

Procena atmosferske raspodele polihlorovanih bifenila i policikličnih aromatičnih ugljovodonika primenom poliparametarskog modela

Maja M. Turk Sekulić, Jelena R. Radonić, Mirjana B. Vojinović-Miloradov, Nevena V. Šenk,
Marija S. Okuka

Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad

Izvod

Tokom konfliktnog perioda 1991–1999. godine, na području Zapadnog Balkana, generisane su i emitovane velike količine organskih zagađujućih materija u okruženje, kao rezultat delimičnog ili potpunog razaranja industrijskih postrojenja, vojnih ciljeva, infrastrukture, eksplozija i nekontrolisanih požara. Dvadeset uzoraka ambijentalnog vazduha prikupljeno je sa šest urbanih, industrijskih i visoko kontaminiranih lokaliteta na području Vojvodine sa ciljem procene gas/čestične raspodele 7 EPA kongenera polihlorovanih bifenila (PCBs) i 16 EPA policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAHs). Eksperimentalno dobijene vrednosti gas/čestične raspodele molekula PCBs i PAHs poređene su sa vrednostima dobijenim poliparametarskim modelom. Analiza rezultata dobijenih uporednom analizom ukazuje na značajna odstupanja predviđanja poliparametarskog modela za kompletan set od 7 analiziranih PCBs kongenera. Znatno bolja slaganja eksperimentalno izmerenih i modelom izračunatih vrednosti dobijena su kod PAHs, a posebno kod molekula sa četiri prstena. Ovi rezultati su u dobroj korelaciji sa literaturnim podacima pri primeni poliparametarskog modela za predviđanje gas-čestične raspodele ispitivane grupe organskih molekula.

Ključne reči: polihlorovani bifenili; policiklični aromatični ugljovodonici; PP-LFER; koeficijent raspodele gas/čvrsto.

Dostupno na Internetu sa adresu časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Kontaminacija atmosfere i toksične materije prisutne u ambijentalnom vazduhu predstavljaju rizik po ljudsku populaciju i životnu sredinu, pozicionirajući se kao jedan od globalnih problema zagađenja životne sredine. Kao rezultat konfliktnih situacija na području Zapadnog Balkana (1991.–1999.), potpunog i delimičnog uništavanja industrijskih i vojnih ciljeva, u biotski i abiotiski matriks životne sredine emitovana je značajna količina različitih zagađujućih supstanci, među kojima značajno mesto zauzima grupa poluisparljivih organskih jedinjenja (SVOC), pre svega polihlorovanih bifenila (PCBs), policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAHs), dioksina i drugih organohlornih jedinjenja [1]. Prema izveštaju UNEP-a/UNHCS, na području R. Srbije identifikovana su četiri ekološki kritična lokaliteta, tzv. „crne tačke“ – Novi Sad, Pančevo, Kragujevac i Bor [2]. Evropska Unija prepoznala je probleme kontaminacije Balkanskog regiona i u okviru Petog okvirnog programa prihvatile projekat APOPSBAL kojim su se utvrdile posledice, registrovalo stanje životne sredine i stepen ekspozicije stanovništva na teritoriji zemalja bivše Jugoslavije [3]. Koncentracioni nivoi PCBs i PAHs određeni su u različitim medijumima životne sredine na lokalitetima Hrvatske, Srbije, Bosne i Hercegovine, odnosno na ter-

torijama koje su bile zahvaćene ratnim akcidentima. Krajnji cilj ovog projekta, u okviru koga je realizovano istraživanje čiji je deo prikazan u radu, bila je kvantifikacija mogućih rizika po životnu sredinu i zdravlje ljudi.

U životnoj sredini prisutna poluisparljiva organska jedinjenja tipa PCBs i PAHs su grupa toksičnih molekula, sa izraženom osobinom lakog atmosferskog transporta na velike udaljenosti (LRAT). Kongeneri PCBs čine grupu sintetizovanih organohalogenova, PAHs nastaju antropogenim ili prirodnim putem, a obe grupe jedinjenja imaju i delimično biogeno poreklo. Polihlorovani bifenili su sveprisutne zagađujuće supstance visoke lipofilnosti, termičke i foto stabilnosti, značajne toksičnosti, malog reakcionog potencijala i visokog stepena otpornosti na degradacione procese u medijumima životne sredine. PCBs su tipični predstavnici grupe POPs (eng. *persistent organic pollutant*, dugotrajne organske zagađujuće supstance), definisani Stokholmskom konvencijom 2004., 2009. godine. PCBs se lako sorbuju na suspendovane čvrste čestice (aerosoli) i vezuju za organske komponente zemljišta i suspendovane organske materije u vodenim ekosistemima i sedimentu. Gasni molekuli u atmosferi nalaze se ili slobodni ili sorbovani na suspendovanoj čvrstoj fazi. Detektuju se u svim medijumima životne sredine: vodi, zemljištu, sedimentu, vazduhu i živim organizmima. Iako su antropogeni izvor ovih jedinjenja maksimalno redukovani poslednjih decenija, sveprisutnost PCBs u abiotiskom i biotskom materijalu, atmosferski transport i ciklična kretanja, još

Prepiska: N. Šenk, Fakultet tehničkih nauka, Trg Dositeja Obradovića 6, Novi Sad, Srbija.

E-pošta: nevenasenk@uns.ac.rs

Rad primljen: 13. oktobar, 2010

Rad prihvaćen: 27. jun, 2011

NAUČNI RAD

UDK 504.5(497.11):547.621

Hem. Ind. 65 (4) 371–380 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND101013046T

uvek predstavljaju značajne izvore ekspozicije čoveka. Uprkos niskom naponu pare (0,03–0,00013 Pa na 20 °C, EPA kongeneri) PCBs isparavaju iz tla, i prisustvo, raspodela i transport kroz atmosferu predstavljaju osnovni mehanizam kretanja molekula PCBs [4]. Tri decenije nakon restrikcije, atmosferski nivoi PCBs pokazuju status stacionarnog stanja. To ukazuje da se PCBs još uvek ispuštaju i oslobađaju u atmosferu primarnim (isparavanjem iz zastarele ili oštećene opreme koja ih sadrži) ili sekundarnim izvorima emisije (zagađeno zemljište, voda). Poliklični aromatični ugljovodonici su kombinacija dva ili više kondenzovana aromatična prstena, a fizičke i hemijske karakteristike svakog pojedinačnog jedinjenja se razlikuju. Zajedničke osobine članova PAHs su polu- ili laka isparljivost, što ih čini visoko mobilnim kroz životnu sredinu. U atmosferi, PAHs se nalaze slobodni u gasovitoj fazi ili ad/apsorbovani na čvrste čestice. Naftalen, acenaften, antracen, fluoren i fenanten prisutni su prvenstveno u gasovitoj fazi. PAHs koji se sastoje iz četiri prstena (fluoranten, piren, krizen) prisutni su i u čvrstoj i u gasovitoj fazi, dok su PAHs sa pet ili više prstenova (benzo(a)piren, benzo(ghi)perilen) sorbovani na čvrste čestice [5]. Period zadržavanja u atmosferi i dužina transporta molekula PAHs zavisi od veličine čestica na kojima su sorbowani. Vreme boravka i poluživota u atmosferi čestica čiji se prečnik nalazi u opsegu od 0,1–3,0 µm i za koje se PAHs uglavnom i sorbuju, je nekoliko dana.

PCBs i PAHs su detektovani u svim medijumima životne sredine, i u udaljenim regionima kao što su otvoreni okeani i polarne oblasti, u kojima nikada nisu proizvedeni ili upotrebljeni [6,7]. Atmosferski transport je dominantan mehanizam disperzije molekula PCBs i PAHs na hiljade kilometara udaljenosti od potencijalnih izvora primarne emisije [6–9]. Nakon dospevanja u prirodu, PCBs i PAHs ne podležu procesima degradacije, već nasuprot tome, započinju procese kruženja i raspodele između osnovnih medijuma životne sredine. PCBs i PAHs u vodi imaju slabu, u lipidima dobru rastvorljivost, te se bioakumuliraju u masnom tkivu i biomagnifikuju kroz lance ishrane [10–11]. Već pri niskim koncentracionim nivoima, PCBs i PAHs toksično deluju na ljudsku populaciju i živi svet, sa katalitičkim dejstvima na kancerogenezu, imunološke disfunkcije, neurološka oboljenja, reproduktivne i endokrine poremećaje.

Istraživanje koje predstavlja širi okvir iz koga su proizšli rezultati prikazani u ovom radu [1,12] koncipirano je sa ciljem utvrđivanja obima, strukture i kvalitativnih specifičnih karakteristika, koje posredno ili neposredno definišu raspodelu i transport PCBs i PAHs kroz medijume životne sredine u regionu Zapadnog Balkana. U radu je urađena analiza stepena kompatibilnosti podataka dobijenih eksperimentalnim putem i primenom

poliparametarskog modela raspodele PCBs i PAHs u prisustvu netipičnih primarnih izvora emisije.

MODELovanje RASPODELE POLUISPARLJIVIH ORGANSKIH JEDINJENJA U ATMOSFERI IZMEĐU GASOVITE I ČVRSTE FAZE

Procena gas-čestične raspodele PCBs i PAHs analizirana je u brojnim teorijskim studijama i modelima [13,14]. Najčešće, distribucija molekula između gasovite faze i čestica aerosola prati se koeficijentom raspodele gas/čvrsto, K_p (m^3 vazduha μg^{-1} aerosola) koji je prikazan u jednačini (1), tj. K_p^* prikazanim u jednačini (2):

$$K_p = \frac{C_p}{C_G TSP} = \frac{\varphi}{TSP - \varphi TSP} \quad (1)$$

$$K_p^* = K_p TSP = \frac{C_p}{C_G} \quad (2)$$

gde C_p i C_G predstavljaju koncentracije analita u čestičnoj i gasovitoj fazi ($mol m^{-3}$ vazduha), redom, a TSP koncentraciju ukupnih suspendovanih atmosferskih čestica (μg aerosola m^{-3} vazduha). Frakcije pojedinačnih jedinjenja sorbowanih na čestičnu fazu uzorka, u ukupno detektovanoj količini, φ (0–1), izračunavaju se na osnovu jednačine (3):

$$\varphi = \frac{C_p}{C_p + C_G} = \frac{K_p TSP}{1 + K_p TSP} \quad (3)$$

Sastav atmosferskih čvrstih čestica, aerosoli, ima dominantan uticaj na procese sorpcije, što je od izuzetnog značaja za transport i ponašanje SVOC u atmosferi. Atmosferske čestice su struktuirane od više faza koje imaju različite sorpcione karakteristike i mogu se grupisati na adsorbujuću fazu (prašina minerala, solovi i elementarni ugljenik – EC) i apsorbujuću fazu (organska materija rastvorljiva u vodi – WSOM, organska materija nerastvorljiva u vodi – WIOM i vodena faza). Nehomogenost i mešanje različitih faza može dovesti do usporavanja procesa sorpcije, ukoliko jedna faza onemoćuće prilaz analita drugoj, ili do ubrzavanja sorpcije, kada te dve faze formiraju novu, sa promenjenim sastavom i osobinama za sorpcione procese.

Pri opšte prihvaćen model raspodele poluisparljivih organskih jedinjenja u atmosferi između gasovite i čvrste faze bio je Jung–Pankov adsorpcioni model koji polazi od pretpostavke da u procesu distribucije učestvuje podjednako celokupna površina aerosola [15,16].

Brojna istraživanja su ranih devedesetih godina 20. veka upućivala na vezu između sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC) u aerosolu i vrednosti koeficijenata K_p za određena poluisparljiva organska jedinjenja i postavljena je hipoteza da apsorpcija u organsku materiju (OM) mora imati značajniju ulogu od adsorp-

cije na površinu čestice. Predložen apsorpcioni model raspodele organskih supstanci između gasovite i čvrste faze u atmosferi [17] uzima u obzir da je aerosol obavljen tankim slojem, filmom organske materije i da to, u značajnoj meri, doprinosi ukupnom procesu sorpcije.

Pojedini autori tvrde da se proces sorpcije organskih supstanci na atmosferski aerosol može posmatrati i kao kombinacija adsorpcije na površinu čestice i apsorpcije u površinski sloj organske materije [18].

Navedeni modeli su izvedeni isključivo na osnovu empirijskih pretpostavki i jedina potvrda njihove validnosti su SP-LFER (eng. *Single Parameter Linear-Free Energy Relationships*) korelacije koje koriste eksperimentalno dobijene vrednosti koeficijenata K_p za nepolarna i slabo polarna poluisparljiva organska jedinjenja (PAHs, PCBs, PBDEs i PCDDs/Fs). Nije potvrđeno da se neki od pomenutih modela mogu primeniti za tipično polarna i jedinjenja sklona ionizaciji. Dati modeli ne uzimaju u obzir ni da se organska materija u aerosolu najčešće sastoji od dve faze – WIOM i WSOM, koje imaju različit uticaj na odvijanje procesa sorpcije organskih jedinjenja [19].

Mehanizmi sorpcije

Pitanje dominantnog mehanizma sorpcije u procesu raspodele između gasovite i čvrste faze u atmosferi, posebno za polarna i jedinjenja podložna disocijaciji/ionizaciji, izaziva odgovarajuće naučne dileme i nepoznacije. Pojedini radovi pokazuju da je organska materija dominantna faza sorpcije [20], kao i da procesu doprinosi prisustvo ugljeničnih čestica [18]. Skorija istraživanja su pokazala da površina minerala može biti dominantna faza sorpcije za polarna jedinjenja [21], ali i da organsku materiju ne bi trebalo posmatrati kao homogenu fazu, već kao spoj hidrofobne i hidrofilne faze [22,23]. Hidrofobna faza se sastoji od OM nerastvorljive u vodi; sa druge strane, hidrofilna faza organske materije se sastoji od OM rastvorljive u vodi pri čemu se meša sa vodom i rastvorenim solima, posebno, pri izraženoj relativnoj vlažnosti, formira mešovitu vodenu fazu. Opisane dve frakcije organske materije su različitog polariteta i imaju različite osobine sorpcije. Veća je verovatnoća da će doći do raspodele jakih polarnih i jedinjenja sklonih ionizaciji u hidrofilnu WSOM fazu, a da će se nepolarna organska jedinjenja distribuirati u hidrofobnu WIOM fazu [24].

Eksperimentalna ispitivanja uticaja relativne vlažnosti vazduha, RH, na vrednosti koeficijenata raspodele poluisparljivih organskih supstanci, potvrdili su hipotezu da je dominantni mehanizam raspodele nepolarnih i slabo polarnih jedinjenja, pri maloj relativnoj vlažnosti, apsorpcija u WIOM fazu, dok se polarne i ionizujuće supstance u uslovima povećane RH simultano raspodeljuju u WIOM i mešovitu vodenu fazu [25].

Poliparametarski model

Modelovanje raspodele poluisparljivih nepolarnih, polarnih i ionizujućih organskih supstanci u WIOM atmosferskih čestica procesima apsorpcije može da se uspešno opiše PP-LFER (poliparametarski linearni odnosi slobodnih energija, eng. *polyp parameter linear free energy relationships*) modelom [19,25,26].

Ukupna slobodna energija faznog prelaza može se prikazati kao suma slobodnih energija specifičnih (polarnih) i nespecifičnih (nepolarnih) sorbat-sorbent interakcija, izraz (4):

$$\Delta G_{i,\text{sorbent/vazduh}} = \sum \Delta G_{i,\text{sorbent/vazduh}}^{\text{nespecifične}} + \sum \Delta G_{i,\text{sorbent/vazduh}}^{\text{specifične}} \quad (4)$$

gde je $\Delta G_{i,\text{sorbent/vazduh}}$ slobodna energija raspodele, $\sum \Delta G_{i,\text{sorbent/vazduh}}^{\text{nespecifične}}$ ukupan doprinos nespecifičnih sorbat-sorbent interakcija i $\sum \Delta G_{i,\text{sorbent/vazduh}}^{\text{specifične}}$ ukupan doprinos specifičnih sorbat-sorbent interakcija.

Kako su slobodne energije direktno proporcionalne vrednostima $\log K$, jednačina (4) može se izraziti na sledeći način:

$$\log K_{i,\text{sorbent/vazduh}} = \sum \log K_{i,\text{sorbent/vazduh}}^{\text{nespecifične}} + \sum \log K_{i,\text{sorbent/vazduh}}^{\text{specifične}} + 2,303RT \times \text{const} \quad (5)$$

Brojni pristupi su korišćeni kako bi se razvio metod za jednostavno rešavanja jednačine (5) i pokazalo se da se raspodela određenog jedinjenja između gasovite i čvrste faze u atmosferi procesom apsorpcije može adekvatno okarakterisati pomoću pet molekulskih deskriptora, korišćenjem relacije (6) [27]:

$$\log K_{i,\text{sorbent/vazduh}} = sS_i + aA_i + bB_i + lL_i + vV_i + c \quad (6)$$

gde su S_i , A_i , B_i , L_i i V_i Abrahamovi deskriptori koji predstavljaju:

S_i – mogućnost polarizacije/depolarizacije sorbata,

A_i – sposobnost primanja elektrona,

B_i – sposobnost davanja elektrona,

L_i – logaritmovanu vrednost koeficijenta raspodele heksadekan/vazduh i

V_i – McGowan-ovu zapreminu [28].

Abrahamovi deskriptori imaju specifične vrednosti za svako pojedinačno jedinjenje (sorbant) i mere se u laboratorijskim uslovima. Za veliki broj različitih polarnih, nepolarnih i ionizujućih organskih supstanci vrednosti za S_i , A_i , B_i , L_i i V_i su izmerene i publikovane [28–34].

Koeficijenti s , a , b , l i v , zajedno sa odgovarajućom konstantom c , predstavljaju deskriptore karakteristične za sorbent (česticu). Vrednosti sorbent-deskriptora se određuju primenom višestruke linearne regresije, uz korišćenje eksperimentalnih $\log K_p$ vrednosti kao zavisno promenljivih i Abrahamovih deskriptora kao nezavisno promenljivih [19].

Dalji razvoj PP-LFER modela raspodele organskih jedinjenja između gasovite i čvrste faze u atmosferi podrazumeva određivanje vrednosti sorbent-deskriptora za različite tipove atmosferskih čestica. Kako bi se u obzir uzeo uticaj izvora čestica na procese sorpcije u WIOM, Arp i saradnici [19] su koristili set eksperimentalnih podataka od preko 500 vrednosti koeficijenata raspodele K_p određenih za različita organska jedinjenja u devet uzoraka čestica, pri relativnoj vlažnosti od 50% i temperaturnom opsegu od 15–55 °C. Osnovne karakteristike uzoraka atmosferskih čestica date su u tabeli 1.

U svim prikupljenim uzorcima atmosferskih čestica detektovane su smeše čestica soli, mineralnih i amorfnih ugljeničnih čestica. Svaki uzorak čestica ispoljio je i svoje specifične karakteristike. Na primer, u uzorku Duebendorf Sh izmeren je značajan ideo minerala, uzorak Roost je bio obogaćen karbonatima, dok je u uzorku Berlin S detektovana velika količina polena [19].

Sa ciljem izračunavanja koeficijenata s , a , b , I , v i c koji figurišu u PP-LFER modelu, jednačina (6) je kalibrirana za svaki pojedinačni uzorak atmosferskih čestica. Iako su vrednosti pojedinih koeficijenata znatno odstupale od ostalih (na primer, za uzorak Duebendorf W deskriptori s i I), dobijene vrednosti većine sorbent-deskriptora za različite lokalitete bile su međusobno slične [19], što dovodi do zaključka da sorpcija organskih jedinjenja u WIOM fazu tek neznatno zavisi od izvora atmosferskih čestica.

Na osnovu rezultata istraživanja [19,25], preporučeno je da se za procenu raspodele polarnih, nepolarnih i organskih jedinjenja koja mogu da jonizuju između gasovite i čvrste faze u atmosferi korišćenjem poliparametarskog PP-LFER modela usvoje sorbent-deskriptori dobijeni za uzorce koji su pokazali tipična sorpciona svojstva, Berlin W i Duebendorf F, prikazani u jednačinama (7) i (8), redom:

$$\log K_p = 1,385 + 0,63L + 0,98V + 0,42B + 3,20A - 7,24 \quad (7)$$

$$\log K_p = 1,195 + 0,66L + 0,73V + 0,03B + 3,47A - 7,08 \quad (8)$$

PP-LFER model zasnovan na Abrahamovim deskriptorima pokazuje značajan stepen tačnosti, dok je u isto

vreme primenljiv na veliki broj različitih polarnih, nepolarnih i organskih jedinjenja koja mogu da jonizuju. Međutim, primena PP-LFER modela je znatno otežana za jedinjenja za koja Abrahamovi deskriptori još uvek nisu poznati (PCDDs/Fs, PBDEs i sl.).

MATERIJAL I METOD

Lokaliteti uzorkovanja

Aktivno uzorkovanje ambijentalnog vazduha na prisustvu odabranih PCBs i PAHs, u cilju mapiranja potencijalnih žarišta kontaminacije, utvrđivanja koncentracijskih nivoa i analize tipa raspodele gas/čvrsto, projektom APOPSBAL je planirano i sprovedeno na 6 reprezentativnih tačaka regiona AP Vojvodine. Na teritoriji opštine grada Novog Sada, lokacije uzorkovanja odabrane su na osnovu udaljenosti od potencijalnog izvora emisije PCBs i PAHs i prema posebnom značaju koje imaju za lokalno stanovništvo. Na osnovu datih kriterijuma odabrana su sledeća mesta uzorkovanja:

- NIS Rafinerija nafte Novi Sad, plato ispred vatrogasne stanice, industrijska zona grada (lok. N1),

- Naselje Šangaj, dvorište predškolske ustanove u 8. ulici, stambena zona grada (lok. N2) i

- Centar grada, dvorište Gradskog sekretarijata za zaštitu i unapređenje životne sredine, urbana zona grada (lok. N3).

Prema sličnim kriterijumima, na teritoriji opštine Pančevo, uzorkovanje je sprovedeno na sledećim lokacijama:

- Rafinerija nafte Pančevo, industrijska zona grada (lok. P1),

- Hemiska industrija Pančevo, industrijska zona grada (lok. P2) i

- Centar grada, dvorište Skupštine grada Pančeva, urbana zona grada (lok. P3).

S svakog lokaliteta prikupljena su 3 ili 4 uzorka ambijentalnog vazduha (ukupno 20 uzoraka) u letnjim mesecima (jun i jul) i pod sličnim meteorološkim uslovima na svim tačkama uzorkovanja (mediana temperatura iznosila je 19 °C). Geoinformacioni podaci lokaliteta navedeni su u tabeli 2.

Tabela 1. Osnovne karakteristike uzoraka atmosferskih čestica korišćenih u istraživanju [19]
Table 1. Basic characteristics of atmospheric particle samples used in the research [19]

| Lokalitet | Država | Godišnje doba | Oznaka uzorka | Tip lokaliteta |
|---------------|------------|---------------|---------------|----------------------|
| Cirih | Švajcarska | Zima | Cirih | Urbani |
| Berlin | Nemačka | Proleće | Berlin S | Urbani |
| Berlin | Nemačka | Zima | Berlin W | Urbani |
| Asperten | Švedska | Proleće | Asperten | Priobalni |
| Dubendorf | Švajcarska | Proleće | Duebendorf S | Suburbani |
| Dubendorf | Švajcarska | Leto | Duebendorf Sh | Suburbani+pustinjski |
| Dubendorf | Švajcarska | Jesen | Duebendorf F | Suburbani |
| Dubendorf | Švajcarska | Zima | Duebendorf W | Suburbani |
| Untersigental | Švajcarska | Jesen | Roost | Ruralni |

Tabela 2. Geografske koordinate tačaka aktivnog uzorkovanja vazduha u AP Vojvodini sa klasifikacijom tipa lokaliteta
Table 2. Geographical coordinates of active air sampling spots in Vojvodina with sites classification

| Oznaka lokaliteta | Geografska širina | Geografska dužina | Nadmorska visina | Tip lokaliteta |
|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|----------------|
| N1 | N 45° 16' 23.3" | E 19° 52' 12.1" | 81 | Industrijski |
| N2 | N 45° 16' 22.7" | E 19° 52' 24.1" | 78 | Urbani |
| N3 | N 45° 14' 54.3" | E 19° 50' 42.9" | 59 | Urbani |
| P1 | N 44° 49' 56.3" | E 20° 41' 25.4" | 82 | Industrijski |
| P2 | N 44° 49' 57.0" | E 20° 40' 17.0" | 85 | Industrijski |
| P3 | N 44° 52' 12.8" | E 20° 38' 24.1" | 130 | Urbani |

Metode uzorkovanja

Tokom kampanje uzorkovanja korišćeni su visoko zapreminske aktivne uzorkivači (Graseby-Andersen, USA, protoka: $20\text{--}25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, zapremina: $250\text{--}300 \text{ m}^3$ tokom 24 h) sa dva sorpciona medijuma, Whatmann kvarc filteri za sakupljanje čestica, GFF (frakcije prečnika većeg od $0,1 \mu\text{m}$) i filteri od pliuretanske pene, PUF (Gumotex Břeclav, gustine $0,03 \text{ g m}^{-3}$) za sakupljanje gasovite faze. Svi filteri očišćeni su pre uzorkovanja. PUF filteri pripremljeni su osmočasovnom ekstrakcijom acetonom i dihlormetanom u Soksletovom aparatu, nakon čega su sušeni, obloženi dvoslojnom aluminijumskom folijom, spakovani u polietilenske vrećice i čuvani u frižideru sve do momenta upotrebe. Filteri od staklenih vlakana termički su obrađeni na temperaturi od 450°C u trajanju od pet časova. Pripremljeni filteri su upakovani u aluminijumsku foliju i smešteni u polietilenske vrećice do početka uzorkovanja. Nakon uzorkovanja, filterski medijumi, obloženi dvoslojnom alufolijom, obeleženi, smešteni u kesice sa zip zatvaračem, transportuju se u rashladnim kutijama na 5°C do laboratorije, gde se u zamrzivaču, na temperaturi od -18°C , čuvaju do momenta analize.

Postavljanje uzorkivača i proces Hi-Vol uzorkovanja gasovite i čestične faze vazduha sa industrijskih, urbanih i stambenih lokaliteta izvršeno je u ciklusima od po 24 časa, po tri dana na svakoj lokaciji, izuzev lokaliteta P1 i P2 gde je uzorkovanje izvedeno četiri dana.

Metodologija aktivnog uzorkovanja po prvi put je primenjena u Srbiji i na teritoriji Zapadnog Balkana za studiju raspodele kongenera PCBs i molekula PAHs između dve faze heterogenog sistema atmosfere [3].

Analiza uzoraka

Svi uzorci su ekstrahovani dihlormetanom u automatskom ekstraktoru, Buchi System B-811. Sa svakim setom od deset uzoraka, analizirana je po jedna slepa proba i po jedan prazan terenski filter. U svaki filter, neposredno pre ekstrakcije, dodat je rikaveri (*recovery*) standard (D8-naftalen, D10-fenantron i D12-perilen za PAHs analize i PCB 185 i PCB 30 za PCB analize). Kao unutrašnji standard za PAHs i PCBs korišćeni su tetrafenil i PCB 121, respektivno. Uzorci su analizirani GC-ECD (HP 5890), sa Quadrex fused silika kolonom 5% Ph-

na PCBs (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180). 16 EPA policikličnih aromatičnih ugljovodonika u uzorcima ispitivani su GC-MS sistemom (HP 6890-HP 5972) opremljenim sa autosemplerom i J&W Scientific silika kolonom DB-5MS. Kompletna procedura analitičkog postupka, stepen pouzdanosti i kontrola kvaliteta grupe analitičara koji su rukovodili ovim delom istraživanja (Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology RECETOX, Masaryk University, Brno, Czech Republic) detaljno su opisani u literaturi [35].

REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu eksperimentalno dobijenih koncentracijskih nivoa 7 indikatorskih PCBs kongenera i 16 EPA PAHs u gasovitoj i čestičnoj fazi ambijentalnog vazduha na definisanim lokalitetima grada Novog Sada i Pančeva [1] izračunati su koeficijenti fazne raspodele, gas/čvrsto [36]. Dobijeni podaci transformisani su u logaritamske vrednosti kako bi bili uporedivi sa vrednostima koeficijenata raspodele istih jedinjanja procenjenih PP-LFER modelom. Eksperimentalno dobijene log K_p vrednosti za 7 PCBs kongenera i 16 PAHs prikazane su u tabelama 3 i 4. Na osnovu rezultata šireg istraživanja [4], evidentno je dominantno prisustvo većine PCBs kongenera u gasovitoj fazi ambijentalnog vazduha, što rezultira nedefinisanošću log K_p vrednosti za pojedine PCBs na nekim lokalitetima ($C_p \rightarrow 0$) (tabela 3). Sa druge strane, prisustvo pojedinih PAHs molekula isključivo u čvrstoj fazi heterogenog sistema, takođe onemogućuje definisanje log K_p vrednosti za pojedina jedinjenja (tabela 4). Pošto su vrednosti za dibenzo(ah)antracen ne-definisane na svim lokalitetima (tabela 4), analizirana je kompatibilnost eksperimentalnih i modelom predviđenih vrednosti za 15 EPA policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

Prema preporukama datim na osnovu rezultata istraživanja [19] za procenu, modelovanje raspodele kongenera PCBs i PAHs u heterogenom dvofaznom sistemu usvojene su zavisnosti definisane relacijama (7) i (8). Prema PP-LFER modelu, koeficijent fazne raspodele gas/čvrsto, K_p u jednačinama (7) i (8) izražen je u $\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$, za razliku od uobičajenog načina prikazivanja

Tabela 3. Eksperimentalno dobijene logaritmovane vrednosti koeficijenta raspodele (m^3/g) indikatorskih PCBs kongenera na lokalitetima u Novom Sadu i Pančevu

Table 3. Experimental log ($K_p / m^3 g^{-1}$) values of indicator PCBs congeners at localities in Novi Sad and Pančevo

| Kongener | log K_p (P1) | log K_p (P2) | log K_p (P3) | log K_p (N1) | log K_p (N2) | log K_p (N3) |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| PCB 28 | — | 2,1369 | — | — | — | — |
| PCB 52 | 1,9045 | 1,8042 | 2,8919 | 2,3132 | 1,5914 | 2,0862 |
| PCB 101 | 1,7112 | 1,6215 | 2,9888 | — | — | — |
| PCB 118 | — | — | — | — | — | — |
| PCB 138 | 1,9635 | 1,5832 | 2,7256 | 2,4977 | 2,0380 | — |
| PCB 153 | 1,9841 | 1,5813 | 2,8639 | 2,4494 | 2,1049 | — |
| PCB 180 | 2,3198 | 2,3990 | 3,3990 | 2,8831 | 2,6490 | — |

Tabela 4. Eksperimentalno dobijene logaritmovane vrednosti koeficijenta raspodele (m^3/g) 16 EPA PAHs na lokalitetima u Novom Sadu i Pančevu

Table 4. Experimental log ($K_p / m^3 g^{-1}$) values for 16 EPA PAHs at localities in Novi Sad and Pančevo

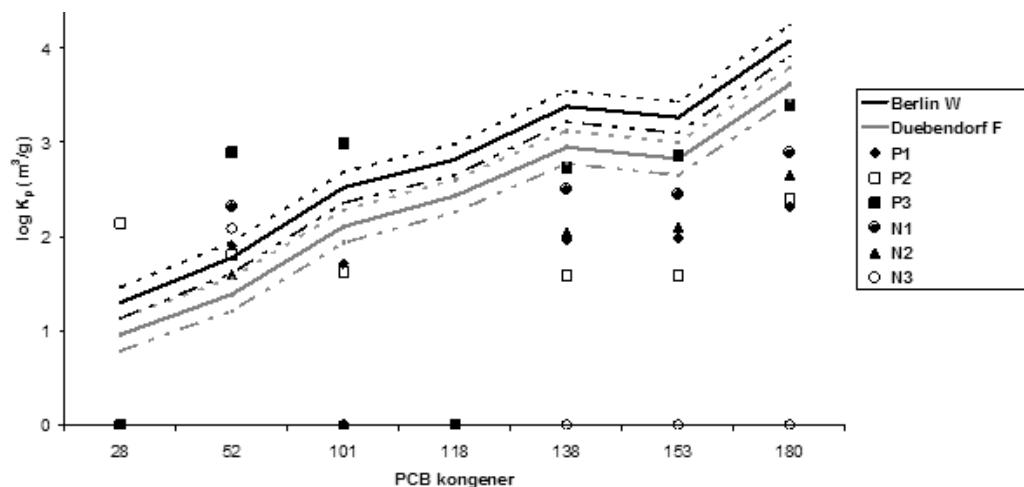
| PAH | log K_p (P1) | log K_p (P2) | log K_p (P3) | log K_p (N1) | log K_p (N2) | log K_p (N3) |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Naftalen | 1,96566 | 2,2544 | 2,2341 | 2,1423 | 2,8147 | 2,1900 |
| Acenaftilen | 2,4835 | 2,3122 | 2,0739 | 2,6348 | 2,8654 | 2,2277 |
| Acenaften | 2,9549 | 2,9943 | 2,7511 | 2,3808 | 2,3635 | 2,5133 |
| Fluoren | 1,1813 | 1,8409 | 2,0242 | 1,8989 | 1,9933 | 1,7909 |
| Fenantren | 1,3284 | 1,7786 | 1,8698 | 1,7275 | 1,6553 | 1,6477 |
| Antracen | 0,9448 | 1,8730 | 2,0533 | 1,9182 | 1,8007 | 2,6207 |
| Fluoranten | 1,9848 | 2,0989 | 2,4871 | 2,5130 | 2,6391 | 2,5141 |
| Piren | 2,0262 | 2,3199 | 2,6041 | 2,6092 | 2,8253 | 2,4838 |
| Benz(a)antracen | 3,4988 | 4,0316 | 3,6087 | 3,6788 | 3,9260 | 3,5910 |
| Krizen | 3,0105 | 3,5990 | 3,6107 | 3,5215 | 3,5832 | 3,5957 |
| Benzo(b)fluoranten | 3,8844 | 5,1236 | 5,1570 | 5,1007 | 5,1997 | 4,9913 |
| Benzo(k)fluoranten | 4,0015 | 5,2645 | 5,0830 | 4,9774 | 4,9294 | 5,0959 |
| Benzo(a)piren | 3,8126 | 4,3461 | — | — | 5,3388 | 4,9319 |
| Indeno(1,2,3-cd)piren | 4,2279 | 4,9672 | — | — | — | 5,4262 |
| Dibenzo(ah)antracen | — | — | — | — | — | — |
| Benz(ghi)perilen | 4,1543 | 4,8040 | — | — | — | 5,0404 |

koeficijenta u $m^3 \mu\text{g}^{-1}$. Logaritmovane vrednosti koeficijenata raspodele K_p za polihlorovane bifenile i poliklične aromatične ugljovodonike procenjene primenom poliparametarskog modela, zasnovanog na Abrahamovim deskriptorima, prikazane su u tabelama 5 i 6, redom. U tabeli 6 nema prikazanih vrednosti za dibenzo(ah)antracen, zbog nemogućnosti analize i poređenja eksperimentalnih i procenjenih K_p vrednosti.

Sa ciljem utvrđivanja mogućnosti poređenja podataka između PP-LFER modelom predviđenih i eksperimentalno dobijenih K_p vrednosti 7 indikatorskih PCBs kongenera i 15 PAHs korišćeni su rezultati sa šest lokaliteta obuhvaćenih istraživanjem. Za odabrane lokalitete urađeni su grafički prikazi izmerenih i modelovanih $\log K_p$ vrednosti za oba scenarija, Berlin W i Duebendorf F (slike 1 i 2). Posmatrajući grafički prikaz jednostavnije je utvrditi stepen opravdanosti primene poliparametarskog modela za analizu atmosferske distribucije posmatranih organskih zagađujućih supstanci u ispitiva-

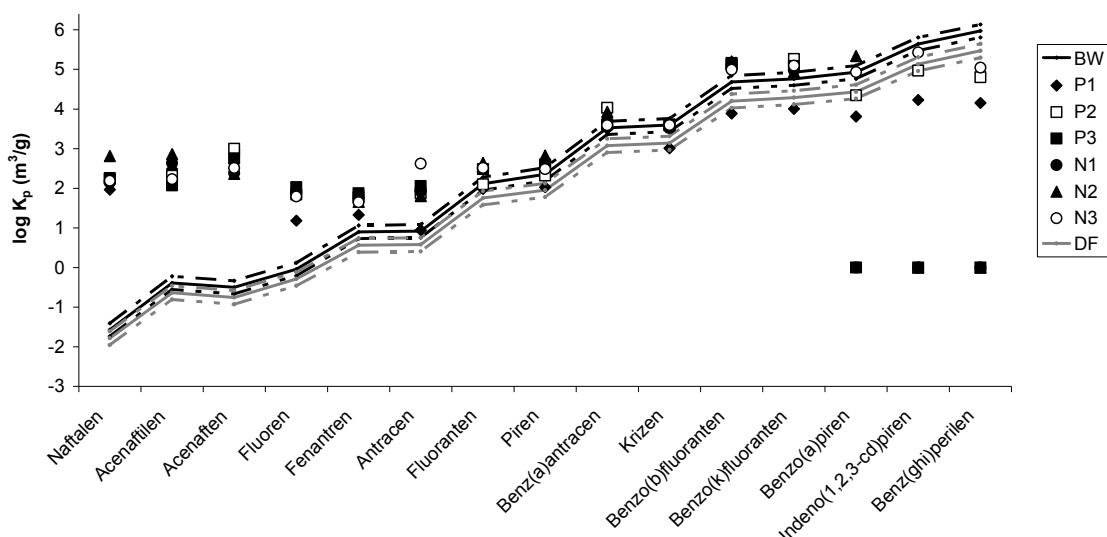
nom regionu. Omogućena je i procena korelacije između vrednosti izračunatih PP-LFER modelom i raspodele eksperimentalno utvrđene Hi-Vol merenjima. Isprekidane linije na dijagramima predstavljaju dopušteno odstupanje, dobijeno preko korena srednje kvadratne greške.

Na grafičkom prikazu (slika 1) samo četiri eksperimentalno dobijene vrednosti koeficijenta raspodele gas/čvrsto polihlorovanih bifenila, na lokalitetima u Vojvodini, leže u domenu modelom procenjenih $\log K_p$ vrednosti, što predstavlja 9,5% od ukupnog broja eksperimentalno dobijenih vrednosti, odnosno 16% ukoliko se posmatraju samo relevantne tačke. Tri od četiri tačke kod kojih se vrednosti nalaze u domenu predviđenom matematičkim modelovanjem predstavljaju kongener PCB 52, koji se najčešće detektuje, dok samo jednu tačku predstavlja kongener PCB 153. Tačke prikazane na x-osi, posledica su niskih eksperimentalnih K_p vrednosti, te nisu uzete u obzir pri analizi rezultata i



Slika 1. Izmerene i PP-LFER modelom procenjene $\log K_p$ vrednosti na 15 °C i 50% relativne vlažnosti za uzorke Berlin W i Duebendorf F na lokalitetima u Novom Sadu i Pančevu za polihlorovane bifenile.

Figure 1. Measured and PP-LFER model estimated $\log K_p$ values at 15 °C and 50% relative humidity using PP-LFER for the Berlin W and Duebendorf F samples at localities in Novi Sad and Pančevо for polychlorinated biphenyls.



Slika 2. Izmerene i PP-LFER modelom procenjene $\log K_p$ vrednosti na 15 °C i 50% relativne vlažnosti za uzorke Berlin W i Duebendorf F na lokalitetima u Novom Sadu i Pančevu za policiklične aromatične ugljovodonike

Figure 2. Measured and PP-LFER model estimated $\log K_p$ values at 15 °C and 50% relative humidity using PP-LFER for the Berlin W and Duebendorf F samples at localities in Novi Sad and Pančevо for polycyclic aromatic hydrocarbons

proceni ukupnog trenda raspodele PCBs na odabranim lokalitetima. Istraživanja i analize drugih autora o stepenu validnosti PP-LFER modela za predviđanje gas/čestične raspodele PCBs kongenera u ambijentalnom vazduhu [19] pokazuju zadovoljavajuća poklapanja i korelacije između procenjenih i izmerenih vrednosti. Na osnovu analize rezultata istraživanja, utvrđeno je specifično odstupanje u ponašanju i raspodeli PCBs kongenera na teritoriji Vojvodine što se objašnjava prisutvom potencijalnih primarnih izvora emisije PCBs na teritoriji Zapadnog Balkana, specifičnim kongenerima prisutnim u životnom okruženju, te koncentracijom i vrstom suspendovanih čestica, lokalnim atmosferskim kretanjima vazdušnih struja ili specifičnim mikroklimat-

skim uslovima. Paralelnom analizom adsorpcionog [12], apsorpcionog [36] i poliparametarskog modela gas/čestične raspodele kongenera polihlorovanih bifenila, može se proceniti da Jung-Pankova simulacija realnog stanja u atmosferi [12] najbolje reprezentuje ekostatus ambijenta Zapadnog Balkana.

Značajna odstupanja izmerenih od modelovanih vrednosti dobijena su kod policikličnih aromatičnih ugljovodonika koji se dominantno nalaze u gasovitoj fazi (naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren i antracen, slika 2). Najveća kompatibilnost između procenjenih i izmerenih $\log K_p$ vrednosti dobijena je kod PAHs koji su prisutni i u gasovitoj i u čestičnoj fazi (fluoranten, piren, benz(a)antracen i krizen). Kao posledica

odsustva jedinjenja u gasovitoj fazi, kod nekih PAHs, na slici 2 log K_p vrednost imaju vrednost nula, što ne predstavlja relevantan podatak i nije uzet u obzir pri analizi. Na osnovu paralelne analize literaturno dostupnih podataka iz prethodnih istraživanja [19] i rezultata prikazanih u radu, uočava se znatno veći stepen preciznosti PP-LFER modela pri simulaciji raspodele molekula PAHs na teritoriji Vojvodine. Na teritoriji Zapadnog Balkana prisutna je znatno veća količina ukupnih suspendovanih čestica u atmosferskom vazduhu, što može rezultirati eksperimentalno dobijenom specifičnom raspodelom molekula PAHs između čvrste i gasovite faze. U poređenju sa drugim teorijskim modelima distribucije molekula PAHs između dva medijuma heterogenog sistema [12,36], poliparametarski PP-LFER model pokazuje značajno mesto.

ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

U radu su prikazane eksperimentalno dobijene vrednosti koeficijenta raspodele polihlorovanih bifenila i policikličnih aromatičnih ugljovodonika između čvrste i gasovite faze u heterogenom multikomponentnom sistemu 20 uzoraka ambijentalnog vazduha. Uzorci su prikupljeni na teritoriji Vojvodine u urbanim, industrijskim i stambenim zonama gradova Novog Sada i Pančeva. Dobijeni eksperimentalni podaci upoređeni su sa vrednostima izračunatim matematičkim modelom, prime-nom PP-LFER poliparametarskog modela.

Na osnovu zaključaka izvedenih iz poređenja eksperimentalno dobijenih i modelom procenjenih vrednosti, primena poliparametarskog modela ne predlaže se za modelovanje ponašanja kongenera PCBs u slučaju specifičnih ambijentalnih uslova na teritoriji Novog Sada i Pančeva. Kao posledica havarijskih eksplozija i požara tokom konfliktnog perioda, u ambijentu ovih lokaliteta prisutni su netipični PCBs kongeneri što rezultira specifičnom ravnotežnom raspodelom molekula. Poklapanje eksperimentalno izmerenih vrednosti sa PP-LFER modelom procenjenim vrednostima dobijeno je samo u 9,5% uzoraka ambijentalnog vazduha, odnosno 16% ukoliko se posmatraju samo relevantne tačke. Paralelnom analizom adsorpcionog, apsorpcionog i poliparametarskog modela gas/čestične raspodele kongenera polihlorovanih bifenila, zaključuje se da Jang-Pankova simulacija realnog stanja u atmosferi najbolje reprezentuje status ekoambijenta Zapadnog Balkana.

U slučaju policikličnih aromatičnih ugljovodonika, zadovoljavajuća procena K_p vrednosti PP-LFER modelom dobijena je za PAHs sa četiri prstena, jedinjenja koja se nalaze i u gasovitoj i u čestičnoj fazi – fluorantena, pirena, benz(a)antracena i krizena. Eksperimentalno dobijene vrednosti se nalaze u domenu sa dozvoljenim odstupanjem i poklapaju se sa računskim vrednostima i do 62,5%. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa do sada publikovanim ocenama polipara-

metarskog modela. Za druge molekule iz grupe 16 EPA PAHs odstupanja su veća, samo 20 tačaka se nalaze u domenu dozvoljenog odstupanja, što predstavlja 21% od ukupnog broja eksperimentalno dobijenih vrednosti, odnosno 24% ukoliko su posmatrane samo relevantne tačke. Na osnovu dobijenih rezultata, primena poliparametarskog modela u slučaju policikličnih aromatičnih ugljovodonika prisutnih prvenstveno u gasovitoj fazi se ne preporučuje.

Ovakva istraživanja i računska poređenja apsorpcionog (Harner–Bidlmanov model), adsorpcionog (Jung–Pankov model) i poliparametarskog modela (PP-LFER) su malobrojna i retka.

Zahvalnica

Ovaj istraživanja su rađena u okviru projekta FP5 EU (ICFP501A2PR02 – APOPSBAL) i III46009 Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije. Autori zahvaljuju dr Jani Klenovoj i dr Ivanu Holoubeku, RECETOX, Brno, za izuzetnu saradnju na projektu APOPSBAL.

LITERATURA

- [1] M. Turk, J. Jaksic, M. Vojinovic Miloradov, J. Klanova, Determination of POPs in Gaseous Phase by Active and Passive Sampling Methods, *Environ. Chem. Lett.* **5** (2007) 109–113.
- [2] UNEP (1999), The Kosovo conflict – consequences for the environment and human settlements. <http://www.grid.unep.ch/btf/final/finalreport.pdf>.
- [3] APOPSBAL, Assessment of the selected POPs in the atmosphere and water ecosystems from the waste generated by warfare in the area of formal Yugoslavia, Final report, 2005.
- [4] M. Turk Sekulić, Rasprostiranje, depozicija i raspodela polihlorovanih bifenila u heterogenom multikomponentnom sistemu, Doktorska teza, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija, 2009.
- [5] J. Radonić, Atmosferski transport i modelovanje raspodele između čvrste i gasovite faze policikličnih aromatičnih ugljovodonika, Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija, 2009.
- [6] I. Iwata, S. Tanabe, N. Sakai, R. Tatsukawa, Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate, *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 1080–1098.
- [7] D.E. Schulz-Bull, G. Petrick, R. Bruhn, J.C. Duinker, Chlobiphenyls (PCB) and PAHs in water masses of the northern North Atlantic, *Mar. Chem.* **61** (1998) 101–114.
- [8] C.J. Halsall, A. J. Sweetman, L.A. Barrie, K.C. Jones, Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic, *Atmos. Environ.* **35** (2001) 255–267.
- [9] V. Shatalov, S. Dutchak, M. Fedyunin, E. Mantseva, B. Strukov, M. Varygina, N. Vulykh, W. Aas, S. Mano, Per-

- sistent Organic Pollutants in the Environment, EMEP Status Report 3/2003.
- [10] J. Skei, P. Larsson, R. Rosenberg, P. Jonsson, M. Olsson, D. Broman, Eutrophication and contaminants in aquatic ecosystems, *Ambio* **29** (2000) 184–194.
- [11] J.E. Baker, Critical pathways of Bioaccumulation in aquatic food webs, State of the art workshop: Bioaccumulation of organic compounds and mercury in aquatic food webs, Ispra, Italia., JRC. 2002.
- [12] J. Radonić, M. Turk Sekulić, M. Vojinovic Miloradov, P. Čupr, J. Klánová, Gas-particle partitioning of persistent organic pollutants in the Western Balkan countries which suffered recent PCB spills, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **16**(1) (2009) 65–72.
- [13] J.F. Pankow, T.F. Bidleman, Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-1. Theory and analysis of available data, *Atmos. Environ.* **26A** (1992) 1071–1080.
- [14] W.E. Cotham, T. Bidleman, Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near lake Michigan, *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 2782–2789.
- [15] C.E. Junge, Basic Considerations About Trace Constituents in the Atmosphere as related to the Fate of Global Pollutants, in *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments*, I.H. Suffet (Ed.), Wiley, New York, 1977, pp. 7–26.
- [16] J.F. Pankow, Review and Comparative-Analysis of the Theories on Partitioning between the Gas and Aerosol Particulate Phases in the Atmosphere, *Atmos. Environ.* **21** (1987) 2275–2283.
- [17] J.F. Pankow, An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Environ.* **21** (1994) 185–193.
- [18] J. Dachs, S.J. Eisenreich, Adsorption onto Aerosol Soot Carbon Dominates Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 3690–3697.
- [19] H.P.H. Arp, R.P. Schwarzenbach, K.U. Goss, Ambient Gas/Particle Partitioning. 2. The Influence of Particle Source and Temperature on Sorption to Dry Terrestrial Aerosols, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008b) 5951–5957.
- [20] T. Harner, T.F. Bidleman, Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 1494–1502.
- [21] C.W. Götz, M. Scheringer, M. Macleod, C.M. Roth, K. Hungerbühler, Alternative Approaches for Modeling Gas-Particle Partitioning of Semivolatile Organic Chemicals: Model Development and Comparison, *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 1272–1278.
- [22] G.B. Erdakos, J.F. Pankow, Gas/particle partitioning of neutral and ionizing compounds to single- and multi-phase aerosol particles. 2. Phase separation in liquid particulate matter containing both polar and low-polarity organic compounds, *Atmos. Environ.* **38** (2004) 1005–1013.
- [23] R.J. Griffin, K. Nguyen, D. Dabdub, J.H. Seinfeld, A coupled hydrophobic-hydrophilic model for predicting secondary organic aerosol formation, *J. Atmos. Chem.* **44** (2003) 171–190.
- [24] J.F. Pankow, Gas/particle partitioning of neutral and ionizing compounds to single- and multi-phase aerosol particles. 1. Unified modeling framework, *Atmos. Environ.* **37** (2003) 4993–4993.
- [25] H.P.H. Arp, R.P. Schwarzenbach, K.U. Goss, Ambient Gas/Particle Partitioning. 1. Sorption Mechanisms of Apolar, Polar, and Ionizable Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 5541–5547.
- [26] C.M. Roth, K.U. Goss, R.P. Schwarzenbach, Sorption of a diverse set of organic vapors to diesel soot and road tunnel aerosols, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 6632–6637.
- [27] K.U. Goss, Predicting the equilibrium partitioning of organic compounds using just one linear solvation energy relationship (LSER), *Fluid Phase Equilib.* **233** (2005) 19–22.
- [28] M.H. Abraham, A.J.M. Al-Hussaini, Solvation parameters for the 209 PCBs: calculation of physicochemical properties, *J. Environ. Monitor.* **7** (2005) 295–301.
- [29] M.H. Abraham, J.C. McGowan, The use of characteristic volumes to measure cavity terms in reversed phase liquid chromatography, *Chromatographia* **23** (1987) 243–246.
- [30] M. H. Abraham, Hydrogen Bonding XXVII. solvation parameters for functionally substituted aromatic compounds and heterocyclic compounds, from gas-liquid chromatographic data, *J. Chromatogr.* **644** (1993) 95–139.
- [31] M. H. Abraham, J. Andonian-Haftvan, G. S. Whiting, A. Leo, R. S. Taft, Hydrogen bonding. Part 34. The factors that influence the solubility of gases and vapours in water at 298 K, and a new method for its determination, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1994) 1777–1791.
- [32] M. H. Abraham, H. S. Chadha, G. S. Whiting, R. C. Mitchell, Hydrogen Bonding. 32. an analysis of water-octanol and water-alkane partitioning and the Dlog P parameter of Seiler, *J. Pharm. Sci.* **83** (1994) 1085–1100.
- [33] A.M. Zissimos, M. H. Abraham, C.M. Du, K. Valko, C. Bevan, D. Reynolds, J. Wood, K.Y. Tam, Calculation of Abraham descriptors from experimental data from seven HPLC Systems; evaluation of different methods of calculation, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (2002) 2001–2010.
- [34] J.R. Torres-Lapasio, M.C. Garcia-Alvarez-Coque, M. Roses, E. Bosch, A. Zissimos, M.H. Abraham, Analysis of a solute polarity parameter in reversed-phase liquid chromatography on a linear solvation relationship basis, *Anal. Chim. Acta* **515** (2004) 209–227.
- [35] J. Klanova, J. Kohoutek, R. Kostrhounova, I. Holoubek, Are the residents of former Yugoslavia still exposed to elevated PCB levels due to the Balkan wars? – Part 1: air sampling in Croatia, Serbia, Bosnia and Herzegovina, *Environ. Int.* **33** (2007) 719–726.
- [36] J. Radonic, M. Vojinovic Miloradov, M. Turk Sekulic, J. Kiurski, M. Djogo, D. Milovanovic, Partition coefficient K_{OA} as a predictor of gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls at industrial and urban sites. *J. Serb. Chem. Soc.* **76** (3) (2011) 447–458.

SUMMARY**ASSESSMENT OF ATMOSPHERIC DISTRIBUTION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS USING POLYPARAMETER MODEL**

Maja M. Turk Sekulić, Jelena R. Radonić, Mirjana B. Vojinović-Miloradov, Nevena V. Šenk, Marija S. Okuka

Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia

(Scientific paper)

Partial or total destruction of industrial plants, military targets, infrastructure, uncontrolled fires and explosions during the conflict period from 1991 to 1999 in the Western Balkans resulted in large amounts of hazardous organic matter that have been generated and emitted in the environment. In order to assess gas/particle partition of seven EPA polychlorinated biphenyls and sixteen EPA polycyclic aromatic hydrocarbons, twenty air samples have been collected at six urban, industrial and highly contaminated localities in Vojvodina. Hi-Vol methodology has been used for collecting ambiental air samples, that simultaneously collects gaseous and particulate phase with polyurethane foam filters (PUF) and glass fiber filters (GFF). PUF and GFF filters have been analyzed, and concentration levels of gaseous PCBs and PAHs molecules in gaseous and particulate phase were obtained, converted and expressed through fraction of individual compounds sorbed onto particulate phase of the sample, in total detected quantity. Experimentally gained gas/particle partitioning values of PCBs and PAHs molecules have been compared with PP-LFER model estimated values. Significant deviation has been noticed during comparative analysis of estimated polyparameter model values for complete set of seven PCBs congeners. Much better agreement of experimental and estimated values was seen for polycyclic aromatic hydrocarbons, especially for molecules with four rings. These results are in good correlation with literature data where polyparameter model has been used for predicting gas/particle partition of studied group of organic molecules.

Keywords: Polychlorinated biphenyls • Polycyclic aromatic hydrocarbons • PP-LFER
• Gas/particle partitioning coefficient