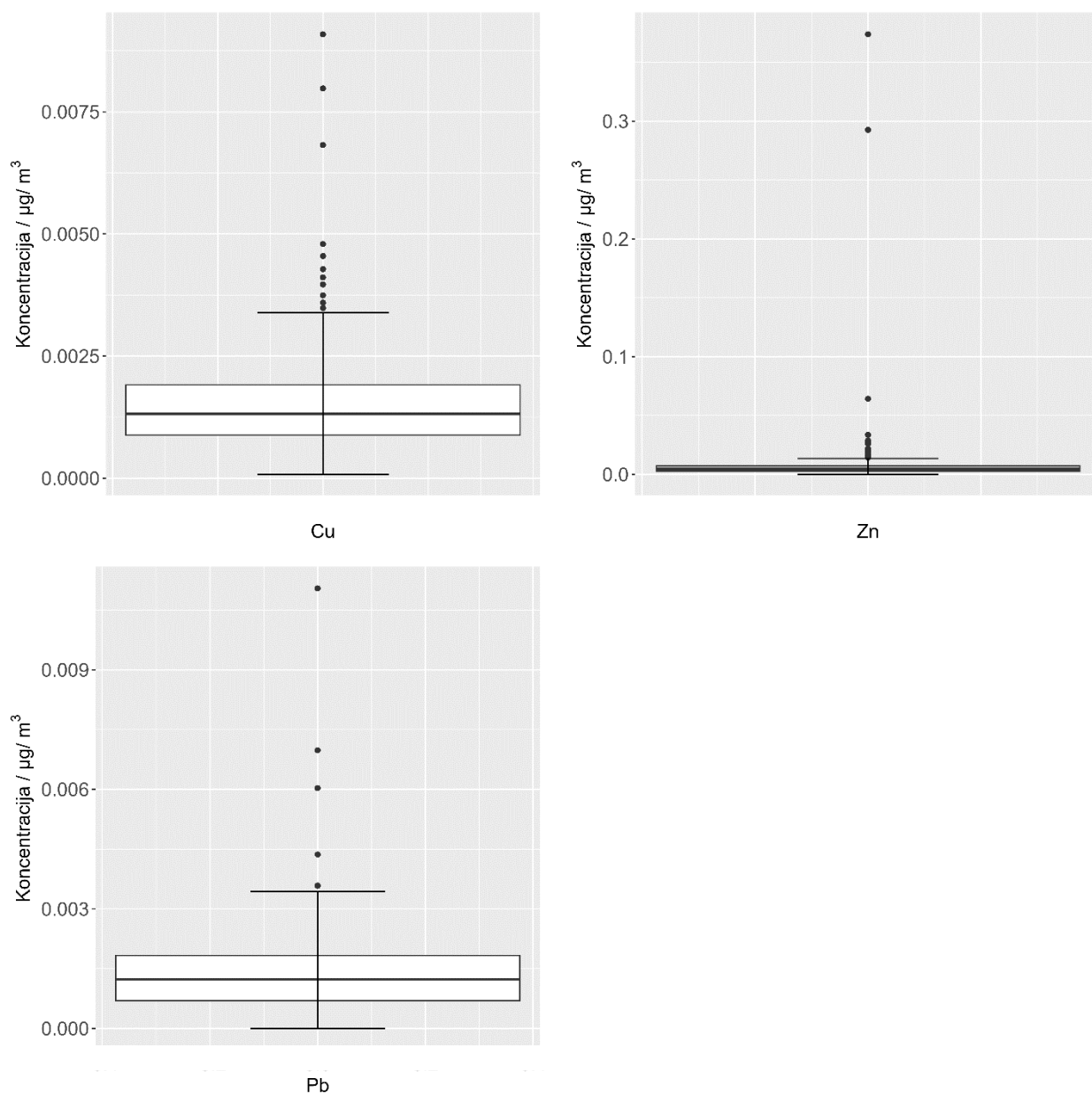
Tablica 9. Srednje vrijednosti i relativni udio.

	Srednja vrijednost / $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Relativni udio / %
PM_{2.5}	11.24	
S	0.53	4.71
Cl	0.28	2.5
K	0.101	8.9
Ca	0.119	1.07
Ti	0.0043	0.03
V	0.004	0.03
Cr	0.0009	0.008
Mn	0.0019	0.02
Fe	0.084	0.75
Co	0.0008	0.007
Ni	0.0023	0.02
Cu	0.0015	0.01
Zn	0.0094	0.08
Pb	0.0016	0.01

Slika 17 prikazuje kutijaste dijagrame za PM_{2.5} i promatrane elemente. Kutijasti dijagram (eng. *box-plot*) sastoji se od pravokutnika koji prikazuje prvi do treći kvartil, a crta po sredini označava medijan. Donje i gornje vodoravne crte nazivaju se brkovi (eng. *whisker*), a se definiraju kao najmanji i najveći podatak koji se nalazi unutar 1.5 puta interkvartilni raspon (3. kvartil – 1. kvartil). Sve vrijednosti izvan te granice smatraju se *outlierima* to jest to su vrijednosti koje odstupaju od ostalih.







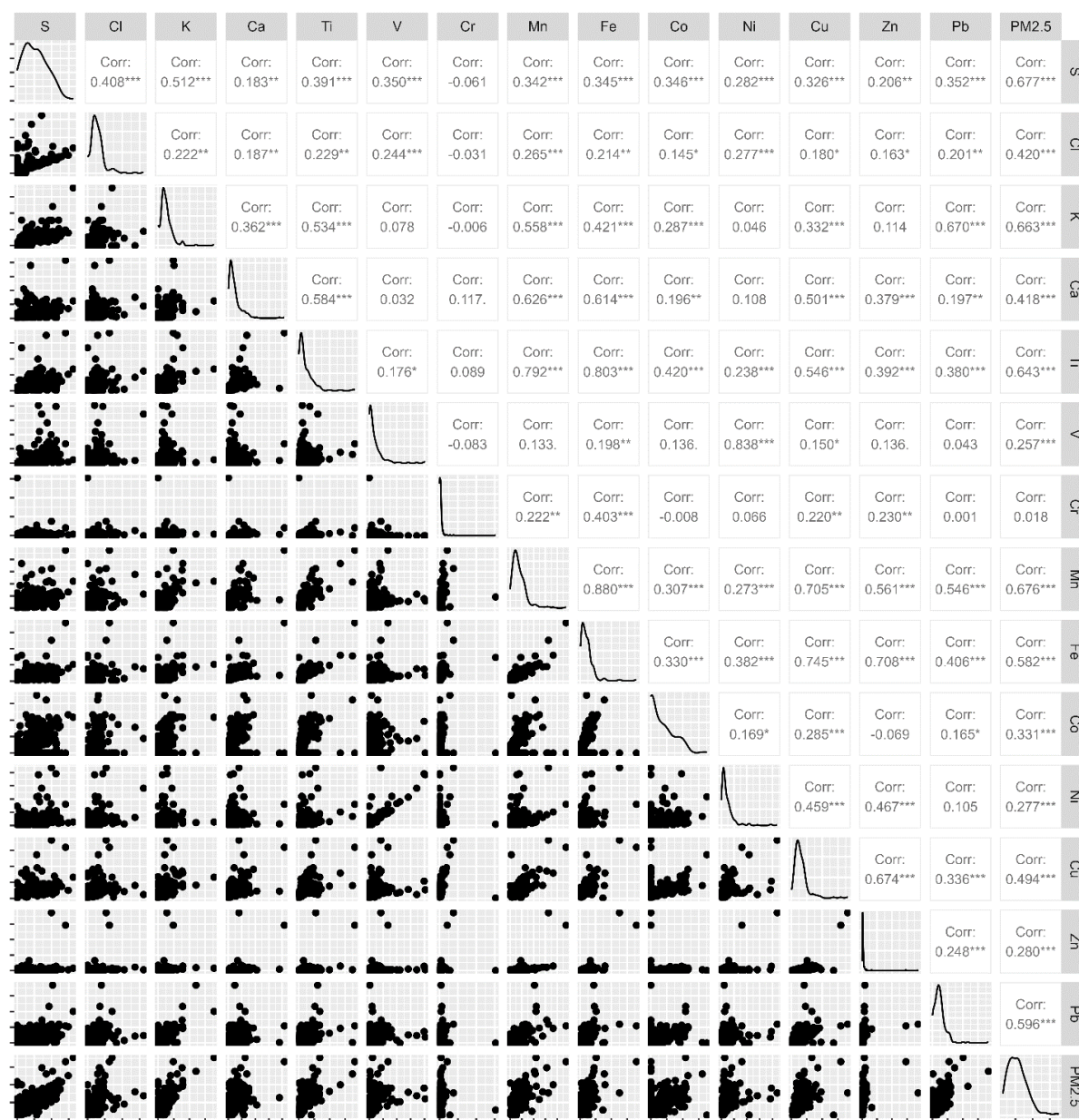
Slika 17. Kutijasti dijagram za $\text{PM}_{2.5}$ i promatrane elemente. Prikazani su prvi i treći kvartil, medijan te brkovi (eng. *whisker*).

Slika 18 prikazuje tablicu s korelacijama među elementima u lebdećim česticama te dijagrame raspršenja. Prema tablici 10 tumači se povezanost između elemenata i $\text{PM}_{2.5}$.

Tablica 10. Objašnjenje povezanosti na temelju apsolutne vrijednosti Pearsovog koeficijenta korelacije

Pearsonov koeficijent korelacija - $ R $	Tumačenje
0.00-0.25	Nema povezanosti
0.26-0.50	Slaba povezanost
0.51-0.75	Umjerena do dobra povezanost
0.76-0.99	Vrlo dobra do izvrsna povezanost
1	Matematička povezanost

Umjerena do dobra povezanost može se uočiti između $PM_{2.5}$ i sumpora što je i za očekivati jer je sumpor sastojak nafte te se njegovi spojevi oslobađaju tijekom njezine prerade. Jednako tako umjerena do dobra povezanost je i između $PM_{2.5}$ i kalija, $PM_{2.5}$ i mangana te $PM_{2.5}$ i titanija. Između vanadija i nikla uočava se vrlo dobra do izvrsna povezanost, vjerojatno jer su česti sastojci nafte.



Slika 18. Tablica korelacije među elementima koji se nalaze u lebdećim česticama. U donjem trokutu prikazani su grafovi raspršenja, dijagonala prikazuje raspodjele elemenata po koncentracijama gdje x-osi su koncentracije, a y-osi učestalost, a gornji trokut Pearsonove koeficijente korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0.05$; **: $p < 0.01$; ***: $p < 0.001$)

Uspoređujući srednje vrijednosti izmjerene na postaji u Rijeci preuzete sa stranice Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj u promatranom razdoblju, srednja vrijednost koncentracije $PM_{2.5}$ iznosi $10.974 \mu g/m^3$, srednja vrijednost koncentracije kalcija iznosi $0.0981 \mu g/m^3$ te srednja vrijednost koncentracije kalija iznosi $0.0818 \mu g/m^3$. Navedene vrijednosti su niže nego srednje vrijednosti tih elemenata u blizini rafinerije nafte.

7. ZAKLJUČAK

Ovim radom provelo se istraživanje lebdećih čestica u blizini rafinerije nafte. Prikupljali su se uzorci PM_{2.5} u razdoblju od 01.12.2017. do 12.11.2019. svaki drugi dan po 24 sata, te su prikupljeni na politetrafluoretilenskim (PTFE, poznatiji tržišni naziv teflon) filtrima promjera 25 mm i širina pora 3 µm. Uzorci PM_{2.5} prikupljeni su pomoću uzorkivača s ciklonskim odvajačem čestica Laboratorija za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci.

Gravimetrijskom metodom dobivene su ukupne masene koncentracije te prosječna vrijednost koncentracije PM_{2.5} u tom razdoblju iznosi 11.24 µg/m³. U Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN/77/20 (1465)) propisana je granična vrijednost koncentracije PM_{2.5} tijekom kalendarske godine od 20 µg/m³. Prosječna vrijednost koncentracije PM_{2.5} za 2018. iznosila je 12.68 µg/m³, a za 2019. iznosila je 10.27 µg/m³ to jest nisu prekoračene vrijednosti iz Uredbe.

Elementna analiza provedena je XRF tehnikom pomoću koje su određene koncentracije sljedećih elemenata: S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb. Dobivene koncentracije prikazane su vremenskim nizovima dobivenih programom *R-Studio*.

Uspoređujući srednje vrijednosti izmjerene na postaji u Rijeci preuzete sa stranice Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj u promatranom razdoblju, srednja vrijednost koncentracije PM_{2.5} iznosi 10.974 µg/m³, srednja vrijednost koncentracije kalcija iznosi 0.0981 µg/m³ te srednja vrijednost koncentracije kalija iznosi 0.0818 µg/m³. Navedene vrijednosti su niže nego srednje vrijednosti tih elemenata u blizini rafinerije nafte. Od navedenih elemenata najzastupljeniji elementi u PM_{2.5} su sumpor koji je bitan sastojak nafte i kalij koji je bitan produkt izgaranja biomase. Jednako tako najzastupljeniji metali u nafti su kalcij, željezo, vanadij i nikal što se i vidi na vremenskim nizovima da su stalno prisutni.

LITERATURA

1. Agency for toxic substances and disease registry, Public Health Statement Cobalt, 2004.
dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp33-c1-b.pdf> (07.10.2023.)
2. Barahona A.A.A., Development of a Methodology for the Determination of a TXRF, Spectrometer Sensitivity curve, Chile, 2015.
3. Barišić-Jaman A., Analiza mjerenih koncentracija lebdećih čestica (PM2.5 i PM10) u zaštićenim područjima Hrvatske, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2016.
4. Brouwer P., Theory of XRF, Almelo, Netherlands: PANalytical BV, 2010.
5. Buljat A., Elementna analiza lebdećih čestica u radionici za obradu metala, Diplomski rad, Fakultet za Fiziku, Sveučilište u Rijeci, 2022.
6. Burnett C. M. L., Wikimedia Commons, Cyclonic separator, 2007.,
https://hr.wikipedia.org/wiki/Ciklonsko_odvajanje (21.08.2023.)
7. Coetzee J.J. *et al.*, Chromium in Environment, Its Toxic Effect from Chromite-Mining and Ferrochrome Industries, and Its Possible Bioremediation, Department of Chemical Engineering, University of Pretoria, Pretoria, 0002 South Africa, 2018.
8. Copper Alliance, Air Quality, 2021., dostupno na: <https://copperalliance.org/policy-focus/climate-environment/air-quality/> (07.10.2023.)
9. Čargonja M., Elementna analiza lebdećih čestica u zraku i bioloških uzoraka radnika u radionicama za obradu metala, doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2020.
10. Čargonja M, Mekterović D., Mance D., Žauhar G., Bogdanović Radović I., Zamboni I, “Characteristics of aerosol pollution in the vicinity of an oil refinery near Rijeka, Croatia,” X-Ray Spectrometry, 48 ; 5, 561–568, 2019., doi: 10.1002/xrs.3052
11. DeCicco L., Exploring ggplot2 boxplots - Defining limits and adjusting style, 2018.,
dostupno na: <https://waterdata.usgs.gov/blog/boxplots/> (21.10.2023.)
12. European Court of Auditors, Air pollution: Our health still insufficiently protected, 2018.,
dostupno na: <https://op.europa.eu/webpub/eca/special-reports/air-quality-23-2018/en/> (5.08.2023.)
13. European Environment Agency, Premature deaths due to exposure to fine particulate matter in Europe - 8th EAP, 2022., dostupno na <https://www.eea.europa.eu/ims/health-impacts-of-exposure-to> (6.08.2023.)

14. Fromme H., Twardella D., Dietrich S., Heitmann D., Schierl R., Liebl B., Rüdén H., Particulate matter in the indoor air of classrooms—exploratory results from Munich and surrounding area, *Atmospheric Environment*, Volume 41, Issue 4, 2007. , Pages 854-866, ISSN 1352-2310, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.053>
15. E. Generalić, Periodni sustav elemenata, 2023., dostupno na: <https://www.periodni.com/hr/images.html> (21.08.2023.)
16. Gieré, R., & Querol, X., Solid Particulate Matter in the Atmosphere. *Elements*, 6, 215-222, 2010. , DOI: 10.2113/gselements.6.4.215
17. *Hrvatska enciklopedija* (1941.-1945.), Antidetonatori, dostupno na: <https://hemu.lzmk.hr/natuknica.aspx?ID=2190> (07.10.2023.)
18. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, klor, 2021., dostupno na: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=31978>, (01. 10. 2023.)
19. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, mangan, 2021., dostupno na: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=38608> . (02.10. 2023.)
20. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, vidljivost, 2021. , dostupno na: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=64521>, (08.08.2023.)
21. Jacob D. J, Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton University Press, 1999
22. Jenkins R., Manne R., Robin R., Senemaud C., “Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - VIII. Nomenclature system for X-ray spectroscopy (Recommendations 1991),” *Pure and Applied Chemistry*, 63 ; 5, 735–746, 1991., doi: 10.1351/pac199163050735
23. Jimoda L. A., Effects of Particulate Matter on Human Health, the Ecosystem, Climate and Materials: a Review, *Working and Living Environmental Protection*, 27-44, 2012.
24. Jukić A., Sirova nafta-sastav i svojstva, 2019., dostupno na: https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Jukic_PPN_3_Sirova_nafta_-_sastav_i_svojstva.pdf (08.10.2023.)
25. Kumar Prajapati S., Ecological effect of airborne particulate matter on plants, *Environmental Skeptics and Critics*, 1, 12 – 22, 2012.
26. Kuzmanovski L., Organska onečišćenja u lebdećim česticama u zraku, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
27. Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj, <http://iszz.azo.hr/iskzl/help.htm> (8.8.2023.)

28. Li Y., Jin X., Yang L. *et al.* Indoor and outdoor particle concentration distributions of a typical meeting room during haze and clear-sky days, *Sci. China Technol, Sci*, 60,355-362, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11431-016-0621-7>
29. National Atmospheric Emissions Inventory, About Potassium, 2023., dostupno na https://naei.beis.gov.uk/overview/pollutants?pollutant_id=116 (05.10.2023.)
30. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 26042, Titanium Dioxide, 2004., dostupno na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Titanium-Dioxide> (07.10.2023.)
31. Z. B. Klaić, Uvod, 2012., dostupno na: https://www.chem.pmf.hr/_download/repository/1_UVOD.pdf (1.8.2023)
32. Pravilnik o zaštiti radnika od izloženosti opasnim kemikalijama na radu, graničnim vrijednostima izloženosti i biološkim graničnim vrijednostima, NN 91/2018, 2023.
33. Seinfeld J.H., Pandis S.N. , Atmospheric chemistry and physics From Air Pollution to Climate Change, Third Edition, Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2016.
34. Sofilić T., Zdravlje i okoliš, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
35. Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku, Narodne novine 77/20 (1465), 2023.
36. WHO (2022.) – – Fact sheet: Ambient (outdoor) air pollution, [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) (20.08.2023.)
37. WHO (2022.) – Fact sheet: Household air pollution and health, (26.7.2022.) <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health>
38. Yang, T.; Chen, Y.; Zhou, S.; Li, H. Impacts of Aerosol Copper on Marine Phytoplankton: A Review. *Atmosphere* **2019**, *10*, 414. <https://doi.org/10.3390/atmos10070414>
39. INA – INDUSTRIJA NAFTE d.d. Zagreb, Zahtjev za utvrđivanje objedinjenih uvjeta zaštite okoliša postojećeg INA- industrija nafte d.d. Rafinerije nafte Rijeka, 2013.
40. Zakon o zaštiti zraka, Narodne novine 127/19, 57/22, 2023.

POPIS SLIKA

1. Slika 1. Slojevi Zemljine atmosfere (Seinfeld i Pandis, 2016., prilagođeno). 3
2. Slika 2. Usporedba veličine PM_{2.5} i PM 10 s česticom pijeska i ljudskom dlakom (Sofilić, 2015.). 5
3. Slika 3. Nastanak, rast i uklanjanje lebdećih čestica iz atmosfere, (Jacob, 1999., prilagođeno). 6
4. Slika 4. Lebdeće čestice snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom u Laboratoriju za pretražnu elektronsku mikroskopiju na Fakultetu za fiziku Sveučilišta u Rijeci: a) na uzorku u blizini rafinerije nafte, b) na uzorcima u radionici za obradu metala. 7,8
5. Slika 5. Opseg prodiranja lebdećih čestica kroz dišni sustav (Jimoda, 2012., prilagođeno). 10
6. Slika 6. Utjecaji onečišćujućih tvari u zraku na ljudsko zdravlje (European Court of Auditors, 2018., prilagođeno). 12
7. Slika 7. Prikaz nekih elektronskih prijelaza prema Siegbahnovom nazivlju (Barahona, 2015.). 18
8. Slika 8. Shematski prikaz silicijevog driftnog detektora s integriranim pojačalom (Čargonja, 2020.). 19
9. Slika 9. Primjer XRF spektra koji je snimljen na uzorku iz jedne metalne radione (Čargonja, 2020.). 21
10. Slika 10. Lokacija mjerne postaje (Čargonja *et al.*, 2019.). 23
11. Slika 11. Ciklonski uzorkivač Laboratorija za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci s označenim dijelovima. 24
12. Slika 12. Shematski prikaz ciklonskog odvajачa, (Burnett, 2007.). 25
13. Slika 13. Vaga Mettler Toledo XA105 Dual range balance Laboratorija za makromolekularna istraživanja pri Centru za mikro- i nanoznanosti i tehnologije Sveučilišta u Rijeci. 26
14. Slika 14. Eksperimentalni postav za XRF tehniku u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu na Fakultetu za fiziku Sveučilišta u Rijeci (Čargonja, 2020.). 27
15. Slika 15. Periodni sustav elemenata s označenim elementima, (Generalić 2023., prilagođeno). 29
16. Slika 16. Vremenski nizovi PM_{2.5} i elementnih koncentracija s MDL-om. 31-38
17. Slika 17. Kutijasti dijagram za PM_{2.5} i promatrane elemente. Prikazani su prvi i treći kvartil, medijan te brkovi (eng. *whisker*) . 44-46

18. Slika 18. Tablica korelacije među ementima koji se nalaze u lebdećim česticama. U donjem trokutu prikazani su grafovi raspršenja, dijagonala prikazuje raspodjele elemenata po koncentracijama gdje x-osi su koncentracije, a y-osi učestalost, a gornji trokut Pearsonove koeficijente korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,00$).

48

POPIS TABLICA

1. Tablica 1. Spojevi koji se nalaze u onečišćenom zraku i njihov utjecaj na ljudsko zdravlje (Jimoda, 2012.) 10
2. Tablica 2. Utjecaj teških metala koji mogu biti sadržani u lebdećim česticama i njihov utjecaj na ljudsko zdravlje (Jimoda, 2012.). 11
3. Tablica 3. Granične (GV) i ciljne vrijednosti (CV) za pojedine lebdeće čestice u vanjskom zraku propisane Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN/77/20 (1465)). 13
4. Tablica 4. Određivanje indeksa kvalitete zraka na osnovi koncentracija onečišćujućih tvari danih u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj). 14
5. Tablica 5. Granične vrijednosti izloženosti (GVI) i kratkotrajne granične vrijednosti izloženosti (KGVI) opasnim tvarima u ukupnoj (U) i respirabilnoj (R) prašini propisane Pravilnikom zaštiti radnika od izloženosti opasnim kemikalijama na radu, graničnim vrijednostima izloženosti i biološkim graničnim vrijednostima (NN 91/2018, 2023.). 16
6. Tablica 6. Tanki standardi korišteni u kalibraciji XRF sustavu u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu. 28
7. Tablica 7. Vrijednosti MDL-a za pojedine elemente. 30
8. Tablica 8. Minimalne i maksimalne vrijednosti, medijan te prvi i treći kvartil za PM_{2.5} i promatrane elemente. 42
9. Tablica 9. Srednje vrijednosti i relativni udio. 43
10. Tablica 10. Objašnjenje povezanosti na temelju apsolutne vrijednosti Pearsovog koeficijenta korelacije. 47