

Identifikacija izvora emisije čestične frakcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika u neposrednoj blizini industrijske zone Novog Sada

Nataša S. Jovčić¹, Jelena R. Radonić², Maja M. Turk Sekulić², Mirjana B. Vojinović Miloradov², Srđan B. Popov²

¹NIS Gazprom Neft, Novi Sad, Srbija

²Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, Srbija

Izvod

U radu su prikazani i analizirani rezidualni nivoi policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH) sorbovanih na atmosferskim česticama u neposrednoj blizini industrijske zone Novog Sada, sa ciljem određivanja sezonskih i prostornih varijacija i identifikacije potencijalnih izvora emisije čestične frakcije PAH. Rezultati analize nivoa koncentracija metodom dijagnostičkih odnosa ukazuju na emisiju PAH sagorevanjem benzina i dizel goriva, kao i odvijanjem industrijskih procesa. Analiza glavnih komponenti (PCA) potvrdila je da je saobraćaj dominantan izvor emisije čestične frakcije PAH u neposrednoj blizini industrijske zone grada. Primenom PCA metode na podatke dobijene tokom zimske kampanje uzorkovanja, ustanovljena je i emisija PAH iz stacionarnih izvora, termoelektane/toplane, rafinerije nafte i individualnih ložišta.

Ključne reči: Čestična frakcija policikličnih aromatičnih ugljovodonika; atmosfera; nivoi koncentracija PAH u ambijentalnom vazduhu; izvori emisije.

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

Policiklični aromatični ugljovodonici (eng. *Polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH) organska su jedinjenja organizovana u planarnu strukturu sačinjenu od najmanje dva kondenzovana aromatična prstena. PAH mogu nastati prirodnim ili antropogenim putem. Jedinjenja iz grupe PAH se u ambijentalnom vazduhu nalaze u čestičnoj frakciji, sorbovani na suspendovane čestice, i gasnoj frakciji, kao slobodna gasovita jedinjenja. Emisija PAH u atmosferu prirodnim putem uključuje vulkanske erupcije i požare. Na urbanim i industrijskim lokalitetima, PAH se gotovo u potpunosti emituju ljudskom delatnošću i osnovni su nusprodukti nepotpunog sagorevanja organske materije [1]. Dosadašnja istraživanja su pokazala da izduvni gasovi automobila predstavljaju najznačajniji izvor emisije PAH u urbanim sredinama [2]. Dizel motori imaju količinski veće čestične emisije u odnosu na vozila sa benzinskim motorima. Pored saobraćaja, važan izvor emisije PAH je industrijska aktivnost kao što je primarna proizvodnja aluminijuma, produkcija koksa, spaljivanje otpada, proizvodnja cementa, rafinerije nafte, petrohemijska industrija, industrija bitumena i asfalta, proizvodnja guma i komercijalna termo-elektro produkcija [3].

Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) formirala je četiri grupe policikličnih aromatičnih ugljovodonika. U grupu 1 je uključen samo benzo(a)piren, kao

dokazano kancerogen PAH. Grupa 2A uključuje verovatno kancerogene PAH (ciklopenta(cd)piren, dibenz(a,h)antracen i dibenzo(a,l)piren). U grupu 2B svrstani su potencijalno kancerogeni PAH (benz(j)aceantrilen, benz(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(c)fenantren, krizen, dibenzo(a,h)piren, dibenzo(a,i)-piren, indeno(1,2,3-cd)piren i 5-metilkrizen). Ostala PAH jedinjenja nisu klasifikovana prema kriterijumu kancerogenosti i pripadaju grupi 3 ili, kao u slučaju naftalena i acenaftilena, nisu ocenjivani [4]. Kancerogeni policiklični aromatični ugljovodonici dominantno su sorbovani na suspendovane čvrste čestice prisutne u vazduhu čije je vreme zadržavanja u atmosferi dugo i koje imaju visok potencijal za transport na velike udaljenosti [5].

Agencija za zaštitu životne sredine (eng. *Environmental Protection Agency*, EPA) definisala je 16 prioriteta jedinjenja iz grupe PAH koji se najčešće detektuju u uzorcima zemljišta, vazduha i vode, kao osnovnih medija životne sredine [6]. Prioritetnih 16 pojedinačnih EPA PAH su: naftalen (Nap), acenaftilen (Acy), acenaften (Ace), fluoren (Flo), fenantren (Phe), antracen (Ant), fluoranten (Flu), piren (Pyr), benzo(a)antracen (BaA), krizen (Chr), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), indeno(1,2,3-cd)piren (IP), dibenz(a,h)antracen (DahA) i benzo(g,h,i)perilen (BghiP).

Epidemiološke studije su definitivno pokazale da postoji veza između ambijentalnih koncentracija čestica i učestalosti određenih pulmoloških oboljenja. Rezultati sprovedenih medicinskih istraživanja potvrdili su hipotezu da inhalirane čestice imaju toksičan, genotoksičan

NAUČNI RAD

UDK 504.5:547(497.113)

Hem. Ind. 67 (2) 337–348 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120113062J

Prepiska: J. Radonić, Fakultet tehničkih nauka, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: jelenaradonic@uns.ac.rs

Rad primljen: 13. januar, 2012

Rad prihvaćen: 7. jun, 2012

i kancerogen efekat na zdravlje ljudi [7,8]. Stoga je ispitivanje nivoa koncentracija i izvora emisije PAH, kontrola kvaliteta vazduha na regionalnom i globalnom nivou i sprovođenje odgovarajućih mera smanjenja humane ekspozicije kontaminiranom vazduhu izuzetno značajno. U skladu sa zakonskom regulativom o zaštiti ambijentalnog vazduha, mnoge države su definisale maksimalne dozvoljene koncentracije PAH u vazduhu [9,10].

Ispitivanja prisustva kancerogenih PAH u ambijentalnom vazduhu u Srbiji su malobrojna i nepotpuna. Nivoi koncentracija u vazduhu 16 prioriternih PAH u gasovitoj i čestičnoj frakciji kvantifikovani su na teritoriji Novog Sada, Pančeva i Kragujevca tokom kampanje uzorkovanja u junu/julu 2004. godine, u okviru projekta petog okvirnog programa Evropske Unije INCO COPERNICUS – ICFP501A2PR02, "Assessment of the selected POPs (PCBs, PCDDs/Fs, OCPs) in the atmosphere and water ecosystems from the waste materials generated by warfare in former Yugoslavia, APOPSBAL" [11].

Radi identifikacije potencijalnih izvora emisije čestične frakcije PAH u neposrednoj blizini industrijske zone grada, u okviru istraživanja su eksperimentalno određeni nivoi koncentracija čestične frakcije 16 EPA PAH na tri odabrana lokaliteta. Rezultati su analizirani

primenom metode dijagnostičkih odnosa i statističke tehnike analize glavnih komponenti.

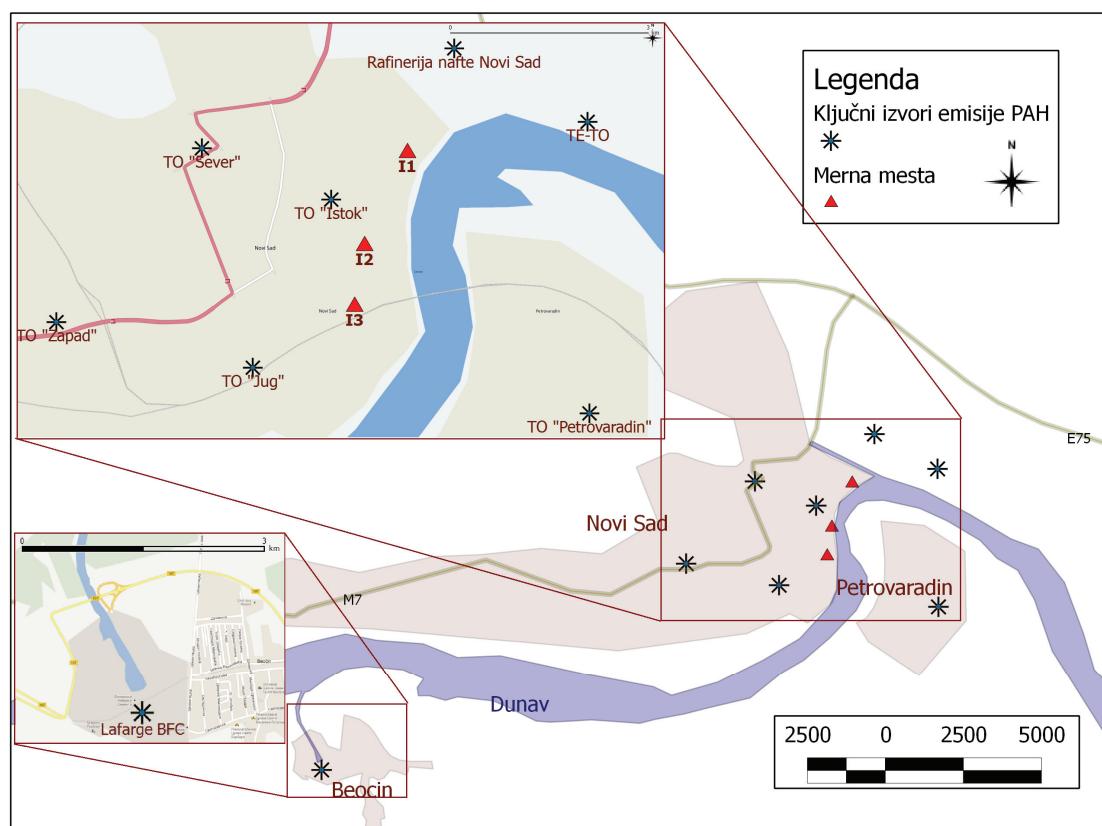
MATERIJAL I METODE

Opis mernih mesta

Novi Sad (45°15'18"N, 19°50'41"E) glavni je grad Autonomne Pokrajine Vojvodine, površine 129,4 km². Prema prvim rezultatima popisa stanovništva, domaćinstava i stanova u Republici Srbiji iz 2011. godine, ukupan broj stanovnika u Novom Sadu iznosi 301.968 [12]. Grad je lociran na obalama reke Dunav i kanala Dunav–Tisa–Dunav. U posmatranom regionu klima je kontinentalna. Grejna sezona traje od sredine oktobra do sredine aprila naredne godine. Srednje mesečne vrednosti temperatura kreću se intervalu od –1,0 °C u januaru, do 21,1 °C u julu mesecu, dok srednja godišnja relativna vlažnost vazduha iznosi 74,8% [13].

Novi Sad je industrijski centar sa rafinerijom nafte, prehrambenom i hemijskom industrijom i termoelektranom-toplanom, kao i proizvodnjom cementa na udaljenosti od oko 20 km od centralne gradske zone, u naselju Beočin.

Nivoi koncentracija čestične frakcije 16 PAH određivani su na tri merna mesta (slika 1). Lokalitet uzorkovanja I1 pozicioniran je u industrijskoj zoni grada, u



Slika 1. Mapa grada sa označenim mernim mestima i ključnim izvorima emisije PAH.
Figure 1. City map with sampling sites and key emission sources of PAH.

neposrednoj blizini rafinerije nafte, termoelektrane-toplane i saobraćajnice sa visokom frekvencijom transportnih vozila. Merno mesto I2, udaljeno od lokacije I1 850 m, nalazi se u zoni visokofrekventnog saobraćaja, posebno za vreme saobraćajnih špiceva. Treće merno mesto, I3, locirano je u centru grada, u stambenoj oblasti. Od rafinerije nafte i lokaliteta I1 udaljeno je 1600 m. Slika 1 prikazuje mapu grada sa mernim mestima i ključnim izvorima emisije PAH.

Uzorkovanje vazduha i analiza uzoraka

Ambijentalni vazduh je uzorkovan tokom letnjeg i zimskog perioda u trajanju od po 14 dana na svakoj lokaciji. Prva kampanja uzorkovanja sprovedena je od 26. juna do 10. jula 2008. godine, dok je drugi period realizovan tokom grejne sezone, od 22. januara do 5. februara 2009. godine.

Ukupno 84 uzoraka vazduha je kolektovano korišćenjem visoko-zapreminskog (*High-volume*, Hi-Vol) uzorkivača TCR Tecora H0649010/ECHO sa protokom vazduha od 350–500 m³/dan. Proces Hi-Vol uzorkovanja realizovan je u ciklusima od po 24 časa, za svaki uzorak. Uzorkivači vazduha su, na svim mernim mestima, postavljeni na visinu od 4 m. Za uzorkovanje čestica suspendovanih u ambijentalnom vazduhu korišćeni su jednoslojni filteri od staklenih vlakana, prečnika 150 mm. Jednoslojni filteri od staklenih vlakana su pripremljeni žarenjem na 400 °C tokom 4 h, kako bi se uklonile eventualno prisutne organske nečistoće, zatim su ohlađeni na sobnu temperaturu, uvijeni u aluminijumsku foliju i upakovani u staklene posude za transport. Nakon uzorkovanja, filteri uvijeni u aluminijumsku foliju su, u staklenim posudama, transportovani u laboratoriju.

Analiza uzoraka je realizovana u akreditovanoj laboratoriji Instituta za zaštitu na radu a.d. Novi Sad, korišćenjem GC/MS sistema (Shimatzu MDGC/GCMS-2010) opremljenim autosamplerom i SPL-2010 kapilarnom kolonom (30 m×0,25 m×0,25 μm debljina filma) sa helijumom kao gasom nosačem.

Meteorološki parametri (temperatura vazduha, brzina vetra, relativna vlažnost i atmosferski pritisak) su, tokom kampanje uzorkovanja, mereni u neposrednoj blizini mernog mesta I1, korišćenjem stanice Megra Belgrade "WS-GP1, DELTA-T" H4309/WS-GP1.

Metoda dijagnostičkih odnosa

Metoda određivanja izvora PAH bazira se na sadržaju individualnih jedinjenja ili grupa PAH karakterističnih za pojedine tipove emisije, koji su definisani kao izvor-markeri. Odnosi koncentracija izvor-markera mogu se upotrebiti za preliminarnu identifikaciju potencijalnih izvora emisije čestične frakcije PAH metodom dijagnostičkog odnosa (eng. *diagnostic ratio*, DR).

Kako ponekad nije moguće jasno uočiti granicu između pojedinih izvora emisije, metoda dijagnostičkih

odnosa pokazuje određen stepen nepouzdanosti i treba je koristiti i tumačiti sa posebnom pažnjom. Vrednosti dijagnostičkih odnosa su, usled potencijalnih hemijskih reakcija PAH sa reaktivnim agensima iz ambijentalnog vazduha i foto-degradacije PAH jedinjenja, vrlo često promenjive [14,15].

Analiza glavnih komponenti

Analiza glavnih komponenti (eng. *principal component analysis*, PCA) najčešće je korišćena multivarijantna statistička tehnika za analizu kompleksnih, multidimenzionalnih odnosa prisutnosti, ponašanja i sudbine polutanata u životnoj sredini. Za povećanje tačnosti i pouzdanosti, PCA se, u kombinaciji sa metodom dijagnostičkih odnosa, primenjuje za identifikaciju izvora emisije PAH u ambijentalni vazduh. Transformacijom prvobitnog skupa promenljivih u manji skup linearnih kombinacija koje čine najveći deo varijanse originalnog skupa, PCA metoda smanjuje broj varijabli potrebnih za opisivanje sistema uz minimalni gubitak informacija, pri čemu su varijable sličnih karakteristika grupisane u faktore [14]. Analiza glavnih komponenti je urađena korišćenjem probne verzije softvera SPSS 18.0

REZULTATI I DISKUSIJA

Meteorološki uslovi

Vrednosti meteoroloških parametara izmerenih u periodu kampanje uzorkovanja vazduha date su u tabeli 1.

Rezultati dobijeni u okviru istraživanja pokazuju umerenu negativnu korelaciju između vrednosti temperature vazduha i nivoa koncentracija čestične frakcije PAH, ukazujući na to da su povišene vrednosti temperature povezane sa nižim koncentracijama PAH u atmosferskim česticama, što je u skladu sa istraživanjima objavljenim u literaturi [16–18]. Negativna korelacija temperature i sadržaja čestične frakcije PAH potvrđena je i analizom rezultata metodom PCA.

Nivoi koncentracija i profili čestične frakcije PAH u ambijentalnom vazduhu

Nivoi koncentracija čestične frakcije PAH u uzorcima ambijentalnog vazduha koji su kolektovani tokom letnjeg i zimskog perioda na tri odabrana lokaliteta, statistički su obrađeni i prikazani tabelama 2–4, gde su dati sezonski minimumi, maksimumi, srednje vrednosti i standardne devijacije za svako individualno jedinjenje.

Prosečna godišnja koncentracija čestične frakcije PAH na svim lokalitetima uzorkovanja iznosila je 4,06 ng/m³, dok je tokom letnjeg perioda izmerena prosečna koncentracija od 1,47 ng/m³.

U okviru istraživanja sprovedenog tokom leta 2004. godine, prosečna koncentracija čestične frakcije 16 EPA prioriternih PAH iznosila je 2,42 ng/m³ [11,19–23]. Vrednosti meteoroloških parametara za period kam-

Tabela 1. Vrednosti meteoroloških parametara
Table 1. The meteorological parameters

Datum	Temperatura vazduha, °C	Brzina vetra, m/s	Relativna vlažnost, %	Atmosferski pritisak, mbar	
Leto	26.06.2008.	27,72	0,87	62,58	1014,7
	27.06.2008.	25,40	1,22	68,58	1014,0
	28.06.2008.	22,90	1,16	71,37	1017,5
	29.06.2008.	24,37	0,45	61,37	1018,2
	30.06.2008.	25,48	1,07	61,21	1015,5
	01.07.2008.	24,56	0,52	68,75	1015,6
	02.07.2008.	25,11	0,46	59,29	1013,0
	03.07.2008.	24,80	0,75	56,50	1010,9
	04.07.2008.	24,22	1,92	61,21	1008,7
	05.07.2008.	21,93	2,43	62,92	1011,5
	06.07.2008.	22,90	1,60	51,54	1012,6
	07.07.2008.	27,78	2,30	48,42	1007,6
	08.07.2008.	21,41	1,72	63,67	1011,4
	09.07.2008.	21,39	1,82	56,21	1014,9
	Min.	16,30	0,00	34,00	1003,90
	Maks.	33,90	5,80	96,00	1019,70
Sr. vrednost	24,28	1,31	60,97	1013,29	
Zima	22.01.2009.	3,72	3,77	94,46	1005,0
	23.01.2009.	3,55	1,62	96,36	996,4
	24.01.2009.	3,96	2,05	89,20	991,8
	25.01.2009.	2,46	2,03	94,44	996,6
	26.01.2009.	4,17	2,13	85,18	1004,8
	27.01.2009.	4,51	2,93	85,43	1004,5
	28.01.2009.	3,72	3,77	94,46	1005,0
	29.01.2009.	0,96	3,43	93,88	1010,8
	30.01.2009.	1,58	1,54	86,88	1018,0
	31.01.2009.	1,03	1,55	78,13	1017,5
	01.02.2009.	1,66	2,90	83,28	1014,9
	02.02.2009.	2,97	6,43	74,88	1016,3
	03.02.2009.	4,51	6,32	78,30	1009,6
	04.02.2009.	7,57	3,75	78,35	1000,9
	Min.	-0,90	0,30	40,70	987,00
	Maks.	16,70	8,60	97,20	1020,00
Sr. vrednost	3,87	3,09	84,85	1006,60	

panje uzorkovanja ambijentalnog vazduha u Novom Sadu u okviru projekta APOPSBAL (2–5. jul 2004. godine) dati su u tabeli 5. Meteorološka merenja su obavljena na Glavnoj meteorološkoj stanici Rimski Šančevi u Novom Sadu.

Poređenje koncentracija čestične frakcije PAH eksperimentalno određenih pri sličnim meteorološkim uslovima i na prostorno bliskim mernim mestima, jasno ukazuje na sniženje nivoa koncentracije čestične frakcije PAH od 1,64 puta u odnosu na leto 2004.

Detektovane koncentracije čestične frakcije Ace, Flo, Ant, Pyr, Chr, BaA, BbF, BkF, BaP, IP i BghiP tokom zime bile su povišene u poređenju sa nivoima izme-

renim u letnjem periodu, najverovatnije kao rezultat značajnije emisije polutanata usled grejanja domaćinstava i intenzivnijeg saobraćaja. Pored toga, meteorološki uslovi u zimskom periodu ograničavaju disperziju polutanata u atmosferi, a reakcije fotohemijske degradacije PAH sa ozonom i oksidima azota izostaju. Istraživanja sprovedena u Evropi i SAD su, takođe, potvrdila za 1,5–10 puta povećane nivoe koncentracija PAH u atmosferskim česticama tokom zimskog perioda [24–27].

Dijagram dat na slici 2 prikazuje sezonske i prostorne varijacije nivoa koncentracije čestične frakcije

Tabela 2. Minimum (Min), maksimum (Max), prosečna vrednost (Ave) i standardna devijacija (SD) koncentracija (ng/m^3) tokom letnjeg i zimskog perioda na lokalitetu I1

Table 2. Minimum (Min), Maximum (Max), Average (Ave) and Standard Deviation (SD) values of the compounds concentrations (ng/m^3) during the summer and winter period at sampling location I1

PAH	Leto				Zima			
	Min	Max	Ave	SD	Min	Max	Ave	SD
Nap	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00
Acy	0,02	0,29	0,04	0,07	0,05	0,05	0,05	0,00
Ace	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	9,32	1,47	2,53
Flo	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	1,98	0,43	0,66
Phe	0,02	0,66	0,28	0,29	0,05	2,38	0,22	0,62
Ant	0,02	0,23	0,04	0,06	0,05	2,34	0,21	0,61
Flu	0,02	0,54	0,16	0,12	0,05	0,35	0,07	0,08
Pyr	0,02	0,66	0,09	0,17	0,05	0,69	0,27	0,25
BaA	0,02	0,60	0,29	0,28	0,05	2,62	0,59	0,87
Chr	0,02	0,53	0,10	0,15	0,05	1,80	0,48	0,54
BbF	0,02	0,45	0,18	0,16	0,05	1,33	0,47	0,45
BkF	0,02	0,66	0,08	0,17	0,05	0,96	0,30	0,30
BaP	0,02	0,51	0,18	0,12	0,05	2,32	0,51	0,81
IP	0,02	0,32	0,09	0,11	0,05	2,52	0,60	0,70
DahA	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00
BghiP	0,02	0,80	0,18	0,22	0,05	2,65	0,53	0,76
Σ PAH	0,32	3,28	1,77	0,68	0,80	21,98	6,31	6,24

Tabela 3. Minimum (Min), maksimum (Max), prosečna vrednost (Ave) i standardna devijacija (SD) koncentracija (ng/m^3) tokom letnjeg i zimskog perioda na lokalitetu I2; ND – nije detektovan

Table 3. Minimum (Min), Maximum (Max), Average (Ave) and Standard Deviation (SD) values of the compounds concentrations (ng/m^3) during the summer and winter period at sampling location I2; ND – not detected

PAH	Leto				Zima			
	Min	Max	Ave	SD	Min	Max	Ave	SD
Nap	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00
Acy	0,02	0,29	0,04	0,07	0,05	2,93	0,26	0,77
Ace	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	5,81	0,93	1,58
Flo	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	6,10	0,94	1,62
Phe	0,02	0,33	0,09	0,08	0,05	0,50	0,12	0,15
Ant	ND	ND	ND	ND	0,05	0,49	0,13	0,15
Flu	0,07	0,22	0,12	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00
Pyr	0,06	0,22	0,12	0,06	0,05	8,64	0,86	2,26
BaA	0,03	0,16	0,07	0,04	0,05	1,26	0,31	0,41
Chr	0,02	0,23	0,10	0,07	0,05	7,81	0,93	2,02
BbF	0,02	1,07	0,17	0,28	0,05	2,48	0,40	0,69
BkF	0,02	0,28	0,11	0,10	0,05	0,76	0,14	0,20
BaP	0,02	0,44	0,18	0,12	0,05	1,47	0,30	0,52
IP	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	2,83	0,57	0,86
DahA	0,02	0,56	0,14	0,15	0,05	0,05	0,05	0,00
BghiP	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	1,37	0,38	0,55
Σ PAH	0,58	2,94	1,21	0,55	0,80	25,98	6,41	7,10

PAH klasifikovanih prema IARC kriterijumima kancerogenosti.

Udeo policikličnih aromatičnih ugljovodonika iz grupe 1, 2A i 2B u ukupnoj količini PAH prisutnih u atmo-

sferskim česticama iznosio je od 43,01–48,38% tokom zime, dok se u letnjem periodu ovaj udeo kretao u intervalu od 53,87–66,76%, što je u skladu sa podacima datim u literaturi [25,28]. Tokom leta, na lokalitetu I2

Tabela 4. Minimum (Min), maksimum (Max), prosečna vrednost (Ave) i standardna devijacija (SD) koncentracija (ng/m^3) tokom letnjeg i zimskog perioda na lokalitetu I3

Table 4. Minimum (Min), Maximum (Max), Average (Ave) and Standard Deviation (SD) values of the compounds concentrations (ng/m^3) during the summer and winter period at sampling location I3

PAH	Leto				Zima			
	Min	Max	Ave	SD	Min	Max	Ave	SD
Nap	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00
Acy	0,02	0,07	0,03	0,02	0,05	0,05	0,05	0,00
Ace	0,02	0,02	0,02	0,00	0,04	10,76	0,94	2,86
Flo	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	3,63	0,68	1,18
Phe	0,02	0,10	0,05	0,03	0,05	0,05	0,05	0,00
Ant	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	3,00	0,26	0,79
Flu	0,02	0,19	0,06	0,04	0,05	4,50	0,37	1,19
Pyr	0,02	0,19	0,09	0,06	0,05	18,55	1,49	4,92
BaA	0,02	0,77	0,11	0,19	0,05	2,65	0,78	0,99
Chr	0,02	0,22	0,13	0,06	0,05	2,17	0,63	0,76
BbF	0,02	0,79	0,29	0,19	0,05	1,49	0,40	0,51
BkF	0,02	0,36	0,14	0,12	0,05	1,33	0,36	0,45
BaP	0,02	0,40	0,16	0,12	0,05	2,41	0,22	0,63
IP	0,02	0,19	0,03	0,05	0,05	4,27	0,64	1,15
DahA	0,02	0,23	0,04	0,06	0,05	0,05	0,05	0,00
BghiP	0,02	0,96	0,24	0,29	0,05	3,43	0,29	0,90
Σ PAH	0,32	2,42	1,42	0,61	0,80	37,41	7,25	9,84

Tabela 5. Vrednosti meteoroloških parametara za period 2–5. jul 2004. godine; podatke je ustupio Republički hidrometeorološki zavod, Sektor nacionalnog centra za klimatske promene, Republika Srbija

Table 5. The meteorological parameters for the period 2nd to 5th July, 2004

Datum	Temperatura vazduha, °C	Brzina vetra, m/s	Relativna vlažnost, %	Atmosferski pritisak, mbar
02.07.2004.	19,74	2,78	73,29	1004,01
03.07.2004.	19,33	1,69	71,71	1008,01
04.07.2004.	21,20	1,93	61,83	1009,53
05.07.2004.	23,25	1,12	65,29	1007,95
Min.	19,33	1,12	61,83	1004,01
Maks.	23,25	2,78	73,29	1009,53
Sr. vrednost	20,88	1,88	68,03	1007,38

izmeren je najveći udeo PAH iz grupe 1, 2A i 2B. U zimskom periodu, najveći udeo potencijalno, verovatno i dokazano kancerogenih PAH detektovan je na lokalitetu I1.

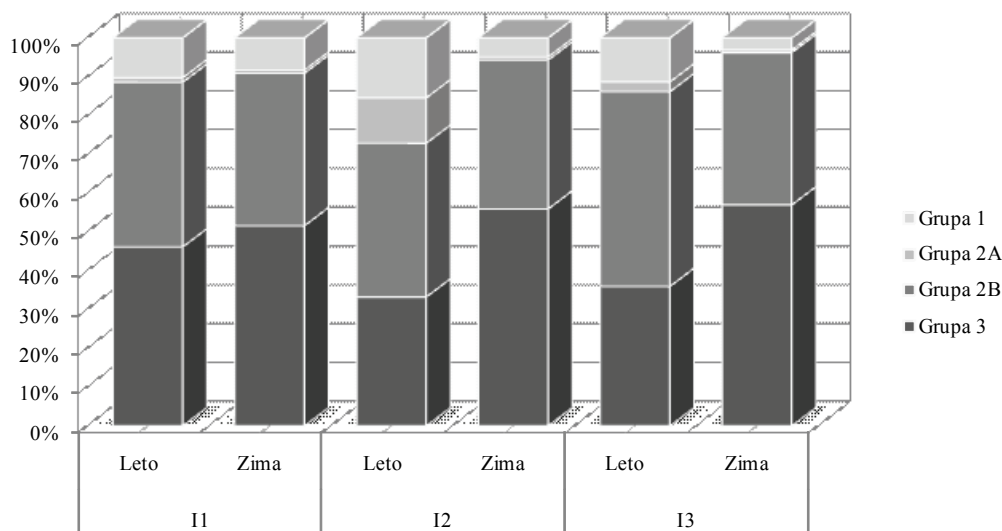
Nivoi koncentracija PAH i standardi kvaliteta vazduha

Nekoliko evropskih zemalja su definisale preporučene, ali ne i obavezne, maksimalne vrednosti policikličnih aromatičnih ugljovodonika u vazduhu, iskazane preko BaP kao reprezentiva svih PAH [3]. Preporučene godišnje prosečne vrednosti koncentracija kreću se u opsegu od 0,25 do 2 ng/m^3 . U Hrvatskoj, preporučena maksimalna koncentracija PAH u ambijentalnom vazduhu iznosi 2,0 ng/m^3 , Francuskoj 0,7 ng/m^3 , dok je u Nemačkoj preporučena vrednost 1,3 ng/m^3 . U Srbiji, isto kao u Belgiji, Italiji i Holandiji, preporučena godišnja prosečna vrednost koncentracija PAH u vazduhu iznosi

1,0 ng/m^3 [29]. Radna grupa EU komisije za policiklične aromatične ugljovodonike je predložila da, sa zdravstvenog stanovišta, srednja godišnja koncentracija BaP u ambijentalnom vazduhu treba da bude i ispod 1 ng/m^3 . Velika Britanija je nedavno uvela standard kvaliteta vazduha za BaP, po kome maksimalna srednja godišnja koncentracija iznosi 0,25 ng/m^3 [30].

Potrebno je istaći da su standardi kvaliteta vazduha za policiklične aromatične ugljovodonike najčešće iskazani preko koncentracije BaP, ali da bi bilo neophodno da se u monitoring PAH uključe i drugi verovatni humani kancerogeni i da se vrednosti koncentracija prate kako na godišnjem, tako i na sezonskom nivou.

Poređenjem prosečne godišnje koncentracije čestične frakcije PAH u Novom Sadu dobijene u okviru istraživanja, od 4,06 ng/m^3 , sa vrednostima u ostalim urbanim sredinama, zaključeno je da su nivoi posmatranih



Slika 2. Sezonske i prostorne varijacije PAH klasifikovanih prema IARC kriterijumima kancerogenosti.

Figure 2. Seasonal and spatial variations of PAHs classified according to IARC criteria for carcinogen status

polutanata u atmosferskim česticama, iako 4 puta viši od preporučene vrednosti, znatno niži od koncentracija detektovanih u Pekingu, 789 ng/m³ [31], Čikagu, 423 ng/m³ [32], Rimu, 270 ng/m³ [33], Pratau, 59,4 ng/m³ [34], Heraklionu, 56,6 ng/m³ [35], Fudžiju, 45,6 ng/m³ [26], Izmiru, 35,4 ng/m³ [36] i Atini, 17,6 ng/m³ [37].

Imajući u vidu da nivoi čestične frakcije PAH u zna-

čajnoj meri zavise od specifičnih geo-karakteristika lokacije i meteoroloških uslova, koncentracije detektovane na različitim mernim mestima često nisu uporedive.

Identifikacija izvora emisije PAH. Dijagnostički odnosi

Tabela 6 prikazuje vrednosti dijagnostičkih odnosa BaA/BaA+Chr, Flu/Flu+Pyr, BaP/(BaP+Chr), BbF/BkF,

Tabela 6. Vrednosti dijagnostičkih odnosa korišćene kao indikatori izvora emisije PAH

Table 6. PAHs diagnostic ratios used as source indicator

Dijagnostički odnos	Vrednost	Izvor emisije	Literatura
BaA/BaA+Chr	0,38–0,64	Dizel	[38]
	0,22–0,35	Benzin	[39]
	0,23–0,89	Industrijski procesi	
Flu/Flu+Pyr	0,58	Proizvodnja cementa	
	>0,5	Dizel	[2]
	<0,5	Benzin	[31]
BaP/BaP+Chr	0,25	Proizvodnja cementa	[39]
	≈ 0,49	Benzin	[38]
	≈ 0,73	Dizel	
BbF/BkF	>0,5	Dizel	[40]
BaP/BghiP	0,3–0,78	Vozila	[40]
	0,3–0,4	Benzin	
	0,9–6,6	Ugalj	[2]
	0,46–0,81	Dizel	[41]
	0,12–0,69	Industrijski procesi	[42]
BaA/Chr	0,65–1,7	Rafinerija nafte	[43]
	1,0–1,2	Ugalj	[2]
	0,17–0,36	Dizel	
	0,63	Vozila	
	0,28–1,2	Benzin	
C _{PAHs} /T _{PAHs} ^a	0,38–0,49	Proizvodnja cementa	[42]
	≈ 1	Dizel	[3]
	≈ 1	Sagorevanje	[44]

^a(Flu + Pyr + BaA + Chr + BbF + BkF + BaP + IP + BghiP)/Ukupna koncentracija PAH

BaP/BghiP, BaA/Chr i $C_{\text{PAHs}}/T_{\text{PAHs}}$ date u literaturi koje su korišćene kao indikatori izvora emisije PAH.

Vrednosti dijagnostičkih odnosa koji su izračunati na osnovu rezultata dobijenih u okviru sprovedenog istraživanja prikazani su u tabeli 7.

Tabela 7. Dijagnostički odnosi PAH
Table 7. PAHs diagnostic ratios

Dijagnostički odnos	Leto			Zima		
	I1	I2	I3	I1	I2	I3
BaA/BaA+Chr	0,25	0,60	0,53	0,45	0,75	0,45
Flu/Flu+Pyr	0,63	0,50	0,39	0,21	0,05	0,20
BaP/BaP+Chr	0,38	0,74	0,59	0,47	0,49	0,22
BbF/BkF	2,31	1,55	2,11	1,55	2,84	1,12
BaP/BghiP	0,95	9,11	0,65	0,96	0,78	0,75
BaA/Chr	0,33	1,48	1,15	0,82	3,05	0,81
$C_{\text{PAHs}}/T_{\text{PAHs}}$	0,68	0,67	0,85	0,66	0,75	0,76

Vrednosti dijagnostičkog odnosa BaA/BaA+Chr tokom zimskog perioda kretale su se u intervalu od 0,45–0,75, ukazujući na emisiju PAH sagorevanjem dizel goriva i radom industrijskih postrojenja. Na osnovu vrednosti dijagnostičkog odnosa od 0,25–0,60, kao izvor emisije polutanata u letnjem periodu može se definisati sagorevanje benzina i dizel goriva, kao i odvijanje industrijskih procesa.

Vrednosti izračunate za odnos Flu/(Flu+Pyr) kretale su se od 0,05 do 0,63 što ukazuje na emisiju PAH sagorevanjem benzina i dizel goriva tokom čitave godine.

Dijagnostički odnos BaP/BaP+Chr takođe determiniše izduvne gasove vozila sa benzinskim (merna mesta I1 i I2 u zimskom periodu) i dizel SUS motorima (merno mesto I2 u letnjem periodu) kao dominantne izvore emisije PAH. Vrednosti odnosa BaP/BaP+Chr izračunate za merno mesto I3 u zimskom periodu i merna mesta I1 i I3 za leto, nisu u skladu sa vrednostima datim u literaturi i ne može se izvesti zaključak o dominantnim izvorima emisije PAH jedinjenja.

Vrednosti dobijene za dijagnostički odnos BbF/BkF (1,12–2,84) definišu vozila koja koriste dizel gorivo kao dominantni izvor emisije PAH u ambijentalni vazduh tokom čitave godine.

U okviru sprovedenog istraživanja, dijagnostički odnos BaP/BghiP tokom letnjeg i zimskog perioda kretao se u intervalu od 0,65–0,96, ukazujući na postojanje različitih izvora emisije PAH, od izduvnih gasova motornih vozila i sagorevanja dizel goriva, preko sagorevanja uglja i industrijskih procesa, sve do proizvodnih procesa u rafineriji nafte. Visoka vrednost dijagnostičkog odnosa na mernom mestu I2 u letnjem periodu (9,11) izvan je opsega vrednosti datih u literaturi i nije bila razmatrana sa aspekta izvora emisije PAH.

Vrednosti dijagnostičkog odnosa BaA/Chr (0,33–1,15) definišu izduvne gasove vozila koja koriste ben-

zin i dizel gorivo kao dominantan izvor emisije policikličnih aromatičnih ugljovodonika. Visoke vrednosti odnosa BaA/Chr na mernom mestu I2 su izvan opsega vrednosti datih u literaturi i nisu uzete u obzir pri utvrđivanju potencijalnih izvora emisije PAH.

Izračunate vrednosti $C_{\text{PAHs}}/T_{\text{PAHs}}$ kretale su se iznad intervala koji definiše proizvodnju cementa kao izvor emisije PAH jedinjenja u ambijentalni vazduh (0,38–0,49) i ispod vrednosti od ≈ 1 koja ukazuje na emisiju polutanata sagorevanjem dizel goriva.

Identifikacija izvora emisije PAH. Analiza glavnih komponenti

U okviru istraživanja, izvori emisije čestične frakcije PAH su određivani i primenom paralelne, kontrolne PCA metode sa varimax rotacijom i retencijom glavnih komponenti na čitav set eksperimentalnih podataka o nivoima koncentracija policikličnih aromatičnih ugljovodonika u vazduhu.

Prethodno sprovedena istraživanja u okviru kojih je korišćena PCA metoda za identifikaciju izvora emisije PAH ukazuju na to da je visoko faktorsko opterećenje za Flu, Phe, Ant, Flu i Pyr rezultat sagorevanja dizel goriva [31,38,43–47]. Visoko faktorsko opterećenje za BaA, BaP, BbF, BghiP i IP pretpostavlja dominantnu emisiju PAH sagorevanjem benzina [24,43]. Flu i Pyr se emituju sagorevanjem i benzinskog i dizel goriva, IP radom benzinskog motora, dok visoko faktorsko opterećenje za Chr, BbF i BkF ukazuje na emisiju PAH iz vozila sa pogonom na dizel gorivo [24,46,48]. Pyr zajedno sa Flu i Ant pretpostavlja da je insineracija dominantan izvor emisije policikličnih aromatičnih ugljovodonika [33]. Visoko faktorsko opterećenje za BkF, BaP, BghiP, DahA i Chr je rezultat sagorevanja uglja [24,43]. Stacionarni izvori emisije PAH dovode do visokog faktorskog opterećenja za Ant, Chr, BbF i BkF [31].

Rezultati analize glavnih komponenti za podatke dobijene na mernim mestima I1, I2 i I3 u zimskom i letnjem periodu uzorkovanja prikazani su u tabeli 8.

Za letnji period uzorkovanja, prvi faktor objašnjava 24,718% ukupne varijanse i, sa visokim opterećenjem za Flu (0,872), Pyr (0,813), Ant (0,799) i Phe (0,452), povezan je sa emisijom iz dizel motora. Drugi faktor objašnjava 14,998% ukupne varijanse. Dominantno je opterećen sa BbF (0,853), IP (0,675), BkF (0,425) i BaA (0,417) i ukazuje na emisiju čestične frakcije PAH sagorevanjem pri radu benzinskih motora.

Tokom grejne, zimske sezone, prvi faktor (PC 1) objašnjava 23,899% varijanse izvornih varijabli i ima visoko faktorsko opterećenje za BaP (0,855), BghiP (0,884), DahA (0,779), Chr (0,705), BkF (0,524) i BbF (0,348), što ukazuje na emisiju čestičnih PAH iz izduvnih gasova vozila. Faktor 2 ima visoko opterećenje za Flu (0,892), Pyr (0,871) Ant (0,837) i Phe (0,354) i povezuje emisiju čestične frakcije PAH sa radom dizel motora. Faktor PC 3 objašnjava 12,106% varijanse i ima visoko

opterećenje za Ace (0,868) i BaA (0,769), što je profil konzistentan emisiji čestičnih PAH iz stacionarnih izvora.

Tabela 8. Faktorska analiza nivoa koncentracija PAH za letnji i zimski period

Table 8. Factor analysis of total PAH concentrations during the summer and winter period

PAH	Leto		Zima		
	PC 1	PC 2	PC 1	PC 2	PC 3
	Izvor				
	Dizel	Benzin	Izduvni gasovi vozila	Dizel	Stacionarni izvori
Ace	0,075	0,051	-0,046	0,061	0,868
Phe	0,452	-0,515	0,244	0,354	0,287
Ant	0,799	-0,320	0,101	0,837	0,150
Flu	0,872	-0,001	-0,132	0,892	-0,163
Pyr	0,813	0,116	-0,049	0,871	-0,128
Chr	-0,025	0,057	0,705	-0,089	-0,054
BaA	0,484	0,417	0,059	0,033	0,769
BbF	0,043	0,853	0,348	0,041	0,153
BkF	0,002	0,425	0,524	0,009	-0,124
BaP	-0,003	0,001	0,855	0,029	0,014
DahA	0,822	-0,093	0,779	0,016	-0,088
IP	0,104	0,675	-0,054	-0,052	0,178
BghiP	-0,017	0,194	0,884	0,054	-0,022
Karakterističan koren	3,213	1,950	3,107	2,402	1,574
Varijansa, %	24,718	14,998	23,899	18,480	12,106
Kumulativni procenat	24,718	39,716	23,899	42,379	54,485

Na osnovu dobijenih rezultata PCA analize može se, sa značajnom sigurnošću, zaključiti da je, tokom oba perioda, osnovni izvor emisije čestične frakcije PAH saobraćaj, sa akcentom na vozila sa dizel motorima. Tokom zimskog perioda uočen je i uticaj stacionarnih izvora, što ukazuje na emisiju čestičnih PAH iz termoelektrane-toplane, rafinerije nafte, toplana i/ili individualnih ložišta.

ZAKLJUČAK

Uzorci ambijentalnog vazduha kolektovani tokom leta 2008. i zime 2009. godine analizirani su na sadržaj čestične frakcije 16 EPA PAH.

Dobijeni rezultati pokazuju negativnu korelaciju između vrednosti temperature vazduha i koncentracije čestične frakcije Ace, Flo, Ant, Pyr, Chr, BaA, BbF, BkF, BaP, IP i BghiP, što je rezultat povećane emisije polutanata usled grejanja domaćinstava, intenzivnijeg saobraćaja u zimskom periodu, redukovane disperzije po-

lutanata, kao i sporijeg odvijanja reakcija fotohemijske degradacije PAH.

Udeo potencijalno, verovatno i dokazano kancerogenih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u ukupnoj čestičnoj frakciji PAH iznosio je od 43,01–48,38% tokom zime, dok se u letnjem periodu ovaj udeo kretao u intervalu od 53,87–66,76%.

Poređenjem prosečne godišnje koncentracije čestične frakcije PAH u Novom Sadu, od 4,06 ng/m³, sa vrednostima u ostalim urbanim sredinama, zaključeno je da su nivoi polutanata, iako 4 puta viši od preporučene vrednosti, znatno niži od koncentracija detektovanih u Peking, Čikagu, Rimu, Pratau, Heraklionu, Fudžiju, Izmiru i Atini.

Nakon analize eksperimentalnih podataka metodom dijagnostičkih odnosa i tehnikom analize glavnih komponenti, zaključeno je da je dominantni izvor emisije čestične frakcije PAH u neposrednoj blizini industrijske zone grada saobraćaj. Tokom zimskog perioda, udeo u emisiji čestičnih PAH na ispitivanim lokalitetima imaju i stacionarni izvori, kao što su termoelektrana-toplana, rafinerija nafte i/ili individualna ložišta.

Iako su ispitivanja ekspozicije stanovništva i rizika po zdravlje istakla potrebu za urgentnim uključivanjem PAH u prioritete supstance za upravljanje kvalitetom vazduha, do sada je samo nekoliko zemalja regulativama definisalo vrednosti maksimalno dozvoljenih nivoa PAH u ambijentalnom vazduhu.

LITERATURA

- [1] J.S. Kreis, G. Welzl, T. Jaensch, A. Kettrup, Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich, *Atmos. Environ.* **35** (2001) S71–S81.
- [2] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 636–651.
- [3] K. Ravindra, R. Sokhia, R. Griekenb, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmos. Environ.* **42** (2008) 2895–2921.
- [4] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to humans, Volume 92, Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 2010.
- [5] B.C. Panther, M.A. Hooper, N.J. Tapper, A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 4087–4099.
- [6] Polynuclear hydrocarbons, Volume 10, United States Environmental Protection Agency (US-EPA), Washington DC, 1984.

- [7] M. Boezen, S. Van der Zee, D. Postma, Effects of ambient air pollution on upper and lower respiratory symptoms and peak expiratory flow in children, *Lancet* **353** (1999) 874–878.
- [8] J. Pekkanen, K. Timonen, J. Ruuskanen, Effects of ultra-fine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms, *Environ. Res.* **74** (1997) 24–33.
- [9] Air Quality Guidelines for Europe, World Health Organization Regional Publications, European Series 91, 2nd ed., Copenhagen, 2000.
- [10] Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, Official Journal of the European Union, 2004.
- [11] EU Project ICA2-CT2002-10007: Assessment of the selected POPs in the atmosphere and water ecosystems from the waste generated by warfare in the area of former Yugoslavia, APOPSBAL, Final report, 2005.
- [12] Popis stanovništva, domaćinstava i stanova u Republici Srbiji 2011, prvi rezultati, Republika Srbija, Republički zavod za statistiku, Beograd, 2011.
- [13] Srednje mesečne, godišnje i ekstremne vrednosti 1961–1990., Republika Srbija, Republički hidrometeorološki zavod Srbije, http://www.hidmet.gov.rs/ciril/meteorologija/stanica_sr.php?moss_id=13168 (pristupljeno aprila 2013).
- [14] K. Ravindra, E. Wauters, R.V. Grieken, Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses, *Sci. Total Environ.* **396** (2008) 100–110.
- [15] F. Yang, Y.B. Zhai, L. Chen, C.T. Li, G.M. Zeng, Y.D. He, Z.M. Fu, W.F. Peng, The seasonal changes and spatial trends of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the summer and autumn in Changsha city, *Atmos. Res.* **96** (2010) 122–130.
- [16] R. Lee, K. Jones, The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK location, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 705–712.
- [17] S. Park, Y. Kima, C. Kang, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmos. Environ.* **36** (2002) 2917–2924.
- [18] Z. Li, E. Porter, A. Sjodin, L. Needham, S. Lee, A. Russell, J. Mulholland, Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta – Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites, *Atmos. Environ.* **43** (2009) 4187–4193.
- [19] 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.
- [20] J. Radonic, M. Turk Sekulic, M. Vojinovic Miloradov, P. Čupr, J. Klánová, Gas–particle partitioning of persistent organic pollutants in the Western Balkan countries affected by war conflicts, *Environ. Sci. Pollut. R.* **16** (2009) 65–72.
- [21] J. Radonić, M. Vojinović Miloradov, M. Turk Sekulić, J. Kiurski, M. Djogo, D. Milovanović, The octanol–air partition coefficient, KOA, as a predictor of gas–particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls at industrial and urban sites, *J. Serb. Chem. Soc.* **76** (2011) 447–458.
- [22] J. Radonić, D. Čulibrk, M. Vojinović Miloradov, B. Kukić, M. Turk Sekulić, Prediction of gas–particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons based on M5' Model Trees, *Therm. Sci.* **15** (2011) 105–114.
- [23] M. Turk Sekulić, J. Radonić, M. Vojinović-Miloradov, N. Šenk, M. Okuka, Procena atmosferske raspodele polihlorovanih bifenila i policikličnih aromatičnih ugljovodonika primenom poliparametarskog modela, *Hem. ind.* **65** (2011) 371–380.
- [24] R. Harrison, D.J.T. Smith, A. Luhana, apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 825–832.
- [25] A.M. Caricchia, S. Chiavarini, M. Pezza, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy), *Atmos. Environ.* **33** (1999) 3731–3738.
- [26] T. Ohura, T. Amagai, M. Fusaya, H. Matsushita, Spatial distributions and profiles of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in two industrial cities in Japan, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 49–55.
- [27] H. Sharma, V.K. Jain, Z. Khan, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban air of Delhi during 2003, *Environ. Monit. Assess.* **147** (2008) 43–55.
- [28] A. Papageorgopoulou, E. Manoli, E. Touloumi, C. Samara, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants, *Chemosphere* **39** (1999) 2183–2199.
- [29] Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha, Službeni glasnik Republike Srbije 11/2010 i 75/2010.
- [30] S. Meijer, A. Sweetman, C. Halsall, A. Jones, Temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere: 1991–2005, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 3213–3218.
- [31] G.C. Fang, K.F. Chang, C. Lu, H. Bai, Estimation of PAHs dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at urban, industry park and rural sampling sites in central Taiwan, Taichung, *Chemosphere* **55** (2004) 787–796.
- [32] M. Odabasi, N. Vardar, A. Sofuoglu, Y. Tasdemir, T.M. Holsen, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air, *Sci. Total Environ.* **227** (1999) 57–67.
- [33] M. Possanzini, V. Di Palo, P. Gigliucci, M.C.T. Sciano, A. Cecinato, Determination of phase-distribution PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method, *Atmos. Environ.* **38** (2004) 1727–1734.
- [34] A. Cincinelli, M.D. Bubba, T. Martellini, A. Gambaro, L. Lepri, Gas–particle concentration and distribution of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy), *Chemosphere* **68** (2007) 472–478.

- [35] M. Tsapakis, E.G. Stephanou, Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: Study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution, *Environ. Pollut.* **133** (2005) 147–156.
- [36] A. Bozlaker, A. Muezzinoglu, M. Odabasi, Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey, *J. Hazard. Mater.* **153** (2008) 1093–1102.
- [37] M. Mandalakis, M. Tsapakis, A. Tsoga, E.G. Stephanou, Gas–particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmos. Environ.* **36** (2002) 4023–4035.
- [38] H. Guo, S.C. Leea, K.F. Hoa, X.M. Wang, S.C. Zou, Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong, *Atmos. Environ.* **37** (2003) 5307–5317.
- [39] H. Yang, L. Hsiehb, H. Liua, H. Mic, Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from motorcycles, *Atmos. Environ.* **39** (2005) 17–25.
- [40] P. Pandey, K. Patel, J. Lenicek, Polycyclic aromatic hydrocarbons: need for assessment of health risks in India?, *Environ. Monit. Assess.* **59** (1999) 287–319.
- [41] C. Schauer, R. Niessner, U. Poschl, Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 2861–2868.
- [42] E. Manoli, A. Kouras, C. Samara, Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece, *Chemosphere* **56** (2004) 867–878.
- [43] M. Simcik, S. Eisenreich, P. Liroy, Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 5071–5079.
- [44] A. Gogou, N. Stratigakis, M. Kanakidou, E. Stephanou, Organic aerosols in Eastern Mediterranean: Components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories, *Org. Geochem.* **25** (1996) 79–96.
- [45] N.R. Khalili, P.A. Scheff, T.M. Holsen, PAH Source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions, *Atmos. Environ.* **29** (1995) 533–542.
- [46] P. Kulkarni, C. Venkataraman, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India, *Atmos. Environ.* **34** (2000) 2785–2790.
- [47] A. Miguel, T. Kirchstetter, R. Harley, On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 450–455.
- [48] K.F. Ho, S.C. Lee, Identification of atmospheric volatile organic compounds VOCs, polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs and carbonyl compounds in Hong Kong, *Sci. Total Environ.* **289** (2002) 145–158.

SUMMARY

IDENTIFICATION OF EMISSION SOURCES OF PARTICLE-BOUND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE VICINITY OF THE INDUSTRIAL ZONE OF THE CITY OF NOVI SAD

Nataša S. Jovčić¹, Jelena R. Radonić², Maja M. Turk Sekulić², Mirjana B. Vojinović Miloradov², Srđan B. Popov²

¹*NIS Gazprom Neft, Novi Sad, Serbia*

²*University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad, Serbia*

(Scientific paper)

Data on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air accessed at selected locations in the vicinity of the industrial zone of the city of Novi Sad, Serbia, have been presented and analyzed in order to determine seasonal and spatial variations and to identify emission sources of particle-bound PAHs. Previous studies have demonstrated that the major contributors of PAHs in urban areas are emissions from vehicle exhaust and from industrial processes like aluminium production, creosote and wood preservation, waste incineration, cement manufacture, petrochemical and related industries, commercial heat/power production, etc. The sampling campaigns were conducted at three sampling sites, during two 14-day periods. The first site was situated near an industrial area, with a refinery, power plant and heavy-traffic road in the vicinity. The second site was located nearby a heavy traffic area, especially busy during the rush hour. The third site was a residential district. The summer sampling period lasted from June 26th to July 10th 2008, while sampling of ambient air during the winter was undertaken from January 22nd to February 5th 2009. Eighty-four (84) air samples were collected using a high volume air sampler TCR Tecora H0649010/ECHO. 16 US EPA polycyclic aromatic hydrocarbons were determined in all samples using a gas chromatographer with a mass spectrometer as a detector (Shimatzu MDGC/GCMS-2010). The total average concentrations of PAHs ranged from 1.21 to 1.77 ng/m³ during the summer period and from 6.31 to 7.25 ng/m³ in the winter. Various techniques, including diagnostic ratio (DR) and principal component analysis (PCA), have been used to define and evaluate potential emission sources of PAHs. Diagnostic ratio analysis indicated that vehicles, diesel or/and gasoline, industrial and combustion emissions were sources of PAHs in the vicinity of the industrial zone. Additionally, principal component analysis was used to constrain the potential sources. The results showed that the predominant source of particle-bound PAHs during the whole year are vehicles, and during the winter period, stationary sources (thermal power and heating plant, oil refinery, individual furnaces) were predominant.

Keywords: Particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons • Atmosphere • Ambient concentrations • Emission sources