



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Iva Smoljo

**RASPODJELA ORGANSKIH ONEČIŠĆUJUĆIH
TVARI U ZRAKU, UKUPNOJ TALOŽNOJ TVARI I
TLU U GRADU ZAGREBU I NJEGOVOJ OKOLICI**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2024.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Iva Smoljo

**DISTRIBUTION OF ORGANIC POLLUTANTS IN THE
AIR, TOTAL DEPOSITED MATTER, AND IN SOIL IN
THE CITY OF ZAGREB AND ITS SURROUNDINGS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2024

PROŠIRENI SAŽETAK NA HRVATSKOM

Onečišćenje zraka predstavlja ozbiljan globalni problem, uzrokujući godišnje milijune prijevremenih smrti diljem svijeta. Lebdeće čestice u zraku, posebno frakcija aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}) i frakcija aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$), dokazano negativno utječu na zdravlje ljudi, izazivajući respiratorna i kardiovaskularna oboljenja te povećavajući rizik od različitih bolesti, uključujući rak. Ove čestice, sastavljene od različitih spojeva, o kojima ovisi i njihova toksičnost, mogu ostati u zraku dulje vremensko razdoblje. Prisutnost više različitih vrsta štetnih tvari u lebdećim česticama kao što su metali i organski spojevi može rezultirati sinergističkim toksičnim učincima. Atmosfersko taloženje, koje uključuje suho i mokro taloženje, ključan je mehanizam uklanjanja onečišćujućih tvari iz zraka koje na taj način dopijevaju u tlo gdje se talože te djeluju štetno na okoliš i posljedično na ljudsko zdravlje. Osim procesima taloženja iz zraka onečišćenje tla istraživanim spojevima uzrokuju i ljudske aktivnosti kao što su slučajna izlivanje nafte ili ostalih naftnih derivata, neodgovarajuće odlaganje otpada i požari.

Od spojeva koji štetno djeluju na okoliš i ljudsko zdravlje, posebna pažnja usmjerena je na policikličke aromatske ugljikovodike (PAU), poliklorirane bifenile (PCB) i organoklorove pesticide (OCP) jer se mogu prenositi atmosferom na velike udaljenosti i ostati prisutni u različitim sastavnicama okoliša dulje vremensko razdoblje. PCB-i i OCP-i pripadaju grupi postojanih organskih onečišćujućih tvari koje karakterizira velika postojanost, bioakumulacija i toksičnost u okolišu. Iako je njihova upotreba zabranjena ili ograničena, i dalje su prisutni u okolišu, posebno u zraku, tlu i vodi.

Prema zakonskim obvezama u Europskoj uniji, PAU-i, poznati po kancerogenom djelovanju, prate se u frakciji lebdećih čestica PM_{10} . PCB-i i OCP-i nisu obuhvaćeni propisima za zaštitu zraka. Postojeći podaci za jugoistočnu Europu o PAU-ima u frakcijama lebdećih čestica PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ i PM_1 (frakcija aerodinamičkog promjera manjeg od 1 μm) ukazuju na izrazite sezonske varijacije PAU-a s povišenim koncentracijama zimi. Međutim, procjena rizika zbog izloženosti tim spojevima u lebdećim česticama napravljena je samo za neke lokacije, a podaci o koncentracijama PCB-a i OCP-a u lebdećim česticama u Hrvatskoj su rijetki.

Istraživanja koja obuhvaćaju istovremeno određivanje PAU-a, PCB-a i OCP-a u ukupnoj taložnoj tvari (UTT) rijetka su i često usmjerena samo na jednu grupu spojeva kako zbog složene i

dugotrajne metode pripreme uzorka tako i zbog kemijskih analiza koje zahtijevaju skupu analitičku opremu. Nadalje, usporedba rezultata je otežana zbog različitih izvedbi sakupljača ovisno o tome koja se vrsta taložne tvari uzorkuje. Praćenje ovih spojeva u zraku, taložnoj tvari i tlu ključno je za procjenu njihovog utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje. Međutim, nedostatak podataka i sustavnih istraživanja u Hrvatskoj predstavljaju izazov u razumijevanju i upravljanju ovim problemom.

Cilj ovog doktorskog rada bio je utvrditi razine PAU-a, PCB-a i OCP-a u lebdećim česticama u zraku, UTT-u i tlu te ispitati njihovu prostornu i vremensku raspodjelu u Gradu Zagrebu i njegovoj okolini. Nadalje, cilj je bio istražiti međusobne odnose određivanih organskih onečišćujućih tvari i njihovu raspodjelu između zraka i tla, utvrditi potencijalne dominantne izvore onečišćenja te procijeniti zdravstvene i ekološke rizike s obzirom na izloženost tim onečišćujućim tvarima.

U prvom dijelu istraživanja provedena su preliminarna ispitivanja u kojima je ispitana učinkovitost različitih tipova sakupljača UTT-a te optimirana metoda pripreme uzoraka UTT-a za istovremeno određivanje spojeva iz sve tri grupe. Uspoređene su različite metode pripreme čvrstih uzoraka za određivanje PAU-a, PCB-a i OCP-a u lebdećim česticama u zraku i tlu te je odabran postupak s optimalnim iskorištenjima za sve tri grupe spojeva.

Uzorci frakcije lebdećih čestica PM_{10} , UTT-a i tla skupljani su na različito onečišćenim lokacijama u Gradu Zagrebu i okolici u vremenskom razdoblju od svibnja 2020. do svibnja 2023. godine. Kontinuirano su sakupljani mjesečni uzorci UTT-a tijekom tri godine na deset lokacija i tjedni uzorci frakcije lebdećih čestica PM_{10} na jednom mjernom mjestu tijekom 2022. godine. Na istim lokacijama sakupljeni su i kompozitni uzorci površinskog sloja tla u kojem su određene fizikalne i kemijske značajke tla te elementni sastav.

Dobiveni podaci obrađeni su alatima univarijantne analize. Utvrđena je prostorna i vremenska raspodjela određivanih spojeva u UTT-u te prostorna raspodjela u tlu. Ispitan je utjecaj fizikalno-kemijskih značajki tla na akumulaciju organskih onečišćujućih tvari u površinski sloj tla. Ispitani su međusobni odnosi svih određenih organskih onečišćujućih tvari i njihova raspodjela između lebdećih čestica u zraku, UTT-a i tla. Utvrđeni su potencijalni izvori onečišćenja primjenom tehnika dijagnostičkih omjera te multivarijantnim metodama faktorske analize, analize glavnih komponenata i rojne analize. Procijenjen je zdravstveni rizik zbog izloženosti ljudi tim spojevima i ekološki rizik.

Uzorkovanje UTT-a pomoću sakupljača izvedbe boca-lijevak pokazalo se učinkovitijim za uzorkovanje PAU-a, PCB-a i OCP-a u usporedbi s izvedbom otvorene staklene boce. Za pripremu uzoraka UTT-a optimalna je bila ekstrakcija na čvrstoj fazi, pri čemu je silikagel korišten kao sorbens, a uzastopno eluiranje provedeno je *n*-heksanom i metilen kloridom. Tlačna ekstrakcija otapalom bila je najučinkovitija metoda pripreme uzoraka lebdećih čestica. Za pripremu uzoraka tla kao optimalan postupak za sve tri grupe spojeva odabrana je tehnika raspršenja tla kroz čvrstu fazu uz korištenje dijatomejske zemlje kao sorbensa, omjera tla i sorbensa u omjeru 1:2 i smjese otapala *n*-heksana i acetona u omjeru 1:1. Optimirane metode uspješno su primijenjene na realne uzorke iz Zagreba i okolice.

Utvrđene su prostorne i sezonske varijacije taloženja PAU-a, PCB-a i OCP-a, ali nisu bile uvijek značajne, odnosno samo su pojedini spojevi pokazali statistički značajne razlike između mjernih mjesta i godišnjih doba. Za PAU-e u UTT-u, najviši tokovi taloženja uočeni su zimi, a značajne razlike su primjetne između hladnog i toplog razdoblja. Razlike u tokovima taloženja PCB-a između mjernih mjesta nisu bile statistički značajne. Izomeri heksaklorcikloheksana i heksaklorbenzen dominiraju u tokovima taloženja OCP-a, a sezonske varijacije su manje uočljive.

Dijagnostički omjeri i rezultati multivarijantnih analiza upućuju na prisutnost različitih izvora onečišćenja, ovisno o lokaciji i sezoni. Dijagnostički omjeri PAU-a u lebdećim česticama, UTT-u i tlu te grupiranje podataka ukazuju na miješane izvore onečišćenja, uključujući izgaranje biomase, sagorijevanje nafte i fosilnih goriva, emisije iz prometa te industrijske izvore. PAU-i su u najvećoj mjeri povezani s izgaranjem biomase i prometom, dok se PCB-i i OCP-i povezuju s povijesnim ili prekograničnim unosima. Međutim, regresijska i faktorska analiza te analiza glavnih komponenata primijenjena na podacima o PAU-ima, PCB-ima i OCP-ima u lebdećim česticama, UTT-u i tlu, pokazale su različita grupiranja lokacija ovisno o promatranj sastavnici okoliša, a također i da, uz karakter postaje i lokalne izvore, bitnu ulogu ima i sam geografski položaj mjernog mjesta, što je vjerojatno povezano s različitim režimima oborina i strujanja zraka. Dobiveni rezultati upućuju na kompleksne međusobne odnose između spojeva, s različitim utjecajem lokalnih izvora i geografskih čimbenika. Značajne pozitivne korelacije pronađene između PAU-a UTT-u i frakciji lebdećih čestica PM₁₀ te između PCB-a s višim stupnjem kloriranja u UTT-u i frakciji lebdećih čestica PM₁₀ upućuju na zaključak da suho taloženje vjerojatno ima značajnu ulogu u uklanjanju ovih spojeva iz atmosfere. Negativne korelacije OCP-a između zraka i tla mogu se objasniti

složenim procesima razgradnje i prijenosa tvari u okolišu. Korelacije između pojedinih PAU-a, PCB-a i OCP-a u tlu i UTT-u ukazuju na složene mehanizme kruženja tih spojeva u okolišu.

Zaključno, ovaj doktorski rad omogućio je bolje razumijevanje raspodjele, izvora i međusobnih odnosa PAU-a, PCB-a i OCP-a u lebdećim česticama, ukupnoj taložnoj tvari i tlu Zagreba i okolice, a dobiveni rezultati u ovome radu mogu poslužiti kao osnova za daljnja istraživanja interakcija organskih onečišćujućih tvari u zraku i tlu te razvoj mjera zaštite okoliša.

Ključne riječi: izvori onečišćenja, organoklorovi pesticidi, policiklički aromatski ugljikovodici, poliklorirani bifenili, procjena rizika, prostorna i vremenska raspodjela

EXTENDED ABSTRACT IN ENGLISH

Air pollution is a global issue that leads to numerous consequences, including millions of premature deaths annually worldwide. Particulate matter, especially those with an aerodynamic diameter less than 10 μm (PM_{10}) and less than 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$), have negative effects on health, causing respiratory and cardiovascular diseases, and increasing the risk of various illnesses, including cancer. The composition of particulate matter is complex, and toxicity depends on the type and quantity of harmful substances. Metals and organic compounds in particulate matter can have synergistic toxic effects. Atmospheric deposition, including dry and wet deposition, is crucial for removing pollutants from the air, but it can have negative effects on ecosystems and indirectly on human health. Organic compounds enter the soil through natural deposition processes, but also due to local events such as oil spills, improper waste disposal, and fires.

Special attention is given to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and organochlorine pesticides (OCPs), which have adverse effects on the environment and human health. These substances can travel long distances through the air and remain present in various compartments of the environment. PCBs and OCPs belong to the group of persistent organic pollutants characterized by persistence, bioaccumulation, and toxicity. Although banned or restricted in use, they are still present in the environment, especially in air, soil, and water.

PAHs, known for their carcinogenic effects, are monitored according to EU regulations in the PM_{10} fraction of airborne particulate matter, while PCBs and OCPs are not covered by regulations for ambient air protection. Existing data on PAH levels in different fractions of particulate matter in Croatia show pronounced seasonal variations, with high concentrations in winter. However, risk assessments regarding exposure to these compounds have been conducted only for some locations, and data on PCB and OCP concentrations in particulate matter in Croatia are scarce.

Data on PAHs, PCBs, and OCPs in total deposited matter (TDM) are very rare and often focus only on one group of compounds. The use of different sampling methods complicates the comparison of results and interpretation. Monitoring these compounds in air, TDM, and soil is important for assessing their impact on the environment and human health, but the lack of data and systematic research represents a challenge not only in Croatia but also in most of Europe.

The aim of this doctoral thesis was to determine the levels of PAHs, PCBs, and OCPs in particulate matter, TDM, and soil, and to examine their spatial and temporal distribution in the City of Zagreb and its surroundings. Furthermore, the aim was to investigate the relationships between determined organic pollutants and their distribution between air and soil, identify potential dominant sources of pollution, and assess the health and ecological risks considering exposure to these pollutants.

The first part of the research involved preliminary investigations covering various sample preparation methods for determining PAHs, PCBs, and OCPs in particulate matter, TDM, and soil. The effectiveness of different TDM collector designs was tested, and the sample preparation method for TDM was optimized for simultaneous determination of all three groups of compounds. For the analysis of PAHs, PCBs, and OCPs in particulate matter and soil, different solid sample preparation methods were compared, and the procedure with optimal results for all three groups of compounds was selected.

After optimizing all of the analytical procedures, samples of PM₁₀ fraction, TDM, and soil were collected at various polluted locations in the City of Zagreb and its surroundings from May 2020 to May 2023. Over three years, monthly TDM samples were continuously collected at ten locations and weekly PM₁₀ samples at one measurement site during 2022. Additionally, composite samples of surface soil were collected at the same locations, and the physical and chemical characteristics of soil and elements present in the soil were determined.

The obtained data were processed using univariate analysis tools to determine the spatial and temporal distribution of organic pollutants in TDM and spatial distribution in soil. The influence of soil physicochemical characteristics on the accumulation of organic pollutants in the surface soil layer was examined, and the relationships between all of the determined organic pollutants and their distribution between particulate matter, TDM, and soil were investigated. Diagnostic ratios and multivariate methods (factor analysis, principal component analysis, cluster analysis) were applied to assess potential pollution sources. Finally, the health and ecological risks caused by exposure to these compounds were evaluated.

Sampling TDM using bottle-funnel collectors proved to be more efficient for sampling PAHs, PCBs, and OCPs compared to open cylindrical bottles. Solid-phase extraction was found to be the optimal sample preparation method for TDM, with silica used as a sorbent and successive elution performed with *n*-hexane and methylene chloride. Pressurized solvent extraction was the most

effective method for preparing particulate matter samples. For soil sample preparation, the optimal procedure for all three groups of compounds involved matrix solid phase dispersion using diatomaceous earth as a sorbent, with a soil-to-sorbent ratio of 1:2 and a solvent mixture of *n*-hexane and acetone in a 1:1 ratio. The optimized methods were successfully applied to real samples from Zagreb and its surroundings.

Spatial and seasonal variations were found for PAHs, PCBs, and OCPs in TDM, but they were not always significant; only certain compounds showed statistically significant differences between measurement sites and seasons. For PAHs in TDM, the highest deposition fluxes were observed in winter, and differences were noticeable between cold and warm periods. The differences in PCB deposition fluxes between measurement sites were not statistically significant. Isomers of hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene dominated the OCP deposition fluxes, with less noticeable seasonal variations.

The diagnostic ratios and results of multivariate analyses (factor analysis, principal component analysis, cluster analysis) indicated the presence of different pollution sources, depending on the location and season. The diagnostic ratios of PAHs in particulate matter, TDM, and soil, as well as data clustering, suggested mixed pollution sources, including biomass burning, oil and fossil fuel combustion, traffic emissions, and industrial sources. PAHs were mostly associated with biomass burning and traffic, while PCBs and OCPs were linked to historical or transboundary inputs.

However, regression and factor analysis, as well as principal component analysis applied to PAH, PCB, and OCP data in PM₁₀, TDM, and soil, showed different location groupings depending on the observed environmental component, as well as the significant role of the geographical location of the measurement site, which was probably associated with different precipitation regimes and airflows. The obtained results suggested complex relationships between compounds, with different impacts of local sources and geographical factors. A significant correlation between PAH in PM₁₀ and TDM as well as between PCBs with higher degrees of chlorination in PM₁₀ and TDM led to the conclusion that dry deposition probably plays a significant role in removing these compounds from the atmosphere. Negative correlations of OCPs between air and soil can be explained by complex degradation and transfer processes in the environment. Correlations between certain

PAHs, PCBs, and OCPs in soil and TDM indicated complex mechanisms of circulation of these compounds in the environment.

In conclusion, this doctoral thesis provides a better understanding of the distribution, sources, and relationships between PAHs, PCBs, and OCPs in particulate matter, TDM, and soil in the city of Zagreb and its surroundings. The results obtained in this thesis could serve as a basis for further research into the interactions of organic pollutants in air and soil, as well as for the development of new environmental protection measures.

Keywords: pollution sources, organochlorine pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, risk assessment, spatial and temporal distribution