

Masene koncentracije ugljika u zraku na području Nacionalnog parka Plitvička jezera

I. Šimić*, R. Godec, I. Bešlić i S. Davila

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada,
Ksaverska cesta 2, 10 000 Zagreb

DOI: 10.15255/KUI.2018.023

KUI-54/2018

Prispjelo 17. travnja 2018.

Prihvaćeno 15. lipnja 2018.

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sažetak

Praćenje razina koncentracija $PM_{2,5}$ frakcije lebdećih čestica kao i određivanje njihova kemijskog sastava od velike je važnosti s obzirom na to da su brojna istraživanja pokazala povezanost te frakcije čestica i štetnih učinaka na zdravlje ljudi i kvalitetu okoliša. Na mjernoj postaji smještenoj na području Nacionalnog parka Plitvička jezera sakupljeni su 24-satni uzorci frakcije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ na filtrima od kvarcnih vlakana tijekom 2015. godine. Masene koncentracije frakcije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ određivane su referentnom gravimetrijskom metodom, dok su masene koncentracije organskog (OC) i elementnog (EC) ugljika određene metodom termičko-optičke transmisije. Najviše masene koncentracije lebdećih čestica, OC-a i EC-a izmjerene su ljeti, dok su najniže izmjerene zimi.

Ključne riječi

$PM_{2,5}$, EC, OC, OC/EC omjer, SOC

1. Uvod

Čestice suspendirane u zraku kroz dulja razdoblja, od nekoliko sati do više tjedana i mjeseci, nastale kao posljedica različitih prirodnih ili antropogenih aktivnosti nazivaju se lebdeće čestice.¹ Kemijski sastav čestica varira, a ovisi o godišnjem dobu, meteorološkim parametrima, o vrsti i svojstvima izvora te o veličini i starosti samih čestica. U njihovu sastavu nalaze se razni kemijski spojevi, poput nitrata, sulfata, organskih spojeva, metala, soli i molekula vode.² Različit sastav onečišćujućih tvari u zraku, vrijeme izloženosti i činjenica da su ljudi obično izloženi smjesi onečišćujućih tvari, uzrokuju štetne učinke na ljudsko zdravlje, poput arterioskleroze, neželjenih ishoda trudnoće te bolesti dišnih puteva kod djece, a ponajprije su pogođeni kardiovaskularni i respiratorni sustav.^{3–6} Osim na ljudsko zdravlje, lebdeće čestice utječu i na kvalitetu okoliša uzrokujući smanjenu vidljivost.^{7,8} Veličina čestica određuje njihovu depoziciju u respiratornom traktu čovjeka. Lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od $2,5 \mu m$ ($PM_{2,5}$), tj. fine čestice, talože se u plućima.

Glavni oblici ugljika prisutni u uzorcima lebdećih čestica su elementni ugljik (EC), organski ugljik (OC) i karbonatni ugljik (CC). Elementni ugljik vidljiva je komponenta lebdećih čestica u atmosferskom zraku kemijske strukture slične grafitu. U atmosferskim uvjetima je inertan, nehlapljiv, netopljiv u otapalima te apsorbira valne duljine iz vidljivog, bliskog infracrvenog i ultraljubičastog područja.

EC koji potječe od ugljena nastaje sagorijevanjem pri nižim temperaturama, dok EC iz čađe nastaje pri višim temperaturama kondenzacijom ugljikovodika u plinovitoj fazi ili kontroliranom pirolizom i djelomičnim sagorijevanjem ugljikovodika. Elementni ugljik ima veliku specifičnu površinu i dobar je nosilac onečišćujućih plinova i spojeva prisutnih u zraku koja mogu imati kancerogena i mutagena svojstva, a istražuje se zbog mogućih štetnih učinaka na zdravlje ljudi i učinaka na okoliš.

Organska tvar u atmosferi je složena i sadrži stotine organskih spojeva, a OC je samo jedna od frakcija organske tvari. Hlapljivi organski spojevi, karbonilni spojevi, postoje organske onečišćujuće tvari, policiklički aromatski ugljikovodici, poliklorirani bifenili, poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini, poliklorirani dibenzofurani, polibromirani difenil-eteri, različiti organoklorovi pesticidi, fenolni spojevi i terpeni ubrajaju se u organske spojeve koji su identificirani u lebdećim česticama. Primarni izvori OC-a mogu biti prirodni (emisije biljnih spora i peludi, šumski požari, vulkanske erupcije) i antropogeni (izgaranje fosilnih goriva i biomasa) koji emitiraju OC izravno u atmosferu. Sekundarni OC nastaje pretvorbom plinovitih onečišćujućih organskih tvari u zraku.^{5,6,9}

Cilj rada je bio analizirati koncentracije ugljika u lebdećim česticama $PM_{2,5}$ u zaštićenom području Hrvatske, Nacionalnom parku Plitvička jezera, tijekom 2015. godine te uočiti razlike u vrijednostima koncentracija između sezona.

* Autor za dopisivanje: Iva Šimić, mag. ing. cheming
e-pošta: isimic@imi.hr

2. Eksperimentalni dio

2.1. Mjerna postaja

Mjerna postaja državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka Plitvička jezera smještena je u mjestu Plitvica Selo, na 704 m nadmorske visine, 44° 53' 57.60" sjeverne geografske širine i 15° 36' 35.20" istočne geografske duljine. Zona na kojem se nalazi mjerna postaja je ruralna, a u odnosu na izvor emisije tip mjerne postaje je pozadinski. Pozadinska mjerna postaja udaljena je nekoliko kilometara od izravnog utjecaja lokalnih izvora onečišćenja (kućna ložišta, cestovni promet, poljoprivreda, industrija). Zbog utjecaja planinskog masiva Velebita prevladava umjerena planinska klima unatoč blizini mediteranskog područja.



Slika 1 – Položaj mjerne postaje na području Nacionalnog parka Plitvička jezera

Fig. 1 – Monitoring site location

2.2. Sakupljanje uzoraka

24-satni uzorci frakcije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ sakupljeni su na filtrima od kvarcnih vlakana (Pallflex Tissuequartz 2500QAT-UP) promjera 47 mm iz približnog volumena zraka od 55 m³ tijekom 2015. godine, 30 ± 1 dan u svakoj sezoni. Filtri su prije uzorkovanja žareni tijekom 3 h na 900 °C u peći za žarenje po unaprijed unesenom temperaturnom programu. Za sakupljanje uzoraka upotrijebljen je sekvencijalni sakupljač Sven Leckel Sequential Sampler SEQ47/50, u kojem se filtri automatski mijenjaju nakon svakih 24 h tijekom razdoblja od dva tjedna.

Iz sakupljenih uzoraka određene su masene koncentracije frakcije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ gravimetrijskom metodom (HRN EN 12341:2014). Kondicioniranje i vaganje filtara provodilo se u uvjetima konstantne temperature (19 – 21 °C) i relativne vlažnosti zraka (45 – 50 %).

2.3. Analiza uzoraka

Sadržaj ugljika u frakciji lebdećih čestica $PM_{2,5}$ određen je na analizatoru ugljika s plameno-ionizacijskim detektorom metodom termičko-optičke transmisije (TOT) uz primjenu temperaturnog protokola Quartz, sukladno normi SIST-TP CEN/TR 16243:2011. Metoda se temelji na različitim toplinskim i optičkim svojstva EC i OC, a sastoji se od dvije temperaturne faze zagrijavanja. Termička desorpcija ugljika s filtra započinje u inertnoj atmosferi čistog helija, gdje se pećnica zagrijava po temperaturnom programu koji uključuje četiri temperaturna koraka (250 °C, 500 °C, 650 °C i 850 °C) i nastavlja se u drugoj fazi koja se odvija u mješovitoj atmosferi (90 % helija i 10 % kisika) po temperaturnom programu koji također uključuje četiri temperaturna koraka (650 °C, 750 °C, 850 °C i 940 °C).

Ugljik desorbiran s filtra katalitički se oksidira u CO₂ koji se neizravno mjeri s plameno ionizacijskim detektorom (FID) nakon kvantitativnog prevođenja u metan.¹⁰ U idealnom slučaju, cijeli sadržaj OC-a trebao bi se desorbirati tijekom prvog koraka, a EC-a oksidirati pri višoj temperaturi. To, međutim, nije slučaj s obzirom na to da se frakcija OC-a pirolitički pretvara u EC. Točka u kojoj je vrijednost intenziteta lasera u drugoj fazi jednaka onoj na početku analize naziva se *split time* i dijeli OC od EC-a. Analiza i radni uvjeti detaljnije su opisali R. Godec i sur.^{11,12}

Za statističku obradu i analiziranje podataka primijenjen je računalni program *Statistica 13.2*.

3. Rezultati i rasprava

U tablici 1 prikazani su statistički parametri za masene koncentracije frakcije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ te EC-a i OC-a u njima izmjerene po sezonama. Tijekom promatranog razdoblja prosječne masene koncentracija frakcije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ kretale su se na području Nacionalnog parka Plitvička jezera u rasponu vrijednosti od 5,0 μg m⁻³ do 9,6 μg m⁻³. Dobivene vrijednosti dobro se slažu s vrijednostima koje su objavili A. Dinoi i sur.¹³ u svojim istraživanjima za ruralne pozadinske postaje u Italiji izmjerene u hladnijem razdoblju godine (3,0 – 10,4 μg m⁻³).

Srednje mjesečne masene koncentracije EC-a na području Nacionalnog parka Plitvička jezera u razdoblju mjerenja kretale su se između 0,20 μg m⁻³ i 0,30 μg m⁻³. Analizom varijance i *t*-testom utvrđeno je postojanje statistički značajnih razlika (*p* < 0,05) u srednjim mjesečnim masenim koncentracijama EC-a između zime i jeseni te ljeta i jeseni. S obzirom na slab utjecaj prometa na ruralnim mjernim mjestima mogu se očekivati niže koncentracije EC-a na području Nacionalnog parka Plitvička jezera neovisno o razdoblju mjerenja.

Tablica 1 – Statistički parametri izmjerenih onečišćujućih tvari

Table 1 – Statistical parameters of measured pollutants

Statistički parametri Statistical parameters	Masene koncentracije/ $\mu\text{g m}^{-3}$ Mass concentrations/ $\mu\text{g m}^{-3}$											
	zima winter			proljeće spring			ljeto summer			jesen autumn		
	PM _{2,5}	EC	OC	PM _{2,5}	EC	OC	PM _{2,5}	EC	OC	PM _{2,5}	EC	OC
N	31	31	31	30	30	30	31	31	31	31	31	31
$\bar{\gamma}$	5,0	0,20	2,0	7,5	0,23	2,2	9,6	0,20	2,9	9,0	0,30	2,5
STD	2,3	0,08	0,8	3,4	0,07	0,9	4,5	0,06	1,1	7,4	0,18	1,9
γ_{\min}	1,8	0,08	0,7	2,4	0,10	0,9	2,3	0,11	0,1	2,1	0,10	0,6
γ_{50}	4,9	0,19	1,9	6,9	0,23	2,2	9,4	0,20	3,2	6,3	0,25	1,8
γ_{\max}	11,0	0,37	4,1	17,8	0,39	4,7	21,9	0,44	5,3	31,6	0,79	7,7

N – broj uzoraka / number of samples, $\bar{\gamma}$ – srednja vrijednost / average value, STD – standardna devijacija / standard deviation, γ_{\min} – najniža vrijednost / minimum value, γ_{50} – medijan / median, γ_{\max} – najviša vrijednost / maximum value

Srednje masene koncentracije frakcije PM_{2,5} i OC-a u njima sezonski variraju i to u sljedećem nizu: ljeto > jesen > proljeće > zima. Dobiveni rezultati mjerenja nisu u skladu s literarnim podacima za takav tip mjerne postaje gdje se maksimalne masene koncentracije frakcije PM_{2,5} i OC-a u njima očekuju u hladnijem razdoblju godine, a minimumi u toplijem razdoblju godine. Imisije onečišćujućih tvari iz malih kućnih ložišta na ugljen, loživo ulje ili drvo ograničene su na sezonu grijanja, pa su kućna ložišta u zimskim mjesecima dominantni lokalni izvor imisije lebdećih čestica za ruralna područja.

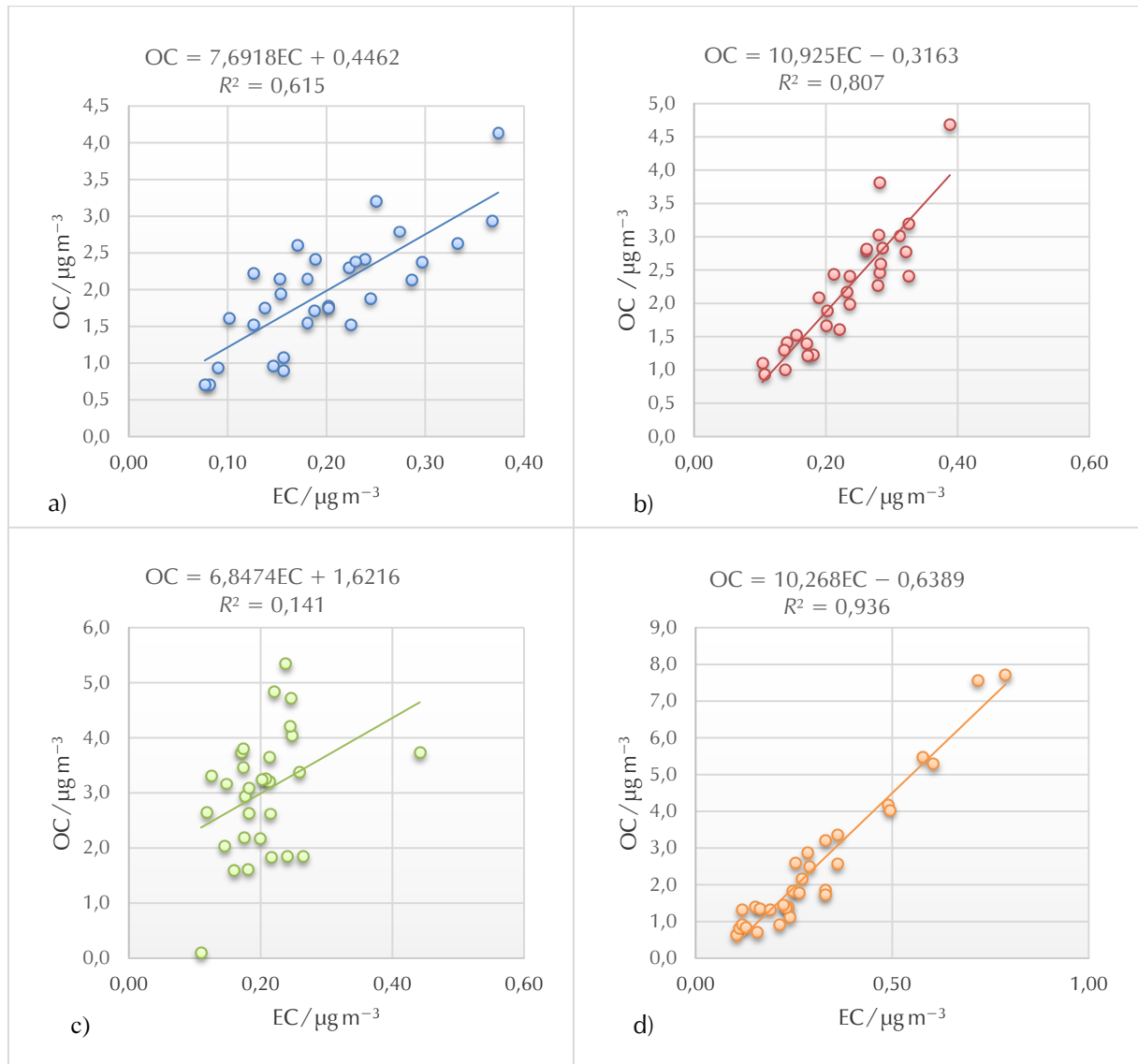
Najviše dnevne vrijednosti masenih koncentracija EC-a i OC-a u frakciji lebdećih čestica PM_{2,5} izmjerene su u jesen i iznosile su 0,79 $\mu\text{g m}^{-3}$ i 7,7 $\mu\text{g m}^{-3}$. Najniža dnevna vrijednost masene koncentracije EC-a zabilježena je zimi i iznosila je 0,08 $\mu\text{g m}^{-3}$, dok je najniža dnevna masena koncentracija OC-a zabilježena ljeti i bila je 0,1 $\mu\text{g m}^{-3}$. Dobivene su vrijednosti niže u odnosu na literarne podatke za takav tip mjerne postaje. Tako su R. Codec i sur.¹⁴ u svojim istraživanjima određivali ugljik u frakciji lebdećih čestica PM₁₀ (lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm) sakupljenih u Republici Hrvatskoj u ruralnom području opterećenom onečišćujućim tvarima iz kućnih ložišta na drva u toplijem dijelu godine te je najviše dnevne vrijednosti masenih koncentracija EC-a i OC-a zabilježila tijekom proljeća, a iznosile su 1,70 $\mu\text{g m}^{-3}$ i 18,1 $\mu\text{g m}^{-3}$. Nadalje, K. E. Yttri i sur.¹⁵ su u svojim istraživanjima proveli mjerenja EC-a i OC-a u frakciji lebdećih čestica PM₁₀ na 12 ruralnih mjernih postaja diljem Europe te su za većinu mjernih

postaja najviše prosječne masene koncentracije OC-a postignute u zimskom razdoblju mjerenja (1,25 – 11,6 $\mu\text{g m}^{-3}$), dok su se u ljetnom razdoblju mjerenja vrijednosti kretale od 1,03 $\mu\text{g m}^{-3}$ do 4,96 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Korelacija između masenih koncentracija OC-a i EC-a u frakciji lebdećih čestica PM_{2,5} tijekom sezona na području Nacionalnog parka Plitvička jezera prikazana je grafički na slici 2. Tijekom proljeća i jeseni pronađena je dobra korelacija između masenih koncentracija OC-a i EC-a u frakciji lebdećih čestica PM_{2,5}, što potvrđuje velika vrijednost koeficijenta determinacije ($R^2 = 0,81$ za proljeće i $R^2 = 0,94$ za jesen), a upućuje na isti izvor imisije OC-a i EC-a na području Nacionalnog parka Plitvička jezera. Nadalje, izrazito niska korelacija između OC-a i EC-a i visoka vrijednost omjera OC/EC (OC/EC = 15,0) za vrijeme ljetnog razdoblja mjerenja ukazuju na prisutnost različitih izvora imisija OC-a i EC-a te na doprinos sekundarnih organskih aerosola.

3.1. Procjena sekundarnog organskog ugljika

Iako su mnoga istraživanja usmjerena na proučavanje spojeva ugljika u lebdećim česticama, njegove kemijske karakteristike i mehanizmi nastajanja nisu potpuno razjašnjeni. Nadalje, kvantificiranje primarnog i sekundarnog OC-a velik je izazov zbog nekoliko razloga, kao što su procesi raspadanja OC-a na primarni i sekundarni organski ugljik, potencijalne pogreške prilikom uzorkovanja i analize, utjecaj meteoroloških parametara tijekom razdoblja mjerenja, itd.



Slika 2 – Korelacija između masenih koncentracija OC-a i EC-a u frakciji lebdećih čestica PM_{2,5} tijekom sezona na području Nacionalnog parka Plitvička jezera: a) zima, b) proljeće, c) ljeta, d) jesen

Fig. 2 – Correlations between OC and EC mass concentrations in PM_{2,5} during seasons at the Plitvice Lakes National Park: a) winter, b) spring, c) summer, d) autumn

Stoga se za procjenu SOC-a primjenjuje nekoliko neizravnih metoda, među kojima se najviše primjenjuje metoda u kojoj se za procjenu upotrebljava najniža vrijednost omjera izmjerenih masenih koncentracija OC-a i EC-a:¹⁶

$$SOC = OC_{EKS} - POC \quad (1)$$

$$POC = EC_{EKS} \cdot \left(\frac{OC}{EC} \right)_{MIN} \quad (2)$$

gdje su OC_{EKS} i EC_{EKS} izmjerene masene koncentracije OC-a i EC-a, dok $\left(\frac{OC}{EC} \right)_{MIN}$ predstavlja najnižu vrijednost omjera izmjerenih masenih koncentracija OC-a i EC-a za svaku sezonu.

Sezonske prosječne vrijednosti omjera OC/EC, procijenjene masene koncentracije SOC-a te maseni udjeli SOC-a u ukupnom OC-u na području Nacionalnog parka Plitvička jezera prikazane su u tablici 2.

Tablica 2 – Sezonske prosječne vrijednosti omjera OC/EC, procijenjene masene koncentracije SOC-a te maseni udjeli SOC-a u ukupnom OC-u na području Nacionalnog parka Plitvička jezera

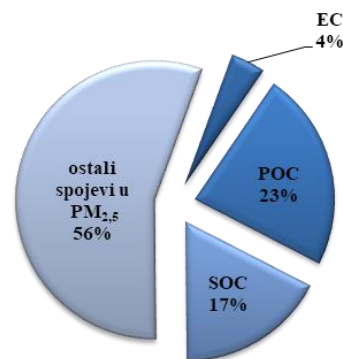
Table 2 – Average seasonal values of OC/EC ratio, estimated SOC mass concentrations and SOC mass contribution to total OC mass at the Plitvice Lakes National Park

Sezona Season	OC/EC	SOC/ $\mu\text{g m}^{-3}$	SOC/OC/%
zima winter	10,3	0,86	43
proljeće spring	9,4	0,65	29
ljetno summer	15,0	1,86	94
jesen autumn	7,7	1,20	48

Vrijednosti omjera OC/EC veće od 3 mogu ukazati na procese nastajanja sekundarnih organskih aerosola (SOA).¹⁷ U ovome radu za provedeno razdoblje mjerenja prosječne vrijednosti omjera OC/EC kreću se u rasponu od 7,7 do 15,0, što je slično vrijednostima koje su dobili autori u svojim istraživanjima za ruralna mjerna mjesta diljem Europe^{13,18,19} što potvrđuje i velik doprinos mase SOC-a ukupnoj masi OC-a (29 – 94 %). Prema literaturnim podatcima¹⁹ za ruralna mjerna mjesta očekuju se maksimalne vrijednosti omjera OC/EC u hladnijem razdoblju godine, što nije dobiveno za područje Nacionalnog parka Plitvička jezera u provedenom razdoblju mjerenja.

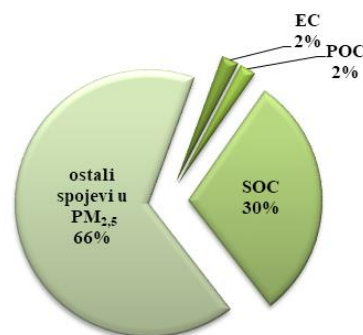
Najviša prosječna masena koncentracija SOC-a dobivena je ljeti i iznosi $1,86 \mu\text{g m}^{-3}$, pri čemu je maseni udio SOC-a u ukupnom OC-u 94 %, dok je najniža postignuta u proljeće s udjelom SOC-a od 29 %. Visok udio SOC-a tijekom ljetnih mjeseci posljedica je povoljnih meteoroloških uvjeta (visoke temperature i intenzivnije Sunčevo zračenje) za fotokemijsku aktivnost i proizvodnju sekundarnog organskog ugljika.

Maseni udjeli ugljika u ukupnoj masi frakcije lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$ tijekom zime i ljeta prikazani su na slikama 3 i 4, gdje je zimi zapažen veći doprinos mase ugljika ukupnoj masi frakcije lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$ (44 %) u odnosu na ljetno (34 %). Doprinos mase EC-a ukupnoj masi frakcije lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$ 10 je puta manji zimi, to jest 16 puta ljeti u odnosu na doprinos mase OC-a. Nadalje, vidljiva je razlika u sastavu POC-a i SOC-a u ukupnom OC-u ovisno o sezoni, pri čemu je maseni udio SOC-a u ukupnoj masi frakcije lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$ 1,8 puta veći ljeti zimi.



Slika 3 – Maseni udjeli ugljika u ukupnoj masi frakcije lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$ tijekom zime

Fig. 3 – Carbonaceous species fractions in the $\text{PM}_{2,5}$ at the Plitvice Lakes in the winter



Slika 4 – Maseni udjeli ugljika u ukupnoj masi frakcije lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$ tijekom ljeta

Fig. 4 – Carbonaceous species fractions in the $\text{PM}_{2,5}$ at the Plitvice Lakes in the summer

4. Zaključak

Najviše prosječne masene koncentracije frakcije lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$ određene su u ljetno, dok su najniže prosječne masene koncentracije zabilježene zimi. Dobiveni rezultati nisu u skladu s literaturnim podatcima, gdje se u hladnijem razdoblju godine očekuju najviše masene koncentracije.

Najviša prosječna masena koncentracija OC-a postignuta je ljeti i iznosi $2,9 \mu\text{g m}^{-3}$ s masenim udjelom od 32 % u ukupnoj masi frakcije lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$, dok je u jesen najviša prosječna masena koncentracija EC-a iznosila $0,30 \mu\text{g m}^{-3}$ s masenim udjelom od 3 % u ukupnoj masi frakcije lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$.

Masene koncentracije i maseni udjeli EC-a u ukupnoj frakciji lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$ ne osciliraju tijekom provedenog razdoblja mjerenja. Promet kao jedan od

izvora EC-a konstantnog je i smanjenog intenziteta, što se može i očekivati za takav tip mjerne postaje, tj. za ruralnu pozadinsku postaju.

Maseni udjeli SOC-a u ukupnoj frakciji lebdećih čestica PM_{2,5} kreću se u rasponu od 9 do 30 %. Rezultati pokazuju da je SOC važna komponenta u ukupnoj masi frakcije lebdećih čestica PM_{2,5} na području Nacionalnog parka Plitvička jezera, što upućuje na značajan trend sekundarne pretvorbe plinovitih onečišćujućih čestica organskih tvari prisutnih u zraku.

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

- CC – karbonatni ugljik
– carbonate carbon
- EC – elementni ugljik
– elemental carbon
- FID – plameno ionizacijski detektor
– flame ionization detector
- OC – organski ugljik
– organic carbon
- PM₁₀ – frakcija lebdećih čestica ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm
– particles with an equivalent aerodynamic diameter less than 10 μm
- PM_{2,5} – frakcija lebdećih čestica ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 μm
– particles with an equivalent aerodynamic diameter less than 2.5 μm
- POC – primarni organski ugljik
– primary organic carbon
- SOC – sekundarni organski ugljik
– secondary organic carbon
- TOT – termičko-optička transmisija
– thermal-optical transmission

Literatura

References

1. U. Pöschl, Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects, *Angew. Chemie – Int. Ed.* **44** (46) (2005) 7520–7540, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200501122>.
2. H. Vreeland, J. J. Schauer, A. G. Russell, J. D. Marshall, A. Fushimi, G. Jain, K. Sethuraman, V. Verma, S. N. Tripathi, M. H. Bergin, Chemical characterization and toxicity of particulate matter emissions from roadside trash combustion in urban India, *Atmos. Environ.* **147** (2016) 22–30, doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.041>.
3. J. L. Mauderly, J. C. Chow, Health effects of organic aerosols, *Inhal. Toxicol.* **20** (2008) 257–288, doi: <https://doi.org/10.1080/08958370701866008>.
4. P. Roombout, H. Bloemen, L. Van Bree, E. Buring, F. R. Cassee, P. Fischer, J. Freijer, H. Kruize, M. Marra, A. Opperhuizen, Health risks in relation to air quality, especially particulate matter, RIVM report 650010 020 (2000).
5. A. Zanobetti, J. Schwartz, The effect of particulate air pollution on emergency admissions for myocardial infarction: A multicity case-crossover analysis, *Environ. Health Perspect.* **113** (8) (2005) 978–982, doi: <https://doi.org/10.1289/ehp.7550>.
6. E. Boldo, S. Medina, A. Le Tertre, F. Hurley, H.-G. Mücke, F. Ballester, I. Aguilera, D. Eilstein, Health impact assessment of long-term exposure to PM_{2,5} in 23 European cities, *Eur. J. Epidemiol.* **21** (6) (2006) 449–458, doi: <https://doi.org/10.1007/s10654-006-9014-0>.
7. J. J. Lin, H. S. Tai, Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan, *Atmos. Environ.* **35** (15) (2001) 2627–2636, doi: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00444-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00444-1).
8. J. C. Chow, J. G. Watson, P. K. K. Louie, L. W. A. Chen, D. Sin, Comparison of PM_{2,5} carbon measurement methods in Hong Kong, China, *Environ. Pollut.* **137** (2) (2005) 334–344, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.01.006>.
9. R. Godec, Ugljik u lebdećim česticama u zraku, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **59** (4) (2008) 309–318.
10. M. E. Birch, R. A. Cary, Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Sci. Technol.* **25** (1996) 221–241, doi: <https://doi.org/10.1080/02786829608965393>.
11. R. Godec, I. Jakovljević, K. Šega, M. Čačković, I. Bešlić, S. Davila, G. Pehnek, Carbon species in PM₁₀ particle fraction at different monitoring sites, *Environ. Pollut.* **216** (2016) 700–710, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.034>.
12. R. Godec, M. Čačković, K. Šega, I. Bešlić, Winter mass concentrations of carbon species in PM₁₀, PM_{2,5} and PM₁ in Zagreb air, Croatia, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **89** (5) (2012) 1087–1090, doi: <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0787-4>.
13. A. Dinoi, D. Cesari, A. Marinoni, P. Bonasoni, A. Riccio, E. Chianese, G. Tirimberio, A. Naccarato, F. Sprovieri, V. Andreoli, S. Moretti, D. Gullì, C. R. Calidonna, I. Ammoscato, D. Contini, Inter-comparison of carbon content in PM_{2,5} and PM₁₀ collected at five measurement sites in Southern Italy, *Atmosphere* **8** (12) (2017) 243, doi: <https://doi.org/10.3390/atmos8120243>.
14. R. Godec, Vremenska i prostorna razdioba ugljika u lebdećim česticama u zraku, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet (2013).
15. K. E. Yttri, W. Aas, A. Bjerke, J. N. Cape, F. Cavalli, D. Ceburnis, C. Dye, L. Emblico, M. C. Facchini, C. Forster, Elemental and organic carbon in PM₁₀: A one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP, *Atmos. Chem. Phys.* **7** (22) (2007) 5711–5725, doi: <https://doi.org/10.5194/acp-7-5711-2007>.
16. L. M. Castro, C. A. Pio, R. M. Harrison, D. J. T. Smith, Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmos. Environ.* **33** (17) (1999) 2771–2781, doi: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00331-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00331-8).
17. J. C. Chow, J. G. Watson, Z. Lu, D. H. Lowenthal, C. A. Frazier, P. A. Solomon, R. H. Thuillier, K. Magliano, Descriptive analysis of PM_{2,5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJAQS/AUSPEX, *Atmos. Environ.* **30** (12) (1996) 2079–2112, doi: [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00402-5](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00402-5).

18. C. A. Pio, M. Legrand, M. Legrand, T. Oliveira, J. Afonso, C. Santos, A. Caseiro, P. Fialho, F. Barata, H. Puxbaum, A. Sanchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, A. Gelencsér, S. Preunkert, M. Schock, Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe, *J. Geophys. Res. Atmos.* **112** (23) (2007) 1–15, doi: <https://doi.org/10.1029/2006JD008038>.
19. C. Pio, M. Cerqueira, R. M. Harrison, T. Nunes, F. Mirante, C. Alves, C. Oliveira, A. Sanchez de la Campaa, B. Artíñano, M. Matos, OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon, *Atmos. Environ.* **45** (34) (2011) 6121–6132, doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.045>.

SUMMARY

Carbon Mass Concentrations in the Air at the Plitvice Lakes National Park

Iva Šimić, Ranka Godec, Ivan Bešlić, and Silvije Davila*

Monitoring the level of PM_{2.5} mass concentration and determining their chemical composition is of great importance given that numerous studies have shown a connection between this particle fraction and harmful effects on human health and the environment. The 24-hour PM_{2.5} samples were collected on quartz fibre filters throughout 2015 at a sampling site located within the Plitvice Lakes National Park. Mass concentrations of PM_{2.5} were determined gravimetrically, while carbon contents were measured using thermal-optical transmission method. The highest mass concentrations of PM_{2.5}, organic carbon (OC), and elemental carbon (EC) were observed in summer, while the lowest were detected in winter.

Keywords

PM_{2.5}, EC, OC, OC/EC mass ratio, SOC

*Institute for Medical Research and Occupational Health,
Ksaverska cesta 2, POB 291
HR-10 001 Zagreb, Croatia*

Received April 17, 2018

Accepted June 15, 2018

