

Elementna analiza lebdećih čestica u zraku i bioloških uzoraka radnika u radionicama za obradu metala

Čargonja, Marija

Doctoral thesis / Disertacija

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:755576>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Marija Čargonja

**ELEMENTNA ANALIZA LEBDEĆIH
ČESTICA U ZRAKU I BIOLOŠKIH
UZORAKA RADNIKA U RADIONICAMA ZA
OBRADU METALA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Marija Čargonja

**ELEMENTNA ANALIZA LEBDEĆIH
ČESTICA U ZRAKU I BIOLOŠKIH
UZORAKA RADNIKA U RADIONICAMA ZA
OBRADU METALA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof. dr. sc. Zvezdana Bencetić Klaić
izv. prof. dr. sc. Gordana Žauhar

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

Faculty of science

Marija Čargonja

ELEMENTAL ANALYSIS OF PARTICULATE MATTER IN METAL WORKSHOPS AND OF BIOLOGICAL SAMPLES FROM EXPOSED WORKERS

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

Prof Zvezdana Bencetić Klaić

Assoc Prof Gordana Žauhar

Zagreb, 2020

Mentori

prof. dr. sc. Zvezdana Bencetić Klaić

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Geofizički odsjek

izv. prof. dr. sc. Gordana Žauhar

Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet

Sveučilište u Rijeci, Odjel za fiziku

Zahvale

Želim zahvaliti svojim mentoricama, prof. dr. sc. Zvezdani Bencetić Klaić i izv. prof. dr. sc. Gordani Žauhar, što su iznenada preuzele vođenje meg doktorskog rada i pratile me do njegovog završetka.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Darku Mekteroviću, voditelju Laboratorija za elementnu mikroanalizu Odjela za fiziku, te svim bivšim i sadašnjim članovima Laboratorija, na suradnji tijekom izrade ovog rada. Zahvaljujem i djelatnicima Laboratorija za interakcije ionskih snopova pri Institutu Ruđer Bošković na pomoći u PIXE tehnici.

Mr. sc. Pauli Žurga s Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije zahvaljujem na analizi uzoraka kose i noktiju.

Zahvaljujem Miji Žudić i Maji Kerošević koje su tijekom izrade svojih diplomskih radova sudjelovale u prikupljanju i analizi uzoraka koji su uključeni i u ovaj rad.

Prof. dr. sc. Jagodi Ravlić-Gulan s Katedre za fiziologiju, imunologiju i patofiziologiju Medicinskog fakulteta u Rijeci zahvaljujem na pomoći u prikupljanju i analizi bioloških uzoraka te na brojnim korisnim uvidima u ljudski metabolizam.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Ivani Jelovica Badovinac iz Laboratorija za pretražnu elektronsku mikroskopiju Odjela za fiziku na izradi slika lebdećih čestica pretražnim elektronskim mikroskopom, od kojih je jedna uvrštena i u ovaj rad.

Zahvaljujem svim dobrovoljnim ispitanicima koji su pristali da njihovi biološki uzorci budu uključeni u ovo istraživanje te svim odgovornim osobama iz radionica koji su pristali da se uzorkovanje provodi u njihovim prostorima. Posebno zahvaljujem A. M. koja je uložila izuzetan trud u organizaciju značajnog dijela istraživanja.

Na kraju zahvaljujem svojoj obitelji na ljubavi i podršci u svim lijepim i svim teškim trenucima izrade ovog rada.

Sažetak

Lebdeće čestice koje nastaju procesima obrade metala često postižu vrlo visoke koncentracije, a u svom sastavu imaju značajne količine teških metala koji mogu negativno utjecati na zdravlje radnika koji su im izloženi. Cilj ovog rada je utvrditi postoji li kod radnika u radionicama za obradu metala povećano opterećenje metalima u radnom prostoru i u biološkom materijalu uzetom od ispitanika (kosa i nokti) te po potrebi dati smjernice i preporuke za provođenje preventivnih mjera vezanih uz opterećenje metalima.

Kako bi se procijenila izloženost lebdećim česticama radnika u radionicama za obradu metala, prikupljeni su uzorci finih lebdećih čestica ($PM_{2,5}$) u šest radionica za obradu metala te u dva kontrolna prostora. U svakoj radionici uzorci su prikupljeni na teflonskim filtrima tijekom tri radna dana, a u većini prostora prikupljeni su i podaci optičkim brojačem čestica tijekom desetak dana. Elementna analiza uzoraka provedena je tehnikama XRF i PIXE, dok su ukupne koncentracije $PM_{2,5}$ određene gravimetrijski.

Kao prvi korak u procjeni mogućeg utjecaja lebdećih čestica na zdravlje radnika, prikupljeni su uzorci kose i noktiju 68 osoba, od kojih su 34 izložena radnika te 34 pripadnika kontrolne skupine. Na biološkim uzorcima je izvršena elementna analiza tehnikom ICP-MS, čime su određene koncentracije 12 elemenata.

Koncentracije $PM_{2,5}$ u radionicama za obradu čelika dosežale su do $2900 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dok je Fe sačinjavalo oko 50 % ukupne mase čestica. U radionicama za obradu aluminija koncentracije $PM_{2,5}$ su dosežale do $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a procjenjuje se da su najzastupljenije bile čestice iz vanjskih izvora. U kontrolnim prostorima koncentracije $PM_{2,5}$ nisu prelazile $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Koncentracije Al, Ti, Mn, Fe i Pb u kosi radnika koji obrađuju čelik značajno su veće od koncentracija tih elemenata u kosi kontrolne skupine, dok uzorci kose radnika iz radionica za obradu aluminija nisu značajno različiti od kontrolnih uzoraka. U noktiju radnika izmjerene su značajno veće koncentracije Ti, Mn i Fe nego u noktima iz kontrolne skupine.

U biološkim uzorcima radnika zabilježeno je deponiranje metala iako se koncentracije lebdećih čestica nisu ni približile graničnim vrijednostima propisanih regulativom. Potrebno je provesti dodatna istraživanja kojima bi se utvrdilo ukazuje li ovo deponiranje na zdravlje radnika te po potrebi izmijeniti regulativu.

Ključne riječi: lebdeće čestice, obrada metala, kosa, nokti

Abstract

Particulate matter (PM) is a mixture of solid particles and liquid droplets suspended in the atmosphere and it stands as one of the most important air pollutants. Its fine fraction, PM_{2.5}, which consists of particles less than 2.5 µm in diameter, is of special interest because it can easily enter human respiratory system and therefore can have adverse impact on human health. Many studies have been conducted to monitor PM outdoors, but since people spend most of their time indoors, it is especially important to monitor indoor pollution, both in homes and workplaces.

Metal processing techniques such as welding, cutting, grinding, and polishing produce significant levels of PM in metal workshops. PM from these sources, especially from welding, is typically less than 2.5 µm in diameter, often even less than 1 µm in diameter, so it can easily enter human respiratory system. Moreover, it is rich with heavy metal components such as Mn and Zn, which can cause specific health problems such as manganism. It is, therefore, very important to monitor PM levels in metal workshops, but also to monitor health status of the workers exposed to high levels of PM. The aim of this study is to determine whether the exposure to metals of the workers in metal workshops in Croatia is elevated by evaluating the exposure to metals in particulate matter and by biological monitoring. This can possibly lead to new regulations in this area.

In order to estimate the levels of exposure to PM, six metal workshops in the vicinity of the city of Rijeka, Croatia, were chosen to participate in the study. Two of them are dealing with the aluminium components and four of them are mainly dealing with the steel and stainless steel components. Three of the workshops (including aluminium workshops) are rather small, with the area of about 200 m², and the other three are located in bigger halls, with the area of 400 m² or more.

In the first workshop, two sampling campaigns were performed. In the first one, the PM_{2.5} samples were collected in a store-room. 12-h samples were taken through 13 days, so that the samples represent daily and weekly changes in PM_{2.5} levels. In the second campaign, the sampling was performed in the main working room and samples were taken at finer time resolution. During the working time, 1-h samples were taken and one single 12-h sample was taken during the rest of the day. The sampling was performed during three working days.

Similar sampling regime was performed in other workshops. During the working time, 1-h or 2-h samples were taken, and during the non-working time 4-h or 8-h samples were taken. The

sampling lasted for three working days in each workshop. Additional sampling with an optical particle counter was performed in most of the workshops, during about ten days at each.

Additional sampling was performed at two control workplaces: one laboratory and one office at the University of Rijeka. Three consecutive 8-h samples of PM_{2.5} were taken in each workplace, while the optical particle counter was used over longer period of time.

The samples of PM_{2.5} were collected on thin polytetrafluoroethylene (Teflon) filters with a cyclone sampler. Overall, 234 samples were collected on the filters, including 134 hourly samples, 26 2-h samples, 29 4-h samples, 15 8-h samples and 30 12-h samples. Mass concentrations were obtained gravimetrically and elemental analysis was performed with X-ray fluorescence (XRF) and particle induced X-ray emission (PIXE) techniques. Concentrations of Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb and Bi were obtained. Additionally, an optical particle counter measured PM concentrations of 6 different fractions from 0.3 to 10 µm in diameter. About 1800 h of data were collected in this way.

As a first step to estimate possible health impacts of PM, biological samples were taken from 34 workers who agreed to participate in the study. Samples of hair were analysed from 30 workers from all the workshops included in the study, while 8 samples of nails were analysed from the workers from the first workshop. Additionally, 34 unexposed persons were included in the control group, from which 32 hair samples and 9 nail samples were analysed. Elemental analysis of biological samples was performed with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and concentrations of Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb were determined.

In most of the workshops, PM_{2.5} and elemental concentrations showed a pattern clearly connected to the working activities. The highest concentrations of almost all elements were obtained for the first workshop, during the second sampling campaign. Hourly PM_{2.5} concentrations in this period were up to 2900 µg/m³, while Mn and Fe hourly concentrations were up to 45 and 1400 µg/m³, respectively. In this and other steel workshops, Fe was a predominant element, making up to 50 % of total mass. Mn was one of the most recognizable elements, being one of the main components of welding electrodes.

In the aluminium workshops, the total concentrations were much lower and with much different elemental compositions. In the second workshop, the maximum hourly PM_{2.5} concentration was 300 µg/m³, while in the third workshop the maximum PM_{2.5} concentration was

only 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. As expected, Fe was not the predominant element, but neither was Al, because aluminium parts were neither welded nor heated in any other way that could produce fine particles.

Much lower $\text{PM}_{2.5}$ concentrations were measured in control workplaces, where the maximum $\text{PM}_{2.5}$ concentration was only 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Concentrations and composition of $\text{PM}_{2.5}$ in control workplaces were comparable to the data obtained previously in the outdoor air in the Rijeka city centre.

In the hair samples, significantly higher concentrations of Al, Ti, Mn, Fe and Pb were measured in samples of workers in steel workshops than in the control samples. The highest concentrations of these metals were found for samples of workers from the first, fourth and fifth workshop, where the highest $\text{PM}_{2.5}$ concentrations were measured as well. Although a very small number of nail samples was analysed, higher concentrations of Ti, Mn and Fe in the samples of workers are clearly visible. This indicates that these metals were deposited in analyzed tissues after being inhaled as particulate matter. It should be further investigated if these metals are deposited in other tissues and organs, such as liver or brain and whether that causes health problems.

The results of this investigation show that deposition of metals in tissues of workers occurs even under PM concentrations that are far below limit values. For possible revision of current limit values it is necessary to carry on with further research which would investigate health status of the workers.

Popis kratica

AAS – atomska apsorpcijska spektrometrija

ANSTO – Australijski institut za nuklearnu znanost i tehnologiju (eng. *Australian Nuclear Science and Technology Organisation*)

a. s. – aritmetička sredina

cts – broj opaženih događaja u određenom kanalu ili spektralnoj liniji

ED-XRF – energijsko-disperzivna fluorescencija rendgenskog zračenja (eng. *energy dispersive x-ray fluorecsence*)

FCAW – elektrolučno zavarivanje pod praškom (eng. *flux-cored arc welding*)

FCAW-DS – elektrolučno zavarivanje pod praškom s dvostrukim štitom (eng. *dual shield flux-cored arc welding*)

FCAW-IS – elektrolučno zavarivanje pod praškom s unutarnjim štitom (eng. *inner shield flux-cored arc welding*)

FWHM – širina krivulje na polovici visine (eng. *full width at half maximum*)

GMAW – elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti plina (eng. *gas metal arc welding*)

g. s. – geometrijska sredina

GTAW – elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom u zaštiti inertnog plina (eng. *gas tungsten arc welding*)

GV – granična vrijednost

GVI – granična vrijednost izloženosti

HYSPLIT – atmosferski model (eng. *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*)

IARC – Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer*)

ICP-MS – masena spektrometrija visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmom (eng. *inductively coupled plasma mass spectrometry*)

IUPAC – Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (eng. *International Union for Pure and Applied Chemistry*)

IQR – međukvartilni raspon (eng. *interquartile range*)

KGVI – kratkotrajna granična vrijednost izloženosti

MAG – elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti aktivnog plina (eng. *metal active gas welding*)

MDL – granica detekcije (eng. *minimum detection limit*)

med. – medijan

MIG – elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti neutralnog plina (eng. *metal inert gas welding*)

NIOSH – Američki nacionalni institut za profesionalnu sigurnost i zdravlje (eng. *National Institute for Occupational Safety and Health*)

OPC – optički brojač čestica (eng. *optical particle counter*)

OXY – plinsko zavarivanje (eng. *oxy-fuel welding*)

PIXE – česticama inducirana emisija rendgenskog zračenja (eng. *particle induced x-ray emission*)

PM – lebdeće čestice (eng. *particulate matter*)

PM_{2,5} – lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 µm

PM₁₀ – lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 µm

PTFE – politetrafluoretilen, Teflon

SD – standardna devijacija

SDD – silicijev driftni detektor (eng. *silicon drift detector*)

Si(Li) – silicijev detektor s primjesama litija

SMAW – ručno elektrolučno zavarivanje (eng. *shielded metal arc welding*)

TEOM – uzorkivač lebdećih čestica s mikrovagom (eng. *tapered element oscillating microbalance*)

U. S. EPA – Američka agencija za zaštitu okoliša (eng. *Environmental Protection Agency*)

WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (eng. *World Health Organization*)

WRF – atmosferski model (eng. *Weather Research and Forecasting Model*)

XRF – fluorescencija rendgenskog zračenja (eng. *X-Ray Fluorescence*)

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Lebdeće čestice	1
1.2. Metode mjerenja lebdećih čestica	2
1.3. Lebdeće čestice u vanjskom zraku	4
1.4. Lebdeće čestice u zatvorenim prostorima	8
1.5. Lebdeće čestice u radionicama za obradu metala	11
1.6. Utjecaj lebdećih čestica u radionicama za obradu metala na zdravlje radnika	12
1.7. Tehnike elementne analize	18
1.7.1. Spektroskopija rendgenskog zračenja	18
1.7.2. Detektori rendgenskog zračenja	23
1.7.3. XRF tehnika	26
1.7.4. PIXE tehnika	29
1.7.5. ICP-MS tehnika	32
1.8. Motivacija, ciljevi i hipoteze	34
2. MATERIJALI I METODE	35
2.1. Prikupljanje uzoraka lebdećih čestica	35
2.1.1. Ciklonski uzorkivač čestica	35
2.1.2. Optički uzorkivač čestica	36
2.1.3. Prikupljanje uzoraka lebdećih čestica u radionicama za obradu metala	37
2.1.4. Prikupljanje uzoraka lebdećih čestica u kontrolnim prostorima	42
2.2. Gravimetrijsko određivanje mase lebdećih čestica	43
2.3. Elementna analiza uzoraka lebdećih čestica	44
2.3.1. Eksperimentalni postav za XRF tehniku	44
2.3.2. Eksperimentalni postav za PIXE tehniku	50
2.4. Prikupljanje uzoraka kose i noktiju	55
2.5. Eksperimentalni postav za ICP-MS tehniku	58
3. REZULTATI I DISKUSIJA	60
3.1. Lebdeće čestice u radionicama za obradu metala	60
3.1.1. Elementne i PM _{2,5} koncentracije	61

3.1.2.	Vremenski nizovi koncentracija.....	78
3.1.3.	Rezultati dobiveni optičkim uzorkivačima	88
3.1.4.	Usporedba radionica.....	93
3.1.5.	Usporedba koncentracija u radionicama s rezultatima iz literature	99
3.2.	Lebdeće čestice u kontrolnim prostorima.....	103
3.3.	Biološki uzorci.....	106
3.3.1.	Uzorci kose.....	106
3.3.2.	Uzorci noktiju.....	114
4.	ZAKLJUČAK	118
5.	LITERATURA	120
6.	PRILOG 1	139
7.	PRILOG 2	150
8.	PRILOG 3	155
9.	PRILOG 4	158
10.	PRILOG 5	160
11.	PRILOG 6	161
12.	PRILOG 7	162
13.	PRILOG 8	165
14.	ŽIVOTOPIS I POPIS JAVNO OBJAVLJENIH RADOVA AUTORICE.....	167

1. UVOD

1.1. Lebdeće čestice

Lebdeće čestice su smjesa čestica u krutoj i tekućoj fazi raspršenih u atmosferi i jedan su od najvažnijih sastojaka onečišćenog zraka, kako na otvorenim, tako i u zatvorenim prostorima. Lebdeće čestice razlikuju se po porijeklu, veličini i kemijskom sastavu. Njihova veličina najčešće se opisuje aerodinamičkim promjerom, koji se definira kao promjer kugle gustoće 1 g/cm^3 čija je ravnotežna brzina u mirnom zraku jednaka brzini promatrane čestice uz istu temperaturu, tlak i relativnu vlažnost. Lebdeće se čestice najčešće dijele na fine, aerodinamičkog promjera manjeg od $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$, eng. *Particulate Matter*) te krupne, aerodinamičkog promjera većeg od $2,5 \text{ }\mu\text{m}$.

Budući da se čestice aerodinamičkog promjera od $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ do $10 \text{ }\mu\text{m}$ većinom zadržavaju u gornjim dišnim putovima čovjeka, one su općenito manje opasne za zdravlje čovjeka od finih čestica koje prodiru dublje u respiratorni sustav te mogu ući u plućne alveole, a time i u krvotok [1]. Procjenjuje se da je 2017. godine 4,6 milijuna smrti u svijetu bilo uzrokovano onečišćenjem atmosfere lebdećim česticama [2].

Lebdeće čestice mogu biti prirodnog ili antropogenog porijekla, o čemu u mnogome ovisi njihov sastav. Proces njihovog nastanka također mogu biti razni. Čestice promjera manjeg od $1 \text{ }\mu\text{m}$ nastaju gotovo isključivo kondenzacijom plinova. Na otvorenom čestice vrlo često nastaju iz sumporne kiseline (H_2SO_4) koja nastaje oksidacijom sumpornog dioksida (SO_2) koji je produkt sagorijevanja fosilnih goriva koja sadrže sumpor. Sumporna kiselina ima vrlo mali tlak pare nad vodenom otopinom pa se kondenzira tvoreći sulfatne čestice. Sastav tih čestica može biti dodatno obogaćen kondenzacijom ostalih plinova. Osim sulfata, u sastavu atmosferskih čestica vrlo su često nitrati nastali pri kondenzaciji HNO_3 i oksidacijom amonijevog iona (nastalog kondenzacijom NH_3), te ugljik u raznim oblicima [3].

Oblici ugljika koji se pojavljuju u lebdećim česticama često se definiraju prema metodi njihove detekcije. Tako Andreae i sur. [4] navode više različitih oblika ugljika koji se povezuju s apsorpcijom svjetlosti. Ti oblici su: „ugljik iz čađe“, „smeđi ugljik“, ugljik koji apsorbira svjetlost, „elementni ugljik“, „prividni elementni ugljik“, „crni ugljik“ te „ekvivalentni crni ugljik“. Autori koriste navodnike kod svih definicija koje nisu potpuno egzaktna i kod kojih postoje prijepori. Osim ovih, u lebdećim se česticama pojavljuju i organski oblici ugljika.

Kada lebdeće čestice nastanu nukleacijom iz molekula plina, one su promjera oko 1-10 nm. Spajanjem s drugim česticama, takve čestice vrlo brzo rastu do promjera oko 1 μm , nakon čega je rast sporiji zbog njihove manje brzine. Skupina čestica koje se akumuliraju u rasponu promjera 0,01 – 1 μm često se naziva akumulacijski mod. Ovakve su čestice premalene da bi se sedimentirale te se većinom uklanjaju iz atmosfere oborinom [3].

Čestice promjera 1-10 μm mogu nastati uslijed puhanja vjetra koji podiže zemljanu prašinu, morski sprej i produkti vegetacije. Ovakve čestice se, osim oborinom, iz atmosfere uklanjaju i suhom sedimentacijom [3].

Čestice promjera većeg od 20 μm zbog svoje se težine vrlo brzo sedimentiraju pa se često ne smatraju lebdećim česticama.

1.2. Metode mjerenja lebdećih čestica

Koncentracije lebdećih čestica mogu se mjeriti na različite načine. Najtočnija mjerenja postižu se prikupljanjem lebdećih čestica na filtrima tijekom određenog vremenskog perioda (najčešće 24 h), nakon čega slijedi gravimetrijsko određivanje masene koncentracije, a često i fizikalno-kemijska analiza. Uzorkivač usmjerava zrak prema filtru i odvaja čestice prema njihovoj veličini (aerodinamičkom promjeru). Ciklonski uzorkivači odvajaju čestice manje od određene veličine (npr. aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 μm), dok kaskadni impaktori razdvajaju čestice istovremeno u više različitih frakcija. Ukupna koncentracija lebdećih čestica određuje se gravimetrijski. Svaki filter je potrebno izvagati prije i poslije uzorkovanja, a prije vaganja ga je potrebno kondicionirati u određenim atmosferskim uvjetima kako bi vlaga imala što manju ulogu u određivanju mase. Elementna analiza najčešće se provodi tehnikama PIXE (česticama inducirana emisija rendgenskog zračenja), XRF (fluorescencija rendgenskog zračenja), ICP-MS (masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom), i AAS (atomska apsorpcijska spektrometrija), dok se za određivanje komponenata ugljika koriste optičke apsorpcijske te termičke tehnike. Lebdeće čestice se mogu deponirati na različitim filtrima: teflonskim, nukleopor, kvarcnim i drugim.

Uzorkovanje lebdećih čestica na filtrima omogućuje precizno određivanje ukupne masene koncentracije čestica kao i njihovog sastava, što je vrlo korisno u daljnjem karakteriziranju onečišćenja lebdećim česticama. Ovakva mjerenja ne mogu biti trenutna, nego uvijek usrednjena na nekom vremenskom periodu, obično od 1 do 24 h, budući da na filtru treba biti dovoljno

deponirane tvari za analizu. Nadalje, ovakva se analiza ne može provoditi u realnom vremenu jer je za analizu potrebno određeno vrijeme. Takve analize su i vremenski i financijski zahtjevnije od ostalih.

Koncentracije lebdećih čestica u realnom vremenu moguće je mjeriti na nekoliko različitih načina. TEOM (eng. *tapered element oscillating microbalance*) uzorkivači koriste mikrovagu za kontinuirano mjerenje mase čestica u zraku, čime omogućavaju jedinstvenu upotrebu gravimetrije u realnom vremenu. Optički brojači čestica koriste raspršenje svjetlosti na česticama promjera većeg od 0,3 μm za određivanje njihove koncentracije i mogu imati vremensku rezoluciju do 5 s. U osnovi određuju brojčane koncentracije čestica u različitim frakcijama, no mogu se kalibrirati i za mjerenje masenih koncentracija. Koncentracije čestica manjeg promjera mogu se mjeriti analizatorima električne mobilnosti koji koriste električna svojstva lebdećih čestica.

Osim ovih metoda, moguće je koristiti i pretražni ili tunelirajući elektronski mikroskop za analizu individualnih čestica prikupljenih na filtrima.

Optički brojači čestica vrlo često mogu mjeriti brojčane koncentracije čestica od više različitih veličina odjednom, a neki mogu mjeriti i masenu koncentraciju čestica. No, optički brojači razvrstavaju čestice prema optičkom promjeru, koji ovisi o veličini, ali i optičkim svojstvima čestica. On se može povezati s aerodinamičkim promjerom, ali ta veza nije jednostavna pa je prije korištenja optičkog uzorkivača potrebna njegova kalibracija prema gravimetrijskom mjerenju. No, ako je kalibracija i učinjena, često se primjećuje velika razlika između podataka dobivenih optičkim brojačem i gravimetrijskim mjerenjem, ukoliko se mjere čestice s nekim drugim optičkim svojstvima [5], [6].

1.3. Lebdeće čestice u vanjskom zraku

Lebdeće čestice u vanjskom zraku imaju značajan utjecaj na ljudsko zdravlje, ali i na klimu. Procjenjuje se da je 2017. godine oko 2,9 milijuna smrti u svijetu uzrokovano onečišćenjem lebdećim česticama na otvorenome [2].

Mnoge studije u svijetu bavile su se onečišćenjem lebdećim česticama. Neke od njih bile su fokusirane na ovisnost koncentracije lebdećih čestica o meteorološkim parametrima kao što su temperatura, smjer i brzina vjetrova, tipovi vremena i slično (npr. [7]–[9]). Proučavao se i utjecaj lebdećih čestica na klimatološke parametre kao što su vidljivost, noćni granični sloj i slično (npr. [10]).

U jednom dijelu studija pokušalo se procijeniti izvore onečišćenja lebdećim česticama, za što su korištene elementna analiza, meteorološki podaci i modeli te različiti statistički postupci kao što je pozitivna matrična faktorizacija (PMF) (npr. [11]–[13]). Tim statističkim postupcima određene su međusobne povezanosti elemenata i njihova vremenska ovisnost, čime se mogu naslutiti izvori čestica i njihovi relativni udjeli u ukupnoj masi čestica. Neki od čestih izvora čestica su izgaranje fosilnih goriva, zemljana prašina, pustinjska prašina, sekundarni sulfati, izgaranje biomase, morski sprej i dr. Korištenjem atmosferskih modela kao što su HYSPLIT (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) i WRF (*Weather Research and Forecasting Model*), ili jednostavnijom upotrebom meteoroloških podataka, moguće je pratiti pronađene vrste onečišćujućih tvari od izvora do mjerne postaje, čime se može procijeniti lokacija izvora i putanja transporta (npr. [13]).

Podaci iz već provedenih studija razlikuju se po metodi mjerenja, trajanju i učestalosti mjerenja, lokaciji postaja (gradske ili pozadinske postaje) te glavnoj namjeni istraživanja. Neke studije fokusirale su se na karakterizaciju lokalnih izvora onečišćenja kao što su rudnici ugljena, specifična lokalna industrija, brodovi, rafinerije i slično (npr. [14]–[16]), ili pak na kratkotrajne događaje kao što su proslave s vatrometima ili saharski događaji (npr. [17]–[19]). Za ovakva istraživanja provedena su intenzivna lokalna mjerenja, ne nužno dugotrajna, eventualno je provedena i usporedba s pozadinskim mjerenjima. Druge studije su, pak, bile namijenjene karakterizaciji regionalnih izvora onečišćenja, za što su provedena dugogodišnja istraživanja, često s korištenjem atmosferskih modela radi praćenja transporta čestica (npr. [12], [20]–[23]).

Ulaskom u Europsku Uniju Hrvatska je u potpunosti implementirala njene propise iz područja kvalitete zraka. Posljednji Zakon o zaštiti zraka, koji je na snazi od 1. siječnja 2020. godine [24] u skladu je sa sljedećim aktima Europske Unije:

- Direktiva 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 21. svibnja 2008. o kvaliteti zraka i čistijem zraku za Europu (SL L 152, 11. 6. 2008.) [25]

- Direktiva 2004/107/EZ Europskoga parlamenta i Vijeća od 15. prosinca 2004. koja se odnosi na arsen, kadmij, živu, nikal i policikličke aromatske ugljikovodike u zraku (SL L 23, 26. 1. 2005.) [26]

- Direktiva Komisije (EU) 2015/1480 od 28. kolovoza 2015. o izmjeni određenih priloga direktivama 2004/107/EZ i 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o utvrđivanju pravila za referentne metode, validaciju podataka i lokaciju točaka uzorkovanja za ocjenjivanje kvalitete zraka (SL L 226, 29. 8. 2015.) [27]

- Provedbena odluka Komisije 2011/850/EU od 12. prosinca 2011. o utvrđivanju pravila za direktive 2004/107/EZ i 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća u pogledu uzajamne razmjene informacija i izvješćivanja o kvaliteti zraka (priopćena pod brojem dokumenta C(2011) 9068) (SL L 335, 17. 12. 2011.) [28]

Ovim Zakonom te Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku [29] propisane su granične vrijednosti za $PM_{2,5}$, PM_{10} i Pb u PM_{10} te ciljne vrijednosti (CV) za Cd, As i Ni u PM_{10} za godišnji prosjek u vanjskom zraku, dok je dnevna granična vrijednost propisana samo za PM_{10} (tablica 1.1.).

Osim graničnih vrijednosti propisanih zakonom, utvrđene su i smjernice od Svjetske Zdravstvene Organizacije (WHO, eng. *World Health Organization*) [30], [31] te standardi Američke agencije za zaštitu okoliša (U. S. EPA, eng. *United States Environmental Protection Agency*) [32], koje su također navedene u tablici 1.1. WHO navodi da je smjernica za $PM_{2,5}$ tijekom kalendarske godine određena kao donja granica intervala za kojeg je utvrđeno da postoji utjecaj na zdravlje, prema studiji [33] te također navodi da se jednake smjernice mogu koristiti i za zatvorene prostore. U. S. EPA navodi standarde za godišnja tromjesečna i dnevna razdoblja, s time da u nekim slučajevima definira primarni standard koji se odnosi na zdravlje ljudi, te sekundarni standard koji se odnosi na zaštitu okoliša.

Tablica 1.1. Granične vrijednosti (GV) za PM_{2,5}, PM₁₀ i Pb u PM₁₀ i ciljne vrijednosti za Ni, As i Cd u PM₁₀ u vanjskom zraku prema Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku [29], smjernice prema WHO i U. S. EPA standardi.

Onečišćujuća tvar	Ograničenje	Razdoblje usrednjavanja	c/ $\mu\text{g m}^{-3}$
PM _{2,5}	GV	Kalendarska godina	20
	WHO smjernica	Kalendarska godina	10
		24 h	20
	U. S. EPA standard	Kalendarska godina (primarni standard)	12
		Kalendarska godina (sekundarni standard)	15
		24 h	35
PM ₁₀	GV	Kalendarska godina	40
		24 h	50
	WHO smjernica	Kalendarska godina	25
		24 h	50
	U. S. EPA standard	24 h	150
V u PM ₁₀	WHO smjernica	24 h	1
Mn u PM ₁₀	WHO smjernica	Kalendarska godina	0,15
Ni u PM ₁₀	Ciljna vrijednost	Kalendarska godina	0,02
As u PM ₁₀	Ciljna vrijednost	Kalendarska godina	0,006
Cd u PM ₁₀	Ciljna vrijednost	Kalendarska godina	0,005
Pb u PM ₁₀	GV	Kalendarska godina	0,5
	WHO smjernica	Kalendarska godina	0,5
	U. S. EPA standard	3 mjeseca (klizni srednjak)	0,15

U Hrvatskoj postoji državna mreža za trajno praćenje kvalitete zraka s 26 postaja kojima upravlja Državni hidrometeorološki zavod te lokalne mreže s 31 postajom kojima upravljaju jedinice lokalne samouprave ili tvrtke. Od ovih postaja, 30 postaja mjeri koncentracije PM_{2,5}, a 50 njih mjeri koncentracije PM₁₀. Na mnogim se postajama mjere i pojedine komponente lebdećih čestica. ovisno o mjernoj postaji, u PM_{2,5} se mjere amonijev ion, As, Ca, Co, Cr, Cu, elementi

ugljik, K, kloridi, Mg, Mn, Na, nitrati, organski ugljik, sulfati, V te Zn. U PM_{10} se mjere As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn te benzo(a)piren (BaP) i ostali policiklički aromatski ugljikovodici.

Na mrežnoj stranici Hrvatske agencije za okoliš i prirodu [34] moguće je pratiti kvalitetu zraka te koncentracije onečišćujućih tvari na svim aktivnim mjernim postajama tih mreža.

Kvaliteta zraka opisuje se indeksom kvalitete zraka koji se određuje prema koncentracijama nekoliko onečišćujućih tvari: $PM_{2,5}$, PM_{10} , NO_2 , O_3 te SO_2 . Indeks kvalitete zraka određuje se za svaku pojedinu od navedenih onečišćujućih tvari prema tablici 1.2., a ukupni indeks kvalitete zraka je jednak najlošijem određenom za pojedine tvari.

Tablica 1.2. Određivanje indeksa kvalitete zraka za pojedine onečišćujuće tvari [35].

$c/\mu g\ m^{-3}$						
indeks kvalitete zraka	dobro	prihvatljivo	umjereno	loše	vrlo loše	izuzetno loše
$PM_{2,5}$	0-10	10-20	20-25	25-50	50-75	75-800
PM_{10}	0-20	20-40	40-50	50-100	100-150	150-1200
NO_2	0-40	40-90	90-120	120-230	230-340	340-10000
O_3	0-50	50-100	100-130	130-240	240-380	380-800
SO_2	0-100	100-200	200-350	350-500	500-750	750-1250

Pored mreža za trajno praćenje kvalitete zraka, u Hrvatskoj su provedena brojna znanstvena istraživanja lebdećih čestica i kvalitete zraka općenito. U nekima su korišteni podaci iz mreža za trajno praćenje, a u nekima su provedena mjerenja na posebnim lokacijama. Istraživanja su većinom provedena na području Zagreba (npr. [36]–[38]), ali neka su fokusirana na kvalitetu zraka na obalnim područjima Hrvatske (npr. [39], [40]) ili u blizini specifičnih izvora onečišćenja, kao što je rafinerija nafte (npr. [41]). U Rijeci i okolici se, pored redovnog praćenja kvalitete zraka, od 2013. godine povremeno provode kampanje uzorkovanja lebdećih čestica na nekoliko različitih lokacija [42]–[47].

1.4. Lebdeće čestice u zatvorenim prostorima

Istraživanja lebdećih čestica na otvorenom su bitna kako za klimatološka istraživanja, tako i za procjenu utjecaja na ljudsko zdravlje. No, ljudi provode većinu svog vremena u zatvorenim prostorima [48] pa lebdeće čestice u takvim prostorima mogu imati mnogo veći utjecaj na njihovo zdravlje. Procjenjuje se da je 2017. godine oko 1,6 milijuna smrti u svijetu bilo uzrokovano onečišćenim zrakom u kućanstvima zbog upotrebe neadekvatnih goriva, oko 488 000 smrti uzrokovano profesionalnom izloženosti onečišćenom zraku, oko 9000 smrti profesionalnom izloženosti česticama nikla, dok je oko 1000 smrti bilo uzrokovano profesionalnom izloženosti česticama kroma [2].

Mnoge studije su istraživale sastav, veličinu i transport lebdećih česticama u stambenim prostorima (npr. [49]–[55]), školama (npr. [56]), sportskim dvoranama (npr. [57]), ugostiteljskim objektima (npr. [58], [59]), kao i ovisnost koncentracija u zatvorenom prostoru o vanjskim koncentracijama (npr. [49], [51], [54]–[56], [60]–[62]). Istraživanja pokazuju da kvaliteta zraka u zatvorenom prostoru u mnogome ovisi o kvaliteti vanjskog zraka [55], [56], [60]. Nadalje, resuspenzija je prepoznata kao važan izvor lebdećih čestica u nekim prostorima, posebno nakon intenzivnih aktivnosti poput čišćenja [49], [56]. Od istraživanja provedenih u Hrvatskoj pronađeno je samo nekoliko znanstvenih radova, no niti jedan noviji rad nije vezan za proizvodne prostore. Navedeni su radovi istraživali lebdeće čestice u prostorima za sveučilišnu nastavu [38], [63], u privatnim stanovima i kućama [64], [65] te u simuliranim gipsaonicama [66], kao i utjecaj lebdećih čestica na respiratorne probleme kod djece [67]. U jednom preglednom radu [68] navedena su istraživanja koja su u Hrvatskoj provedena u prošlom stoljeću u radnim prostorima kao što su tvornica baterija i cementara, no nije spomenuto niti jedno istraživanje provedeno u radionici za obrađivanje metala. Većina ovih istraživanja nije javno dostupna.

Od posebne važnosti za ljudsko zdravlje su zatvoreni radni prostori radionica jer u mnogima od njih različitim proizvodnim procesima nastaju značajne količine lebdećih čestica kojima su radnici izloženi tijekom cijelog radnog vremena.

U mnogim zemljama u svijetu postoji regulativa o kvaliteti zraka u zatvorenim radnim prostorima. U pravilnicima su definirane granične vrijednosti izloženosti (GVI) za mnoge tvari u sastavu lebdećih čestica. Za potrebe ovog rada uspoređeni su pravilnici koji vrijede u Hrvatskoj [69], Australiji [70], Austriji [70], Belgiji [70], Danskoj [70], Estoniji [70], Finskoj [70], Francuskoj [70], Irskoj [70], Italiji [70], Izraelu [70], Japanu [70], Južnoj Koreji [70], Kanadi [70], [71], Latviji

[70], Luksemburgu [72], Mađarskoj [70], Narodnoj Republici Kini [70], Novom Zelandu [70], Njemačkoj [70], [73], Poljskoj [74], Rumunjskoj [70], Rusiji [75], SAD-u [76], Singapuru [70], Španjolskoj [70], Švedskoj [70], Švicarskoj [77], Turskoj [70], Ujedinjenom Kraljevstvu Velike Britanije i Sjeverne Irske [70], [78] te Direktive Europske Unije [79]–[81]. Granične vrijednosti u navedenim pravilnicima prikazane su u Prilogu 1.

U Hrvatskoj je na snazi Pravilnik o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima [69] kojim su propisane biološke granične vrijednosti te kratkotrajne granične vrijednosti izloženosti za pojedine elemente u sastavu lebdećih čestica, ali većinom za ukupnu prašinu, a ne za fine lebdeće čestice. Granične vrijednosti izloženosti onečišćujućim tvarima koje se spominju u ovom radu prikazane su u tablici 1.3.

Tablica 1.3. Granične vrijednosti izloženosti (GVI) i kratkotrajne granične vrijednosti (KGV) opasnim tvarima u ukupnoj (U) i respirabilnoj (R) prašini prema Pravilniku o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima [69]. Vrijednosti su navedene za elemente koji se spominju u ovoj disertaciji te za neke njihove spojeve.

	GVI(U)/mg/m³	GVI(R)/mg/m³	KGV(U)/mg/m³
Al	10	4	
Si	10	4	
P	0,1		0,3
TiO₂	10	4	
Cr	2		
Mn	0,5		
Fe(CO)₅	0,08		
Fe₂O₃	10	4	
Fe soli	1		2
Ni	0,5		
Cu	1		2
ZnO	5		10

Prema hrvatskom Pravilniku, granična vrijednost izloženosti (GVI) je granica od prosjeka vremenski izmjerenih koncentracija (prosječna koncentracija) tvari u zraku na mjestu rada u zoni disanja radnika pri temperaturi od 20°C i tlaku zraka od 1013 hPa, a koja prema sadašnjim

saznanjima ne dovodi do oštećenja zdravlja pri svakodnevnom osmosatnom radu (uz normalne mikroklimatske uvjete i umjereno fizičko naprezanje). Kratkotrajna granična vrijednost izloženosti (KGVI) je ona koncentracija tvari kojoj radnik može bez opasnosti od oštećenja zdravlja biti izložen kroz kraće vrijeme. Izloženost takvoj koncentraciji opasne tvari može trajati najviše 15 min i ne smije se ponoviti više od četiri puta tijekom radnog vremena. Između dvije izloženosti toj koncentraciji mora proći najmanje 60 min [69].

U Pravilniku nije definirana respirabilna prašina, no može se pretpostaviti da ona odgovara finim lebdećim česticama, $PM_{2,5}$.

U ovom Pravilniku nije propisana GVI za ukupne lebdeće čestice u radnom prostoru, ali GVI čak i za pojedine elemente premašuje koncentraciju ukupnih lebdećih čestica u pješčanim olujama, dok se istovremeno za vanjski zrak s koncentracijom $PM_{2,5}$ većom od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ smatra da je vrlo loše kvalitete (tablica 1.2.). Kada bi u radnom prostoru koncentracije samo nekoliko komponenti PM bile blizu graničnih vrijednosti, koncentracija ukupnih lebdećih čestica bi bila vrlo visoka. Također, ovaj Pravilnik ne prepoznaje posebnu važnost finih lebdećih čestica ($PM_{2,5}$) za ljudsko zdravlje, što je vidljivo iz nepostojećih GVI za $PM_{2,5}$ za većinu ovdje spomenutih elemenata i spojeva, kao ni opasnost izlaganju dimu od zavarivanja koji je 2018. godine klasificiran kao kancerogen za ljude prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje raka [82]. Nije prepoznata ni opasnost od Mn, pa je tako GVI za Mn definirana samo za ukupne lebdeće čestice, i to od $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$, dok je u Njemačkoj propisana GVI od $0,2 \text{ mg}/\text{m}^3$ za ukupne čestice te GVI od $0,02 \text{ mg}/\text{m}^3$ za respirabilnu frakciju. U SAD-u je ACGIH nedavno smanjila GVI za Mn na $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$ za ukupne čestice te na $0,02 \text{ mg}/\text{m}^3$ za respirabilnu frakciju, upravo zbog sve veće svijesti o opasnosti Mn za zavarivače.

Navedeni se pravilnici u većini slučajeva ne razlikuju značajno. Ipak, ima slučajeva kada su granične vrijednosti u inozemnim pravilnicima za jedan ili više redova veličine niže nego u Hrvatskoj (npr. GV za P, Cr, Ni, Cu i Pb). Granična vrijednost za Mn u respirabilnoj frakciji je nedavno snižena u Njemačkoj i SAD-u (prema ACGIH) na $0,02 \text{ mg}/\text{m}^3$, zbog sve veće svijesti o štetnom utjecaju dima od zavarivanja, no u hrvatskom pravilniku granična vrijednosti za Mn u toj frakciji još uvijek nije propisana.

Zbog svega navedenog, ovako postavljenu regulativu bi trebalo revidirati kako bi se održao korak sa suvremenim saznanjima iz područja medicine rada.

1.5. Lebdeće čestice u radionicama za obradu metala

Procesi obrade metala kao što su zavarivanje, rezanje, tokarenje, brušenje i sl. vrlo su bitni izvori lebdećih čestica u radionicama za obradu metala [83], [84]. Raznim su studijama istraživane karakteristike lebdećih čestica nastalih tim procesima [83], [85]–[87], kao i osobna izloženost radnika pri takvim procesima, prvenstveno zavarivanju [88]–[96]. Procjenjuje se da se u svijetu zavarivanjem bavi oko 110 milijuna ljudi [82].

Zavarivanje je proces spajanja dijelova metala pri visokoj temperaturi koja se većinom postiže električnim lukom između metala i elektrode. Uslijed postizanja visoke temperature, osnovni metal i metal iz elektrode se tale te u zrak ispuštaju sitne metalne kapljice koje vrlo brzo reagiraju s okolnim zrakom i/ili zaštitnim plinom. Kapljice se vrlo brzo hlade i stvaraju primarne lebdeće čestice koje su tipično vrlo pravilnog, sfernog oblika. Primarne čestice se dalje skupljaju u veće nakupine [85], [87]. Lebdeće čestice nastale zavarivanjem pokazuju bimodalnu raspodjelu po aerodinamičkom promjeru [97], [98]. Različite vrste zavarivanja produciraju čestice koje se razlikuju po veličini, kemijskim sastavu, magnetičnosti i topivosti u vodi, a njihove koncentracije ovise o vrsti i trajanju zavarivanja, baznom materijalu i njegovim oblogama, materijalu elektroda te karakteristikama radnog okruženja [82].

Oprya i sur. [87] su zaključili da sastav čestica najviše ovisi o sastavu elektroda, a veličina o uvjetima zavarivanja (temperaturi). Podijelili su čestice na tri skupine prema relativnom udjelu Fe, a promatrajući čestice elektronskim mikroskopom uočili su da magnetične čestice stvaraju lančaste nakupine.

Zavarivanjem nastaju različite vrste štetnih artefakata: komponente prašine (fluoridi, Al, SiO, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb), plinovi (CO₂, CO, N₂O, NO₂, O₃), zračenje (UV, vidljivo, IR) i ostalo (toplina, buka, vibracije) [99]. Međunarodna agencija za istraživanje raka je 2018. godine klasificirala prašinu nastalu zavarivanjem kao kancerogenu [82]. Razni zdravstveni problemi se mogu povezati sa zavarivanjem, no najčešće se pojavljuju respiratorni problemi [99], [100].

1.6. Utjecaj lebdećih čestica u radionicama za obradu metala na zdravlje radnika

Svi dosad poznati kemijski elementi mogu se podijeliti na metale, nemetale i polumetale. Metali su elementi koji u vezama doniraju svoje valentne elektrone te čija se valentna vrpca dijelom preklapa s vodljivom. Nemetali su, pak, elementi koji primaju elektrone u vanjsku ljusku, dok polumetali pokazuju svojstva i jedne i druge skupine pa se nalaze na prijelazu.

Iako su mnogi metali esencijalno važni za ljudski organizam, mnogi od njih u povećanim količinama mogu uzrokovati zdravstvene probleme. Svjetska zdravstvena organizacija je prema negativnim učincima na zdravlje klasificirala metale u sljedeće skupine: akutno toksični (Cr, Ni, As, Sn, Ba, Hg, Pb), nadražajni (Cr, Ni, Pd, Pb), toksični za pluća (Co), neurotoksični (Mn, Sn, Hg, Tl, Pb), nefrotoksični (Cd), reproduktivno toksični (Ni, Hg), genotoksični (Cr, Co) te kancerogeni (Cr, Co, Ni, As) [101]. Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC, eng. *International Agency for Research on Cancer*) je, s druge strane, zaključila da dim od zavarivanja izaziva rak pluća, a također je navela da je moguće da uzrokuje rak bubrega, da je genotoksičan, da izaziva oksidativni stres te usporava stanični rast [82].

Na staničnoj razini, regulacija koncentracije metala održava se procesima unosa, retencije i izlučivanja. Ukoliko su ti procesi u ravnoteži, koncentracije metala se zadržavaju na razini koja je potrebna za normalno funkcioniranje stanice. No, ukoliko dođe do pretjeranog unosa, eliminacija može biti znatno otežana te se metali mogu i trajno zadržati u tkivima.

Mangan je metal koji je od posebnog interesa u ovom radu jer je njegova produkcija u radionicama za obradu metala značajna, a povećani unos u organizam može uzrokovati ozbiljne posljedice za zdravlje radnika. Mangan je prirodno prisutan u zemlji, stijenama i vodi, budući da je jedan od najprisutnijih elemenata u Zemljinoj kori, pa je, posljedično, prisutan i u prehrambenim namirnicama. Najznačajniji antropogeni izvor mangana je metaloindustrija, budući da se mangan koristi u proizvodnji i obradi čelika i legura, no prisutan je i u drugim industrijama kao što su proizvodnja gnojiva i fungicida te proizvodnja baterija. Produkcija mangana u lebdećim česticama pojačana je pri obradi čelika s primjesama mangana te pri zavarivanju s elektrodama s oblogom od mangana.

Mangan se u spojevima pojavljuje u više oksidacijskih stanja, a najčešće kao Mn(II), Mn(III) i Mn(VII). Najčešći manganov spoj je manganov dioksid (MnO_2), koji je netopiv u vodi. U prirodi se najčešće pojavljuje u sastavu oksida, sulfida, karbonata i silikata [102]. Toksičnost

mangana u mnogome ovisi o njegovom oksidacijskom stanju, pa se tako Mn(II) pokazao kao 2,5-3 puta toksičniji od Mn(III) [102].

Mangan je esencijalni element u tragovima te ima ulogu u mnogim enzimatskim i staničnim procesima u tijelu [102], [103]. Uključen je u regulaciju fizioloških procesa kao što su reguliranje koncentracije glukoze u krvi, rast kostiju, zgrušavanje krvi i procesi imunološkog sustava [104]. Procjenjuje se da organizam osobe mase 70 kg sadrži oko 10-20 mg mangana, koncentriranog u tkivima bogatim mitohondrijima, kao što su jetra, gušterača, bubrezi i probavni trakt [102]. U rijetkim slučajevima može doći do nedostatka mangana, što rezultira patološkim posljedicama [105].

U povećanim koncentracijama, mangan je neurotoksičan te može uzrokovati tremor, motoričke probleme, gubitak pamćenja, psihotično ponašanje [101], [106]–[108] te neurološke poremećaje slične Parkinsonovoj [101], [109] i Alzheimerovoj bolesti [110]. Zavarivanjem se redovito produciraju visoke koncentracije Fe i Mn, a njihova međusobna interakcija u organizmu može biti vrlo značajna.

Mangan može biti unesen u tijelo trima glavnim putevima: respiratornim, ingestivnim te prelazeći barijeru krv-mozak. Nakon unošenja u organizam, mangan se transportira istim transporterima za respiratorne, crijevne i moždane stanice kao i željezo [111]–[115]. Budući da dijele transportere, mangan i željezo su u međusobnoj interakciji pa unos željeza može značajno utjecati na neurotoksičnost mangana. Naime, pri nedostatku željeza, transporteri se mogu više koristiti za prijenos mangana pa u tom slučaju povećani unos mangana u organizam znači i povećani unos u stanicu [116]. No, pri povećanom unosu željeza, pokazalo se da je unos mangana također pojačan zbog njegove antioksidativne uloge u stanicama [117]. U slučaju radionica za obradu metala može se zaključiti da paralelan povećani unos željeza i mangana pojačava akumulaciju mangana u tkivima, a posljedično i njegov štetan utjecaj. Studija na miševima je pokazala da, ukoliko su velike količine mangana unesene respiratornim putem, mangan se taloži prvenstveno u plućima, a zatim u srcu, jetri, bubrežima i mozgu [118]. Anorganski mangan iz tijela se izlučuje većinom putem fecesa [102].

Izloženost povećanim koncentracijama lebdećih čestica s velikim udjelom metala može izazvati zdravstvene probleme kao što su bronhitis, metalna groznica, sideroza pluća, manganizam i dr. [99]. Utjecaj lebdećih čestica na zdravlje ovisi o njihovom sastavu, veličini i površinskim karakteristikama, pa je tako jedna studija [119] procijenila da lebdeće čestice proizvedene

zavarivanjem u zaštitnom plinu imaju oko 60 % veću depoziciju u plućima od čestica nastalih ručnim zavarivanjem, upravo zbog njihovih različitih karakteristika. Utjecaj udahnutih čestica na zdravlje može biti veći kod pušača, budući da pušenje oštećuje dišni sustav pa time lebdeće čestice lakše prodiru dublje u respiratorni sustav [120].

Utjecaj lebdećih čestica na ljudsko zdravlje može se proučavati epidemiološkim studijama te *in vitro* i studijama na životinjama [118], [121]–[126], ali i analizom bioloških uzoraka tkiva izloženih radnika. Biološki uzorci na kojima se najčešće provode analize utjecaja onečišćenja na organizam su krv, urin i kosa, budući da je uzimanje takvih uzoraka relativno bezbolno.

Ukoliko uđu u organizam, štetne tvari se u nekim slučajevima mogu efikasno odstraniti iz tijela. No, ukoliko odstranjivanje nije dovoljno učinkovito, štetne se tvari nakupljaju i mogu oštetiti određena tkiva i organe. Zbog toga prvi korak u istraživanju mogućeg utjecaja metala na zdravlje radnika može biti istraživanje akumuliranja tih metala u organizmu. U mnogim dosad provedenim studijama analizirani su uzorci krvi izloženih radnika, no dobiveni rezultati često nisu bili jasno povezani s izloženosti [102]. Za to može postojati više razloga. Koncentracija metala u krvi, npr. Mn, može u znatnoj mjeri ovisiti o njegovoj topivosti u vodi [127]. Krv se vrlo brzo izmjenjuje pa pokazuje trenutno, a ne dugoročno stanje organizma, zbog čega se procjenjuje da se povišene koncentracije mangana u krvi mjere do 30 min nakon izloženosti topivim solima Mn^{+} [127]. U nekim slučajevima kod osoba s već razvijenim simptomima trovanja manganom koncentracije mangana u krvi nisu bile povišene dok su, s druge strane, kod zdravih izloženih radnika zabilježene povišene koncentracije u krvi [102].

U nekim se studijama za biomonitoring koristio i urin, no i ovakva istraživanja imaju svoje manjkavosti. Urin služi za eliminaciju štetnih tvari pa može bolje pokazivati efikasnost eliminacije nego služiti kao mjera unosa, a ne može se direktno povezati ni s koncentracijama štetnih tvari u organizmu [128].

Sriram i sur. [118] su u svojoj studiji na miševima pokazali da se metali iz lebdećih čestica akumuliraju prvenstveno u plućima, a potom i u drugim organima: srcu, jetri, bubrezima i mozgu. Analizom krvi miševa zaključili su da razine metala u krvi nisu korelirane s razinama metala u mozgu, dok sastav kandži pokazuje jaku korelaciju sa sastavom mozga. Autori zaključuju da krv nije prikladan biomarker za izloženost radnika metalima, dok nokti to mogu biti. Iako studije na životinjama uvijek treba sagledavati s dozom opreza, budući da životinje imaju drugačiji metabolizam od čovjeka, ovakve studije ipak mogu biti vrlo vrijedan izvor podataka jer mogu

prikupiti mnogo više podataka u mnogo kraćem vremenu nego što bi to zahtijevala slična studija na ljudskim ispitanicima.

U svrhu proučavanja deponiranja metala u organizmu trebaju koristiti tkiva u kojima se metali mogu deponirati. Naravno, najprije treba posegnuti za tkivima koje je bezopasno, jednostavno i bezbolno uzorkovati, a kosa i nokti su upravo takva tkiva. Međutim, same koncentracije metala u tkivima radnika ne daju potpunu informaciju o deponiranju. Njih je nužno usporediti s koncentracijama metala u istovjetnim tkivima kontrolne skupine. Umjesto kontrolne skupine moguće je koristiti i podatke iz literature no, budući da je teško pronaći podatke za skupinu koja je relevantna za dano istraživanje (neizloženi ispitanici koji su po spolu, dobi i okolišnim utjecajima slični ispitanicima), ipak je preporučljivo koristiti kontrolnu skupinu.

Istraživanje deponiranja metala u tkivima izloženih radnika trebalo bi sadržavati sljedeće elemente: mjeru izloženosti (analizu lebdećih čestica na radnom mjestu), elementnu analizu prikladnih bioloških tkiva (prednost imaju kosa i nokti, koji omogućuju promatranje dugotrajnije izloženosti) te elementnu analizu istovjetnih tkiva kontrolne skupine. Dosadašnja istraživanja lebdećih čestica u radionicama za obradu metala i bioloških uzoraka radnika vršena su samo izvan Hrvatske, a prema mojim saznanjima [88], [91], [94], [129]–[138], samo je jedno [135] imalo sve te komponente.

Pesch i sur. [94] te Lehnert i sur. [91] proveli su istraživanje u njemačkim radionicama u kojima se primjenjuju različite tehnike zavarivanja te različite metode zaštite radnika. U istraživanju je sudjelovao 241 radnik. Izmjerene su osobne izloženosti radnika $PM_{2,5}$ i PM_{10} te su određene koncentracije Mn i Fe. Utvrđeno je da je granična vrijednost koncentracije Mn u PM_{10} propisana u Njemačkoj ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) prekoračena kod 34 % radnika, a granična vrijednost koncentracije Mn u $PM_{2,5}$ ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) prekoračena kod 65 % radnika. Prikupljani su uzroci krvi radnika te su određene koncentracije feritina u serumu i mangana u krvi, ali nije pronađena značajna povezanost tih koncentracija i koncentracija Mn i Fe u lebdećim česticama. Budući da nije bilo kontrolne skupine, ne može se utvrditi jesu li dobivene koncentracije u biološkim uzorcima povišene.

Ellingsen i sur. [88] su proveli istraživanje u dvije radionice u Rusiji nad 96 zavarivača, 27 bivših zavarivača s dijagnosticiranim manganizmom te 96 pripadnika kontrolne skupine. Lebdeće čestice su uzorkovane osobnim uzorkivačima tijekom dva radna dana te su dobivene koncentracije sljedećih elemenata: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn i Pb. Jedan dan nakon

uzorkovanja lebdećih čestica prikupljani su uzorci krvi i urina. U krvi su određene koncentracije Mn, Cd, Hg i Pb, dok su u urinu određene koncentracije Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Cd, I i Hg. Koncentracije Mn u krvi te Cr i Ni u urinu radnika bile su značajno povišene u odnosu na kontrolnu skupinu.

Sukumar i Subramanian [129] su proveli istraživanje nad 111 radnika u radionici za obradu metala, ljevaonici i tvornici šibica u Indiji. Kontrolnu skupinu je činilo 33 administrativnih radnika. Svim ispitanicima uzeti su uzorci kose te su u uzorcima određene koncentracije Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb. Primijećene su povećane koncentracije Cr, Mn, Ni, Cu i Cd kod radnika u ljevaonici te Mn, Ni i Cu kod radnika u radionici i tvornici šibica u odnosu na kontrolnu skupinu.

Ramakrishna i sur. [130] su proveli istraživanje nad 15 radnika na željeznici i 22 zavarivača te 21 pripadnikom kontrolne skupine. Analizirali su uzorke njihove kose te odredili koncentracije Na, P, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Br, Sb, Ba, Hg i Th. Kod zavarivača su utvrđene povećane koncentracije K, Sc, Mn, Co, Cu, Sb i Ba, dok su koncentracije Cr, Zn, Se, Br, Hg i Th bile manje nego kod kontrolne skupine.

Yebra-Biurrun i Cespón-Romero [131] su analizirali kosu 4 zavarivača, 3 radnika u ostalim profesijama te 3 pripadnika kontrolne skupine. Određene su koncentracije Mn, Fe, Cu i Zn. Koncentracije svih elemenata bile su povećane kod zavarivača.

Grashow i sur. [132] su analizirali uzorke noktiju s nožnih prstiju od 48 zavarivača, od kojih su neki već bili umirovljeni. Odredili su koncentracije Mn, Ni, As, Cd i Pb u noktima te su pomoću upitnika procijenili izloženost lebdećim česticama od zavarivanja tijekom prethodne godine. Utvrdili su da se koncentracije Mn, Cd i Pb mogu povezati s izloženošću u prethodnoj godini.

Reiss i sur. [133] su pratili izloženost lebdećim česticama kod 47 učenika zavarivanja te odredili koncentracije Mn u uzorcima njihove kose. Uočena je blaga povezanost izloženosti i koncentracije Mn u kosi.

Sjögren i sur. [134] su odredili koncentracije Al u urinu kod osoba izloženih Al na različite načine. Tri radnika bez prethodnog iskustva bila su izložena Al u lebdećim česticama tijekom jednog dana, dok je 6 preostalih radnika s kratkotrajnim (3 radnika) i dugotrajnim (3 radnika) prethodnim iskustvom praćeno tijekom jednog radnog tjedna. Svim radnicima procijenjena je osobna izloženost Al u lebdećim česticama pomoću osobnih uzorkivača. Utvrđeno je da se Al eliminira urinom u roku od 8 h kod prethodno neizloženih radnika te tijekom vikenda kod radnika

s kratkotrajnim radnim stažem, ali kod radnika s dugogodišnjim radnim iskustvom ni tijekom vikenda nije došlo do potpune eliminacije Al.

Ward i sur. [135] su odredili koncentracije Mn u uzorcima noktiju s nožnih prstiju 45 zavarivača i 35 pripadnika kontrolne skupine te su procijenili izloženost radnika prikupljanjem osobnih uzoraka. Zaključili su da su koncentracije Mn značajno veće kod zavarivača te da su nokti vrlo prikladni biomarkeri za procjenu izloženosti zavarivača.

Teresa i sur. [136] su tijekom 2 godine pratili 8 učenika koji su počeli naukovanje u zavarivanju tako što su im analizirali uzorke krvi i kose. Također su sastavili i kontrolnu grupu od 8 članova. U kosi i krvi su odredili koncentracije Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn i Pb. Zaključili su da su koncentracije Cu porasle, a koncentracije Fe u krvi se smanjile tijekom naukovanja, dok su koncentracije svih elemenata u kosi pokazale sezonsku varijaciju, ovisno o školskim praznicima.

Laohaudomchok i sur. [137] su proučavali nekoliko vrsta biomarkera za praćenje izloženosti lebdećim česticama. Uzorkovali su nokte s nožnih prstiju 49 radnika te uzorke krvi i urina prije i poslije radne smjene 26 radnika. Procijenili su i izloženost lebdećim česticama uzimanjem osobnih uzoraka i ispunjavanjem upitnika. Nije utvrđena povezanost izloženosti manganu i koncentracija u krvi i urinu, niti međusobna povezanost među biološkim uzorcima.

Wongwit i sur. [138] su uspoređivali koncentracije Mn u uzorcima krvi, fecesa i noktiju s nožnih prstiju kod 135 zavarivača. Nisu uspjeli naći povezanost među biološkim uzorcima i prema tome su zaključili da je krv najbolji biomarker za izloženost zavarivača, iako nisu napravili procjenu izloženosti niti usporedbu s kontrolnom skupinom.

U Hrvatskoj nije pronađeno niti jedno ovakvo istraživanje objavljeno u znanstvenim časopisima, osim istraživanja provedenog prilikom izrade ove disertacije. Neki od rezultata ove disertacije objavljeni su u dva znanstvena rada [139], [140].

1.7. Tehnike elementne analize

1.7.1. Spektroskopija rendgenskog zračenja

Za elementnu analizu uzoraka najčešće se koriste sljedeće metode: fluorescencija rendgenskog zračenja (XRF, eng. *X-Ray Fluorescence*) i česticama inducirana emisija rendgenskog zračenja (PIXE, eng. *Particle Induced X-ray Emission*). Obje metode temelje se na spektroskopiji rendgenskog zračenja koje nastaje elektronskim prijelazima u atomu. Elektroni se u atomu nalaze u ljuskama i orbitalama koje se međusobno razlikuju po energiji. Kada elektron prelazi iz ljuske veće u ljusku manje energije, emitira se elektromagnetsko zračenje, tipično u rendgenskom području elektromagnetskog spektra. Energija emitiranog zračenja karakteristična je za svaki prijelaz u pojedinom elementu te se mjerenjem energije tog zračenja može identificirati atom iz kojeg je zračenje emitirano (slika 1.2.).

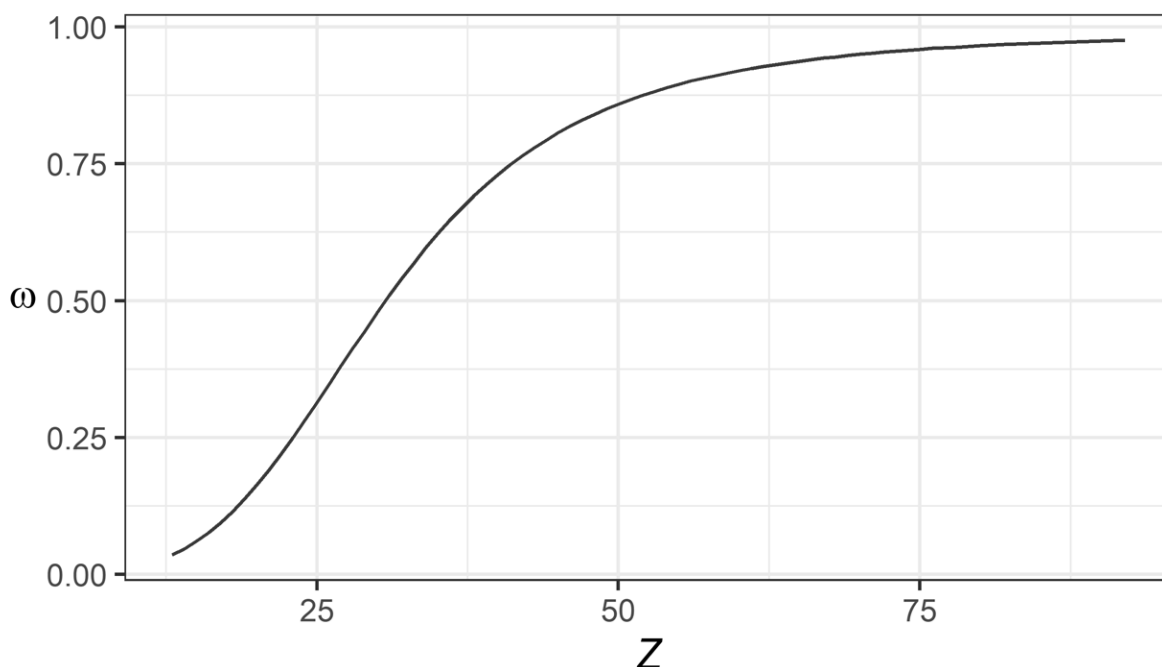
Elektron u atomu ne može prijeći na nižu razinu ako nema slobodnog mjesta na koje bi prešao. Slobodno se mjesto, u većini slučajeva, dobiva ionizacijom atoma, tj. izbacivanjem elektrona iz jedne od nižih ljusaka. Nakon oslobađanja mjesta, bilo koji od elektrona s viših stanja (ukoliko se radi o dopuštenom prijelazu) može prijeći na oslobođeno mjesto.

Ionizacija atoma može se postići na različite načine. U XRF tehnici ona se postiže upadnim rendgenskim zračenjem, dok se u PIXE tehnici postiže snopom iona velike energije. Nakon pobude, moguće je nekoliko vrsta događaja: radijativna relaksacija, Augerov efekt, elastično raspršenje (Rayleighovo raspršenje) te neelastično raspršenje (Comptonovo raspršenje).

Kod radijativne relaksacije događa se ionizacija atoma, a nakon izbacivanja elektrona, na njegovo mjesto dolazi drugi elektron s nekog višeg stanja, pri čemu se emitira foton. Kako bi došlo do ovog procesa, energija pobude mora biti barem onolika kolika je energija kojom je izbačeni elektron bio vezan u atomu. Elektron utroši svu energiju koju je dobio iz pobude na izlazak iz atoma i eventualnu kinetičku energiju koju ima nakon izlaska.

Augerov efekt je, u suštini, neradijativni proces unutar atoma. Nakon izbacivanja elektrona iz npr. K ljuske, drugi elektron dolazi na ispražnjeno mjesto i emitira foton, ali tim fotonom se potom izbacuje drugi elektron iz nekog višeg stanja, npr. iz L ljuske. Na taj način nastaju dva slobodna elektrona, ali iz atoma ne izlazi nikakvo zračenje. Nakon ovog procesa, šupljine u L ljusci se mogu popuniti elektronima iz viših stanja, pri čemu se emitira zračenje.

Radijativna relaksacija i Augerov efekt se događaju nakon ionizacije atoma, a vjerojatnost za taj događaj je najveća pri energijama nešto većima od energije vezanja atoma (najmanje energije potrebne za ionizaciju). Nakon što se dogodila ionizacija iz neke ljuske, vjerojatnost da se dogodi radijativna relaksacija (a ne Augerov efekt) zove se fluorescentni doprinos (eng. *fluorescence yield*), ω , koji je, za danu ljusku, omjer broja emitiranih fotona i broja kreiranih slobodnih mjesta u toj ljusci. Na slici 1.1. prikazani su fluorescentni doprinosi za K ljusku u ovisnosti o rednom broju elementa. Za elemente malih rednih brojeva fluorescentni doprinos je vrlo malen, dok kod većih rednih brojeva teži k 1. Za elemente malih rednih brojeva, dakle, fluorescencija nije dominantan proces, što umanjuje osjetljivost sustava za ove elemente.

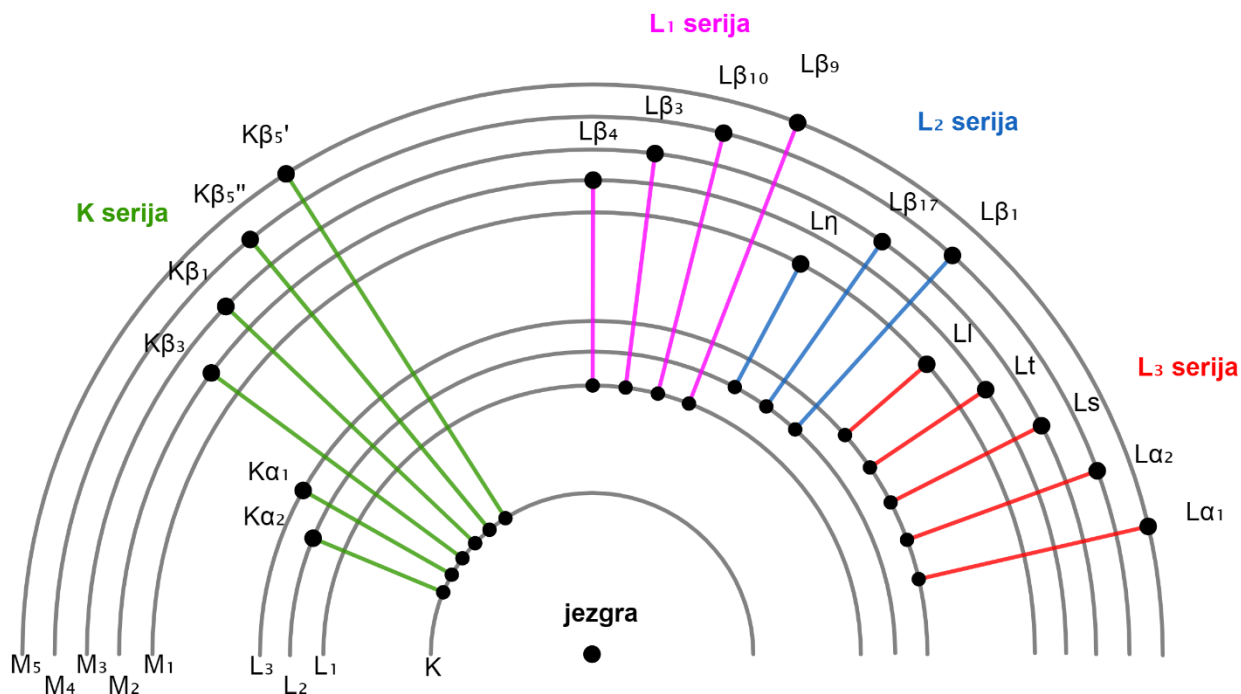


Slika 1.1. Ovisnost fluorescentnog doprinosa o rednom broju elementa za K ljusku. Prema [141].

Ako se pobudno zračenje (u slučaju XRF tehnike) ne upotrijebi za ionizaciju nego se elastično odbije od atoma, govorimo o elastičnom, ili Rayleighovom raspršenju. Zračenje koje se pritom detektira jednake je energije kao i upadno. Ukoliko se zračenje neelastično rasprši na atomu, govorimo o Comptonovom raspršenju. U tom slučaju detektira se zračenje nešto manje energije od upadnog.

Od navedenih procesa, jedino se radijativna relaksacija direktno koristi u spektroskopiji rendgenskog zračenja. Ostali procesi mogu stvoriti neželjene artefakte u spektru, ali u nekim

slučajevima mogu dati i korisne informacije o uzorku. Na primjer, omjer intenziteta Rayleighevog i Comptonovog zračenja u XRF spektru može se koristiti za procjenu prosječnog rednog broja matrice uzorka, što u nekim slučajevima može biti vrlo korisna informacija.



Slika 1.2. Prikaz nekih elektronskih prijelaza u atomu s oznakama prema Siegbahnovom nazivlju. Autorica: M. Čargonja.

Za elektronske je prijelaze uobičajeno koristiti Siegbahnovo nazivlje [142] (tablica 1.4.) koje liniji dodjeljuje naziv prema ljusci na koju elektron prelazi (K, L, M,...) s dodatkom α_1 , α_2 itd. Ovo nazivlje ima svoju povijesnu podlogu, ali i vrlo malo fizikalne pozadine pa je uvedena i IUPAC (Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju, eng. *International Union for Pure and Applied Chemistry*) notacija koja koristi oznake početnog i konačnog stanja elektrona [142] (tablica 1.4.).

Tablica 1.4. Siegbahnovo i IUPAC nazivlje linija emisijskog spektra atoma [142].

niža razina	viša razina	Siegbahnovo nazivlje	IUPAC nazivlje
K (1s)	L3 (2p _{3/2})	K α 1	K–L3
	L2 (2p _{1/2})	K α 2	K–L2
	M3 (3p _{3/2})	K β 1	K–M3
	M2 (3p _{1/2})	K β 3	K–M2
L3 (2p _{3/2})	M5 (3d _{5/2})	L α 1	L3–M5
L3 (2p _{3/2})	M4 (3d _{3/2})	L α 2	L3–M4
L2 (2p _{1/2})	M4 (3d _{3/2})	L β 1	L2–M4
L3 (2p _{3/2})	N5 (4d _{5/2})	L β 2	L3–N5

Energija pojedine linije jednaka je razlici energija početnog i krajnjeg stanja elektrona i može se opisati Moseleyevim zakonom:

$$E = hcR(Z - b)^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.1.)$$

gdje je h Planckova konstanta, c je brzina svjetlosti u vakuumu, R je Rydbergova konstanta, Z je atomski broj atoma, b je konstanta koja ovisi o vrsti prijelaza (za K α prijelaz je $b = 1$), m je glavni kvantni broj niže razine, dok je n glavni kvantni broj više razine elektrona. Kod mnogih elemenata, pojedine linije (npr. K α_1 i K α_2) su toliko bliske da ih uobičajeni spektroskopi ne mogu razlučivati pa često govorimo o skupnim linijama K α , K β itd.

Sustav za spektroskopiju rendgenskog zračenja sastoji se od izvora pobude, uzorka, detektora zračenja i sustava za digitalnu obradu podataka. Detektor rendgenskog zračenja prikuplja signal iz uzorka te ga šalje u pretpojačalo, a potom u višekanalni analizator koji signal sortira u kanale, tipično njih 1024, prema energiji ulaznog zračenja. Broje se fotoni koji su prikupljeni u svakom pojedinom intervalu energije (kanalu) pa je spektar tada graf broja događaja pridruženih svakom pojedinom kanalu. Spektar se sastoji od pozadinskog zračenja, karakterističnih linija elemenata te artefakata specifičnih za vrstu spektroskopije.

Na oblik linije karakterističnog zračenja utječe nekoliko faktora. Proces formiranja parova elektron-šupljina u detektoru je slučajan, tj. broj parova kreiranih pri određenoj energiji fotona je slučajno raspoređen prema Gaussovoj raspodjeli [143]:

$$f(N) = \frac{1}{\sigma(N)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{N-\bar{N}}{\sigma(N)}\right)^2} \quad (1.2.)$$

gdje je N broj kreiranih parova elektron-šupljina, $\sigma(N)$ je standardna devijacija broja parova, a $\bar{N}$ je srednja vrijednost broja parova. Širina signala često se opisuje širinom krivulje na polovici visine, $FWHM$ (eng. *Full Width at Half Maximum*), za koju kod Gaussove raspodjele vrijedi $FWHM = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma \approx 2,355 \sigma$.

Dopplerov termalni efekt uzrokuje širenje spektralne linije zbog gibanja nosioca naboja u odnosu na anodu koja prikuplja naboj. Ova vrsta širenja također ima oblik Gaussove raspodjele. Na širinu linije utječe i funkcija odziva detektora koja ima oblik Gaussove raspodjele [144].

Prirodna širina linije posljedica je neodređenosti energije u konačnom vremenskom intervalu, opisane Heisenbergovom relacijom neodređenosti. Ova vrsta širenja linije ima oblik Lorentzove raspodjele, no u praksi je zanemariva jer je rezolucija detektora najčešće premala da bi ovaj efekt došao do izražaja [144]. Lorentzovu raspodjelu ima i širenje linije zbog sudara elektrona u kristalu detektora.

Lorentzova raspodjela ima oblik:

$$L(E - E', \gamma) = \frac{\gamma}{\pi((E - E')^2 + \gamma^2)} \quad (1.3.)$$

gdje je E energija fotona, a $\gamma = \frac{1}{2} FWHM$.

Budući da treba uzeti u obzir i Gaussovu i Lorentzovu funkciju raspodjele, za prilagodbu spektralne linije koristi se funkcija Voigt koja je konvolucija ovih dviju raspodjela [145]:

$$V(E, \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(E', \sigma) \cdot L(E - E', \gamma) dE' = \frac{\gamma}{\sigma(E)\sqrt{2\pi^3}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E'}{\sigma(E)}\right)^2}}{(E - E')^2 + \gamma^2} dE' \quad (1.4.)$$

Osim linija karakterističnog zračenja, u rendgenskom spektru se mogu pojaviti i signali drugih efekata kao što su pozadina, *escape* efekt, *pile-up* efekt, Rayleghevo raspršenje, Comptonovo raspršenje te eksponencijalni i drugi repovi. Rayleighevo i Comptonovo raspršenje

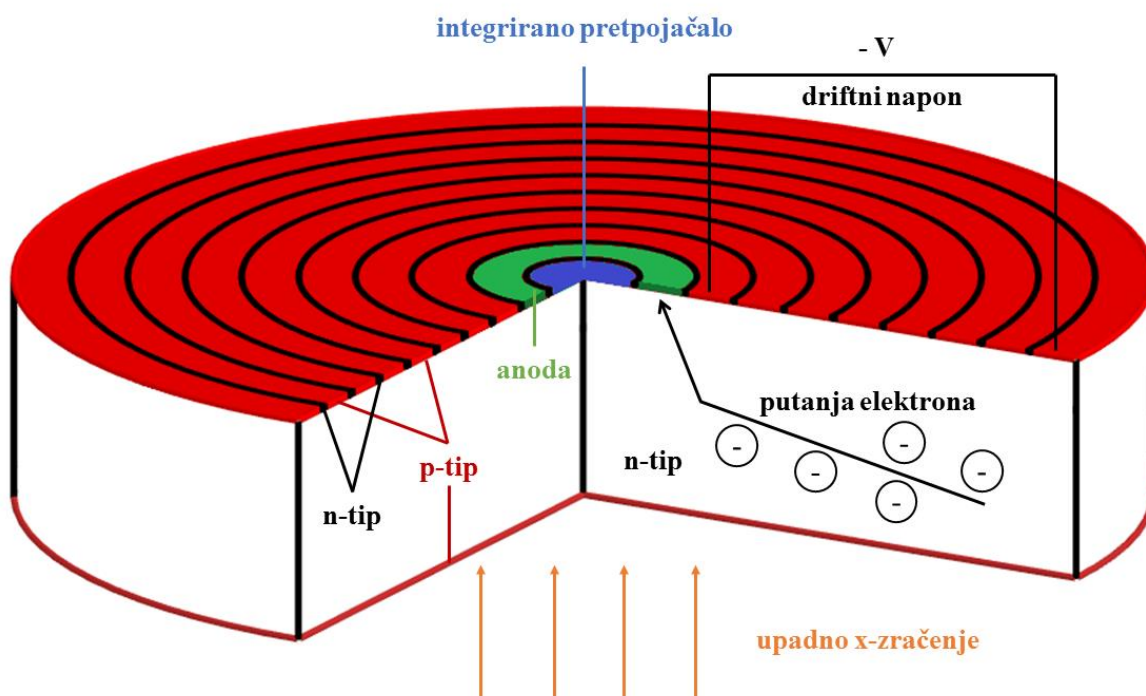
pojavljuju se samo u XRF spektrima, eksponencijalni i drugi repovi se pojavljuju samo u PIXE spektrima, dok se pozadina te *escape* i *pile-up* efekt pojavljuju i u XRF i u PIXE spektrima.

1.7.2. Detektori rendgenskog zračenja

Za detekciju rendgenskog zračenja iz uzorka najčešće se koriste poluvodički SDD i Si(Li) detektori, koji su korišteni i u ovom radu.

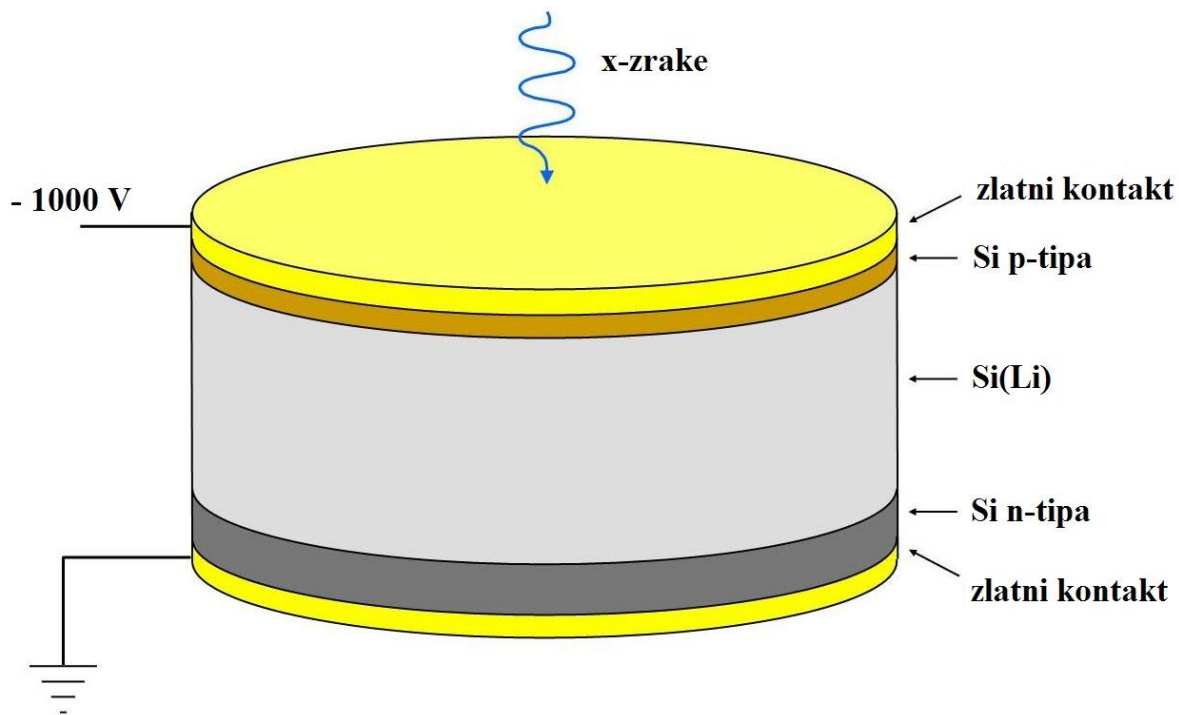
Silicijev driftni detektor (SDD, eng. *Silicon Drift Detector*) se vrlo često koristi u XRF i PIXE tehnikama. Glavni dio detektora je kristal silicija n-tipa u koji ulazi rendgensko zračenje, čija se energija troši na stvaranje parova elektron-šupljina. Broj parova elektron-šupljina je razmjern energiji upadnog zračenja. Na stražnjem dijelu kristala nalaze se kružne elektrode p-tipa koje stvaraju driftni napon pa nastale elektrone usmjeravaju prema anodi koja se nalazi u središtu (slika 1.3.). Struja uzrokovana elektronima koji dolaze do anode pretvara se u naponski signal pomoću pretpojačala. U detektorima starijeg dizajna pretpojačalo se nalazi izvan kristala, dok je u novijima ono integrirano u kristal, neposredno oko anode (slika 1.3.).

SDD detektor je tijekom rada potrebno hladiti termoelektrički, tj. Peltierovim člancima.



Slika 1.3. Shematski prikaz SDD detektora s integriranim pretpojačalom. Autorica: M. Čargonja.

Silicijev detektor s primjesama litija (Si(Li) detektor) sadrži kristal silicija koji je obogaćen donorskim primjesama litija kako bi se kompenzirale nečistoće koje se nalaze u njemu. Silicij visoke čistoće je, naime, vrlo teško proizvesti, a i najmanje nečistoće značajno mijenjaju njegova svojstva. Prilikom dopiranja, središnji dio kristala tako postaje efektivno intrinzičan, na ulazu u poluvodič ostaje sloj koji je p-tip, a na stražnjem dijelu je sloj koji je n-tip, pa je ovakav poluvodič zapravo PIN dioda (slika 1.4.). Kristal se mora hladiti tekućim dušikom (na temperaturu od 77 K) kako bi se spriječila difuzija atoma Li, smanjilo termičko formiranje parova elektron-šupljina te smanjio šum pretpojačala. Na krajevima kristala nalaze se slojevi zlata koji omogućuju napon u nepropusnom smjeru. Zbog ovog napona, već postojeći nosioci naboja u n- i p-tipu kristala se ne gibaju. Kada rendgensko zračenje uđe u kristal, u intrinzičnom dijelu napravi lavinu parova elektron-šupljina. Oba nosioca naboja tada se, zbog napona na zlatnim kontaktima, kreću prema odgovarajućem kraju kristala te tako čine struju koju pretpojačalo pretvara u signal.



Slika 1.4. Shematski prikaz Si(Li) detektora, prema [146].

Unutar detektora nužno je održati vakuum pa na samom ulazu zračenja mora biti postavljen „prozor“, najčešće napravljen od berilija. Prozor od berilija je vrlo čvrst pa može izdržati veliku razliku tlakova izvan i unutar detektora, a ujedno je i vrlo malog koeficijenta apsorpcije pa je

gotovo proziran za rendgensko zračenje većih energija, no značajno apsorbira zračenje manjih energija.

Ukoliko foton uđe u detektor pod kutom koji je značajno različit od pravog, postoji velika vjerojatnost da će taj foton izaći iz detektora a da neće interagirati s kristalom, zbog vrlo kratkog puta kroz kristal. Zbog toga je potrebno osigurati da fotoni ulaze u detektor pod pravim kutom ili ograničiti površinu kroz koju fotoni ulaze u detektor. Ovo se postiže kolimatorima koji mogu biti postavljeni izvan ili unutar detektora.

Efikasnost detektora, ϵ , je omjer broja fotona opaženih detektorom i broja fotona emitiranih iz uzorka pri određenoj energiji. Efikasnost detektora je vrlo mala pri malim energijama, prvenstveno zbog apsorpcije u berilijevom prozoru, ali i apsorpcije u mrtvom sloju i zlatnom kontaktu na ulazu u detektor. Pri određenoj energiji efikasnost poprima svoj maksimum, ali se kod velikih energija ponovno smanjuje jer tada neki fotoni prolaze kroz detektor bez ikakve interakcije s kristalom. Fotoni, naime, interagiraju s kristalom u najvećoj mjeri putem fotoefekta, a vjerojatnost da se dogodi fotoefekt se smanjuje s energijom (maksimalna je za energije blizu energije ionizacije) [147].

U detektoru se, zbog ionizacije Si, javljaju $K\alpha$ linije Si koje, u idealnom slučaju, dalje stvaraju parove elektron-šupljina. No, ako jedan dio fotona iz $K\alpha$ linija Si izađe iz detektora prije nego stvori parove elektron-šupljina, detektor tada registrira energiju upadnog zračenja umanjenu za energiju ove $K\alpha$ linije, koja iznosi 1,7 keV. Ovaj efekt se naziva *escape* efekt i vjerojatnost njegove pojave je veća pri većoj koncentraciji elementa te kod elemenata manjeg rednog broja [147]. Ukoliko je *escape* efekt značajan za neki element u uzorku, u spektru će se, pored karakteristične linije, pojaviti i *escape* linija energije manje za 1,7 keV (slike 1.6. i 1.8.).

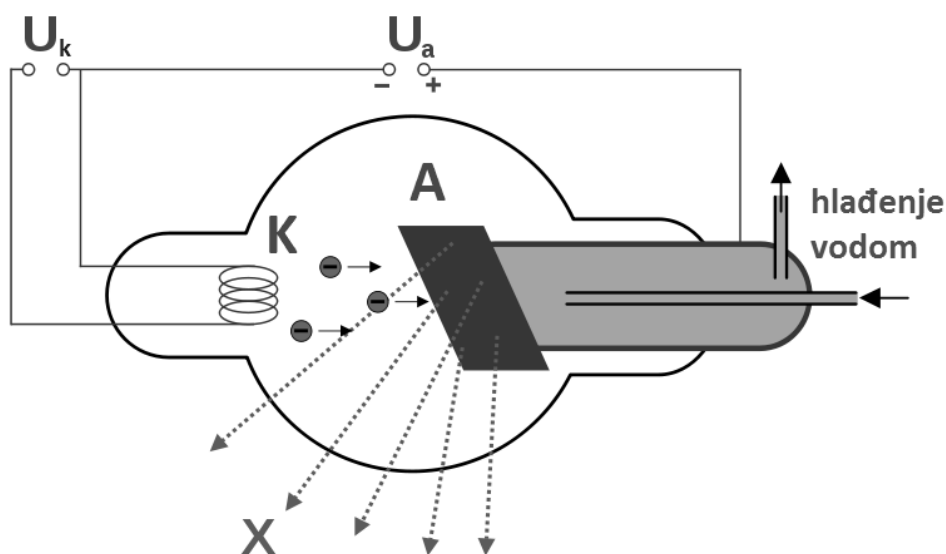
Ponekad u detektor u vrlo kratkom vremenu uđu dva fotona pa ih detektor prepoznaje kao jednog, energije jednake zbroju energija pojedinih fotona. Ovaj efekt se zove *pile-up*, a vjerojatnost njegove pojave je veća pri većoj struji i koncentraciji analiziranog elementa jer je tada učestalost ulaska fotona u detektor velika [147]. Ukoliko je ovaj efekt značajan za neki element u uzorku, u spektru se, pored osnovne linije elementa, pojavljuje i manje intenzivna linija na energiji dvostrukoj od energije osnovne linije (slike 1.6. i 1.8.). U nekim slučajevima može se javiti *pile-up* efekt za kombinaciju dviju ili više jakih linija ili pak za veći dio spektra.

Linije *escape* i *pile-up* efekata mogu se u spektru preklapati s ostalim linijama, što otežava detekciju elemenata, pogotovo ako se radi o elementima blizu granice detekcije.

1.7.3. XRF tehnika

Tehnika fluorescencije rendgenskog zračenja (XRF, eng. *X-Ray Fluorescence*) je spektroskopija koja koristi pobudu rendgenskim zračenjem kako bi se od uzorka dobilo karakteristično fluorescentno zračenje. Kao izvor pobude može se koristiti sinkrotronsko zračenje, radioaktivni izvor ili rendgenska cijev.

Rendgenska cijev je vakuumska cijev koja emitira rendgensko zračenje. Iz katode žarenjem izlaze elektroni koji se kroz vakuum ubrzavaju do anode načinjene od bakra, rodija, srebra ili nekog drugog metala. Pri sudaru elektrona s atomima anode emitira se karakteristično zračenje materijala anode, ali i zakočno zračenje, tzv. *Bremsstrahlung* (slika 1.5.). Zakočno zračenje nastaje kada elektron prolazi blizu jezgre atoma i skreće svoju putanju pa, budući da se giba akcelerirano, emitira zračenje.



Slika 1.5. Shematski prikaz rendgenske cijevi hladene vodom [148]. U_k – napon žarenja katode; U_a – anodni napon; K – katoda; A – anoda; X – rendgensko zračenje. [148], prilagođeno.

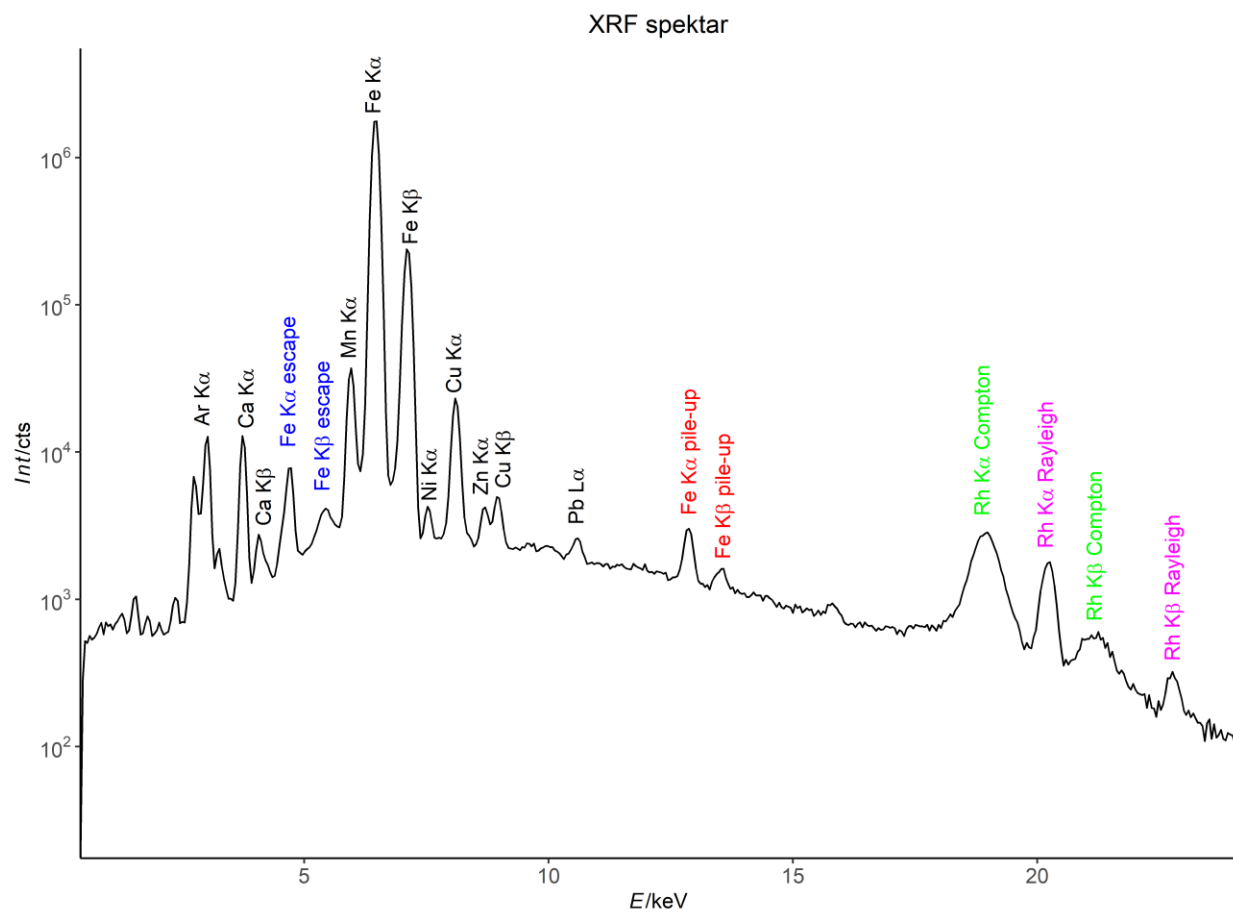
XRF spektar sastoji se od sljedećih komponenata: pozadine, linija karakterističnog zračenja, *escape* signala, *pile-up* signala, signala Rayleighevog raspršenja te signala Comptonovog raspršenja. Pozadina nastaje od zakočnog zračenja elektrona koji su ionizacijom izbačeni iz atoma mete. Oblik pozadine se može opisati nekim matematičkim funkcijama, ali se često koriste i numerički filtri za uklanjanje pozadine iz spektara. Linije karakterističnog zračenja imaju oblik Voigtove funkcije (Poglavlje 1.7.1.).

Rayleighevo se raspršenje događa na elektronima mete koji su vrlo snažno vezani za jezgru, u nižim ljuskama, pa se može promatrati i kao raspršenje na atomu kao cjelini. Vjerojatnost ovakvog raspršenja je veća pri manjim energijama te za veće redne brojeve atoma mete [147].

Comptonovo se raspršenje događa na elektronima mete koji su u vanjskim ljuskama pa se ponašaju gotovo kao slobodni elektroni. Pri raspršenju fotoni gube jedan dio svoje energije, ovisno o njihovoj početnoj energiji te o kutu raspršenja. Vjerojatnost za ovakvo raspršenje povećava se s rednim brojem atoma mete, budući da s njim raste broj slabo vezanih elektrona [147].

Budući da su u upadnom zračenju najizraženije $K\alpha$ i $K\beta$ linija materijala anode, signal Rayleighevog raspršenja u spektru je vidljiv kao te linije materijala anode, dok je signal Comptonovog raspršenja vidljiv kao signal nešto manje energije od tih linija (slika 1.6.).

Primjer XRF spektra snimljenog u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu Odjela za fiziku prikazan je na slici 1.6. **Error! Reference source not found..** Spektar sadrži pozadinu, karakteristične linije elemenata (crne oznake), *escape* signal $K\alpha$ linije Fe (plave oznake), *pile-up* signale K linija Fe (crvene oznake) te signale Comptonovog (zelene oznake) i Rayleighevog (ružičaste oznake) raspršenja K linija Rh. Intenzitet zračenja (*Int*) u pojedinom kanalu izražen je brojem događaja (cts, eng. *counts*).

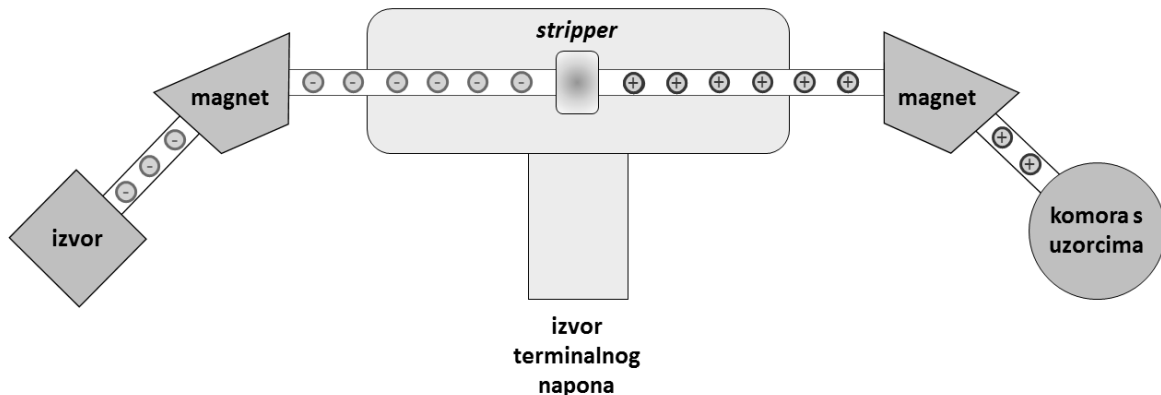


Slika 1.6. Primjer XRF spektra s karakterističnim dijelovima. Spektar je snimljen na uzorku 339M prikupljenom u prvoj radionici, 14. studenog 2016. od 8 do 9 h.

1.7.4. PIXE tehnika

PIXE je tehnika česticama inducirane emisije rendgenskog zračenja (eng. *Particle Induced X-ray Emission*). Koristi se još od 1970. godine kada su načinjeni prvi PIXE spektri [149]. Kao izvor pobude koristi se snop visokoenergijskih čestica koji se dobiva akceleratorom. Najčešće se koriste van de Graafovi, Cockcroft-Waltonovi i tandetron akceleratori [144]. Ovdje će biti opisan tandetron akcelerator, budući da je takav korišten u eksperimentu.

Shematski prikaz tandetron akceleratora dan je na slici 1.7. Tandetron je elektrostatski akcelerator. U izvoru se proizvode negativni ioni, koji ulaze u metalni spremnik gdje se gradijentom napona ubrzavaju prema središtu spremnika gdje se nalazi pozitivni potencijal. Ondje čestice prolaze kroz *stripper*, uslijed čega se od aniona odstranjuju elektroni pa oni postaju kationi. *Stripper* može biti tanka folija od ugljika ili berilija, ili mlaz plina. Pozitivni ioni se dalje ubrzavaju prema drugom kraju spremnika koji je na jednakom potencijalu kao i ulazni dio pa se na ovaj način čestice dva puta ubrzavaju pomoću istog terminalnog napona, prvi put od ulaza do *strippera*, drugi put od *strippera* do izlaza. Na ulazu i izlazu iz spremnika snop iona se usmjerava i fokusira pomoću kvadrupolnih elektromagneta.



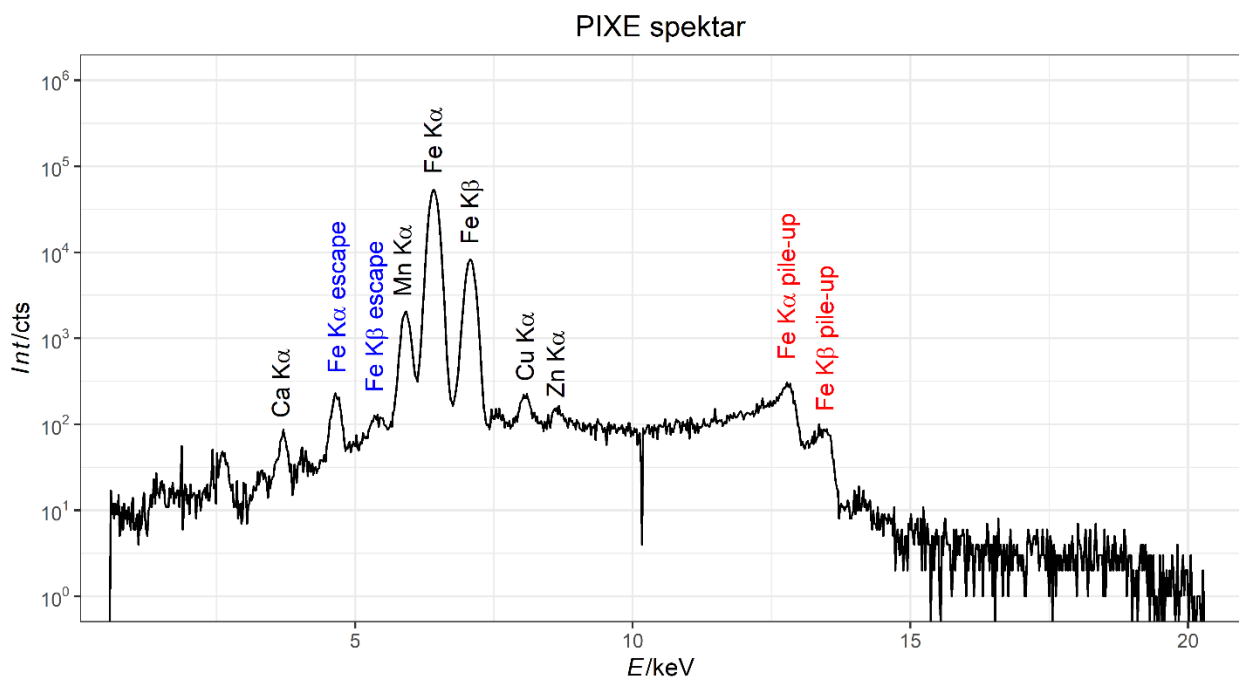
Slika 1.7. Shematski prikaz tandem akceleratora čestica. Autorica: M. Čargonja.

Najčešće se koristi snop protona, no mogu se koristiti i druge nabijene čestice, kao što su elektroni, α -čestice i ioni težih elemenata. Snop čestica pri izlazu iz akceleratora idealno ima Gaussovu raspodjelu u poprečnom presjeku, no potrebno je da snop koji pada na uzorak bude ravnomjerno raspoređen, što se postiže kolimatorima. Vrlo često se uzorak i detektor stavljaju u

vakuumsku komoru kako snop ne bi značajno izgubio na energiji prije dolaska na uzorak. No, ukoliko to nije moguće izvesti, npr. kod analize umjetnina, uzorak se analizira u zraku.

Za kvantitativnu analizu uzoraka potrebno je izmjeriti ukupni naboj čestica koje su došle na uzorak. Ukoliko se radi o tankom uzorku (uzorci lebdećih čestica na PTFE filtrima su primjer tankih uzoraka), gotovo sve čestice prolaze kroz njega pa se iza uzorka postavlja Faradayeva čaša kojom se mjeri naboj.

PIXE spektar se, kao i XRF spektar, sastoji od pozadine, karakterističnih linija elemenata te linija *pile-up* i *escape* efekata, ali sadrži i dodatne artefakte kao što su *shelf* i eksponencijalni repovi (slike 1.8. i 1.9.). Kao i prije, intenzitet zračenja (*Int*) je u pojedinom kanalu izražen brojem događaja (cts).



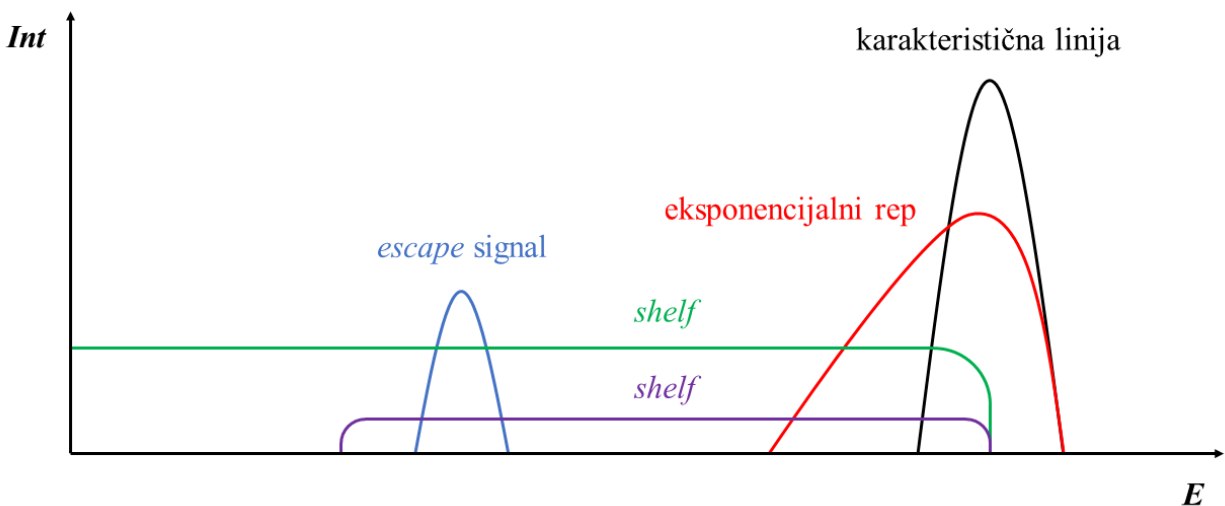
Slika 1.8. Primjer PIXE spektra s karakterističnim dijelovima.

Pozadina u PIXE spektru nastaje od zakočnog zračenja kvazi-slobodnih elektrona, zakočnog zračenja sekundarnih elektrona te zakočnog zračenja atoma [150]. Zakočno zračenje kvazi-slobodnih elektrona nastaje kada elektroni u vanjskim ljuskama atoma mete interagiraju s projektilima i emitiraju zakočno zračenje. Doprinos ovog zračenja pozadini dominantan je pri energiji manjoj od $m_e E / m_\epsilon$, gdje je m_e masa elektrona, E je energija projektila, a m_ϵ je masa čestice [150]. Sekundarni elektroni su elektroni izbačeni iz unutarnjih ljusaka atoma mete. Oni

emitiraju zakočno zračenje kada prolaze pored jezgre. Doprinos ovog zračenja pozadini najveći je pri energiji manjoj od $4m_eE/m_{\tilde{\chi}}$ [150].

Zakočno zračenje atoma proizvode elektroni u unutarnjim ljuskama atoma mete bez ionizacije. Pri prolasku projektila u blizini atoma mete, elektroni se u atomu gibaju zbog interakcije s projektilom, pri čemu emitiraju zračenje [151]. Doprinos ovog zračenja pozadini značajan je pri energiji većoj od $4m_eE/m_{\tilde{\chi}}$.

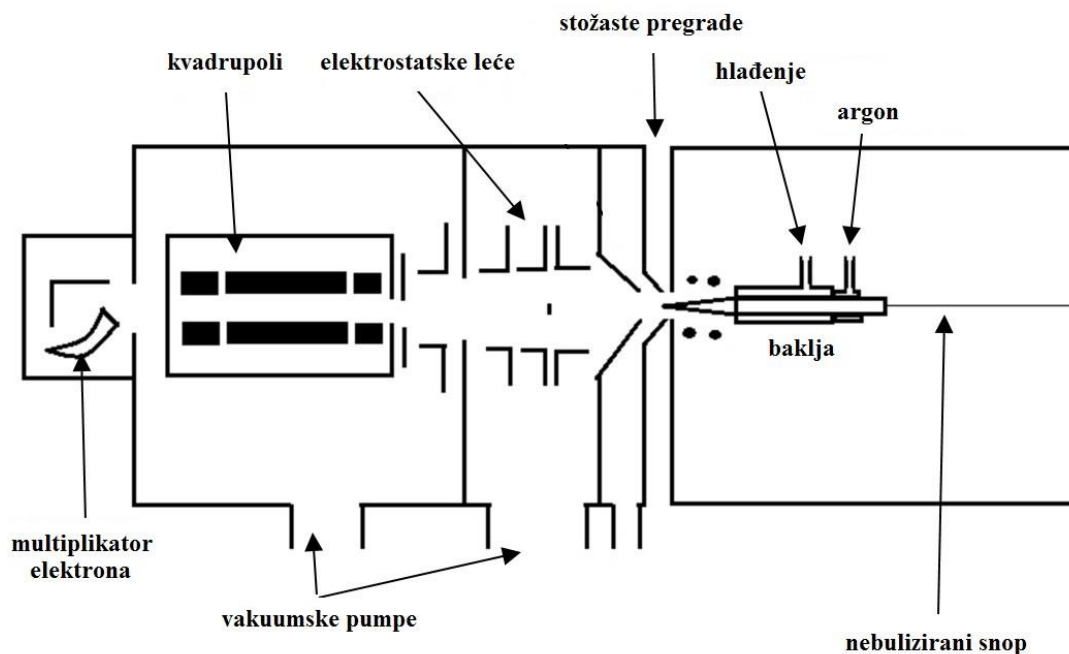
Eksponecijalni rep s lijeve strane i *shelf* (slika 1.9.) nastaju zbog nepotpunog prikupljanja naboja u detektoru. Neki parovi elektron-šupljina se, naime, rekombiniraju prije no što ih anoda uspije prikupiti. Ova rekombinacija se većinom događa u prednjem dijelu Si(Li) detektora koji je prema tome nazvan mrtvi sloj (eng. *dead layer*). Oblik ovih repova ovisi o konstrukciji detektora pa je svaki detektor potrebno pažljivo karakterizirati snimanjem jednoelementnih standarda.



Slika 1.9. Shematski prikaz PIXE spektra koji sadrži karakterističnu liniju, *escape signal*, eksponecijalni rep te dva *shelfa*, sve u logaritamskoj skali na ordinatnoj osi. Prema [152].

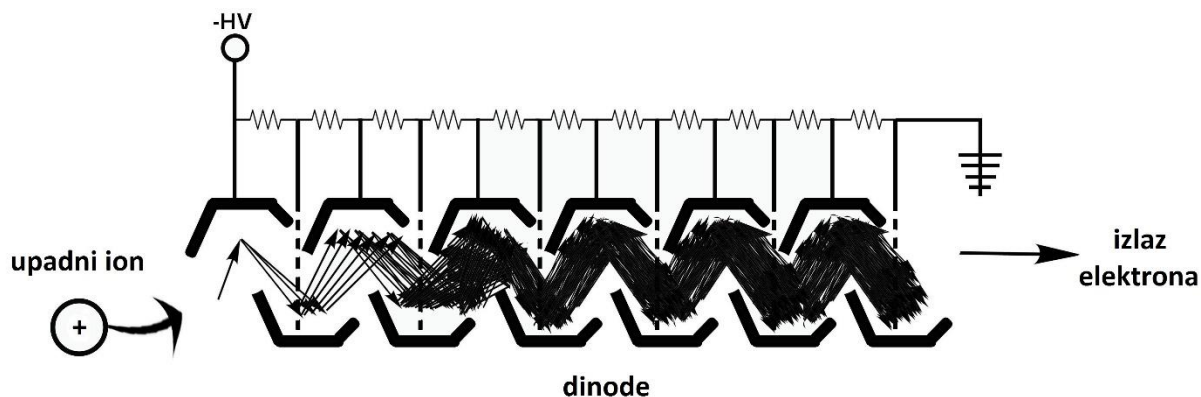
1.7.5. ICP-MS tehnika

Elementna analiza može se provesti i tehnikom masene spektrometrije visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS, eng. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) u kojoj se koristi tekući uzorak (čvrsti uzorci se razgrađuju u kiseline prije analize) koji se u raspršivaču pretvara u aerosol kojeg zatim ionizira plazma argona. Ioni zatim prolaze kroz stožaste pregrade u dio s visokim vakuumom (slika 1.10.). Snop iona se fokusira elektrostatskim lećama i dolazi do kvadrupolnog analizatora mase, koji zatim odvaja ione prema omjeru njihove mase i atomskog broja. Analizator mase sastoji se od četiri cilindrične metalne šipke pod promjenljivim električnim potencijalom. Time se stvara promjenljivo električno polje duž cijevi kojom prolaze ioni. Za pojedini ion s danim omjerom mase i atomskog broja, namješta se specifičan uzorak električnog potencijala kojeg stvaraju kvadrupoli, a uslijed kojeg ion prolazi sve do detektora. Dok je primijenjen taj uzorak električnog potencijala, ostale vrste iona skreću u stranu i ne dolaze do detektora. Budući da se električni potencijali mogu vrlo brzo mijenjati, sustav može gotovo istovremeno detektirati velik broj elemenata [153].



Slika 1.10. Shematski prikaz ICP-MS tehnike. Izvor: [154], prilagođeno.

Detektor iona je obično multiplikator elektrona (slika 1.11.) koji radi na principu sekundarne emisije elektrona. Sastoji se od više elektroda (dinoda) od kojih je prva na visokom negativnom potencijalu. Kada ion udari o prvu dinodu, iz nje se izbijaju elektroni koji dalje putuju do sljedeće dinode na nešto pozitivnijem potencijalu. Iz nje tada svaki elektron izbija još dodatnih elektrona i taj proces se nastavlja do posljednje dinode. Ovim se postupkom umnaža početni broj izbijenih elektrona, pa je krajnji signal mjerljiv čak i za samo jedan početni ion [153].



Slika 1.11. Shematski prikaz multiplikatora elektrona. Izvor: [155], prilagođeno.

1.8. Motivacija, ciljevi i hipoteze

U svijetu je napravljen određen broj istraživanja lebdećih čestica u radionicama za obradu metala, ali vrlo malo studija obuhvaća komponente bitne za procjenu utjecaja čestica na zdravlje radnika: procjenu izloženosti, razinu deponiranja metala u tkivima te usporedbu s kontrolnom skupinom. U Hrvatskoj, pak, ovakva istraživanja nisu nikad objavljena u znanstvenoj literaturi. Budući da su inozemna istraživanja ukazala na veliku izloženost radnika, postoji potreba za sličnim istraživanjima i u Hrvatskoj.

Cilj ovog istraživanja je karakterizirati lebdeće čestice u radionicama za obradu metala u Hrvatskoj i usporediti ih s razinama deponiranih metala u biološkim uzorcima, što do sad u nas nije učinjeno (općenito su dosadašnja domaća istraživanja lebdećih čestica u zatvorenom prostoru malobrojna). Stoga istraživanje provedeno u okviru ove doktorske disertacije predstavlja prvi korak u procjeni zdravstvenog rizika za promatrane radnike.

Hipoteze istraživanja su sljedeće:

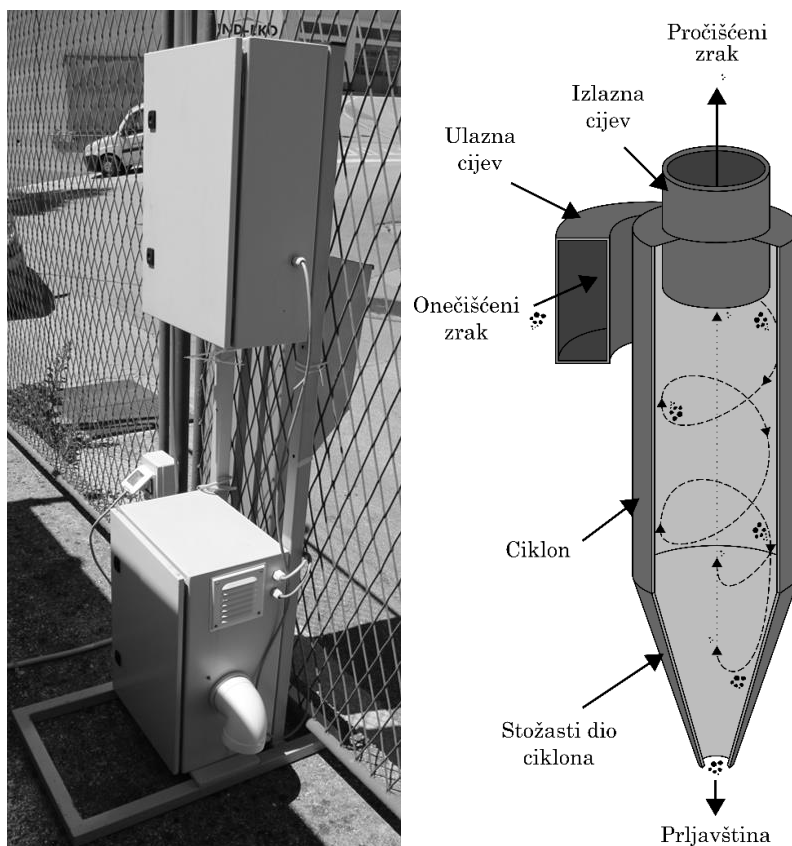
- koncentracije lebdećih čestica u radionicama za obradu metala su značajno veće nego u kontrolnim radnim prostorima
- koncentracije i elementni sastav lebdećih čestica u radionicama za obradu metala ovise o intenzitetu i vrsti radnih procesa
- koncentracije metala u biološkim tkivima radnika su veće nego u istovrsnim tkivima neizloženih osoba

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Prikupljanje uzoraka lebdećih čestica

2.1.1. Ciklonski uzorkivač čestica

Uzorci lebdećih čestica prikupljani su uzorkivačem s ciklonskim odvajanjem čestica, dizajniranim prema ANSTO ASP uzorkivaču razvijenom u australskom institutu *Australian Nuclear Science and Technology Organisation* [156] (slika 2.1.). Uzorkivač se sastoji od crpke, nosača za filtre, ciklonskog odvajanja čestica i ulaznih cijevi. Zrak se crpkom usisava kroz usisnu cijev čiji se otvor nalazi na visini od 1,7 m, što je prosječna visina udaha. Zrak prolazi kroz ciklon, čime se čestice odvajaju prema svom aerodinamičkom promjeru. Ako kroz ciklonski odvajatelj prolazi zrak protokom od oko 20 L/min, u njemu se istalože čestice aerodinamičkog promjera većeg od 2,5 μm , a ostale čestice struje prema filtru za uzorkovanje.

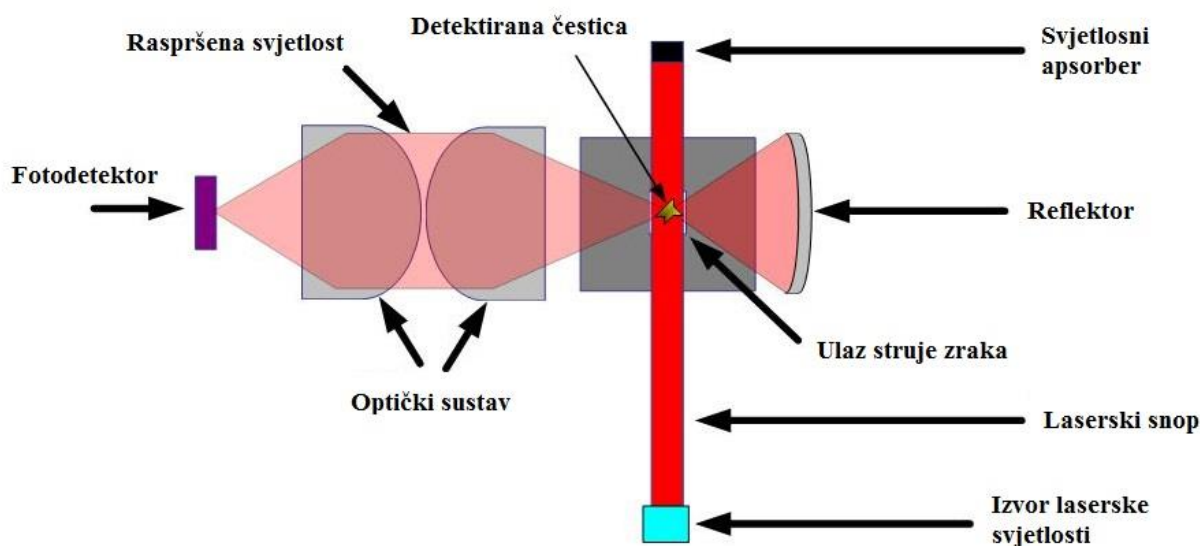


Slika 2.1. Ciklonski uzorkivač lebdećih čestica i shematski prikaz ciklonskog odvajanja čestica. Izvor: [157], prilagođeno.

Za prikupljanje čestica koristili su se politetrafluoretilenski (PTFE, poznatiji po tržišnom nazivu teflon) filtri (tvrtka PALL Corporation, polumjer 25 mm, širina pora 3 μm). PTFE je materijal vrlo visoke čistoće, što ga čini vrlo dobrim za elementnu analizu. Također je hidrofoban, što smanjuje utjecaj atmosferske vodene pare na mjerenje mase.

2.1.2. Optički uzorkivač čestica

Broj lebdećih čestica na finoj vremenskoj rezoluciji mjerio se optičkim detektorom lebdećih čestica. Optički brojači čestica rade na principu raspršenja laserske svjetlosti na česticama. Laserska svjetlost prolazi kroz komoru u kojoj se nalazi zrak sa suspendiranim česticama, uslijed čega se svjetlost raspršuje. Raspršena svjetlost se pomoću optičkog sustava usmjerava prema fotodetektoru koji stvara signal za procesor (slika 2.2.). Koncentracije i veličine čestica se dalje računaju iz intenziteta raspršene svjetlosti.



Slika 2.2. Shematski prikaz optičkog uzorkivača čestica, prema [158].

U ovom radu korištena su dva optička detektora: Trotec PC220 i PMS5003.

Trotec PC220 detektor mjeri brojčane koncentracije lebdećih čestica u 6 veličina: 0,3 – 0,5 μm , 0,5 – 1 μm , 1 – 2,5 μm , 2,5 – 5 μm , 5 – 10 μm i > 10 μm , na vremenskoj rezoluciji od 4 min. Kalibriran je pomoću monodisperznih čestica od lateksa, u skladu sa standardima američkog instituta *National Institute of Standards and Technology*. Taj je detektor korišten u prvoj radionici za obradu metala.

Uzorkivač PMS5003 mjeri brojčane koncentracije lebdećih čestica sljedećih raspona veličina: 0,3 – 0,5 μm , 0,5 – 1 μm , 1 – 2,5 μm , 2,5 – 5 μm , 5 – 10 μm , > 10 μm . Brojčane koncentracije mjeri u volumenu zraka od 0,1 L. Također mjeri i koncentracije PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, PM_{10} te CO_2 , temperaturu, tlak i relativnu vlažnost zraka, sve u vremenskoj rezoluciji od 5 s. Taj detektor korišten je u radionicama 2-6 te u kontrolnim prostorima.

Optički uzorkivač detektira čestice na temelju njihovih optičkih, a ne aerodinamičkih svojstava, pa se u kontekstu optičkog uzorkivača govori o optičkom promjeru. Za procjenu koncentracije $\text{PM}_{2,5}$ potrebno je provesti kalibraciju uređaja usporedbom s koncentracijama dobivenih ciklonskim uzorkivačem [159]. Oba korištena uzorkivača su tvornički kalibrirana, no svejedno su pokazala različita ponašanja u različitim uvjetima.

2.1.3. Prikupljanje uzoraka lebdećih čestica u radionicama za obradu metala

Uzorci lebdećih čestica prikupljeni su u šest radionica za obradu metala. U ovom radu radionice su poredane kronološki, prema redoslijedu uzorkovanja. Četiri od njih prvenstveno se bave obradom čelika (prva, četvrta, peta i šesta radionica), dok se u dvije sklupa aluminijska stolarija (druga i treća radionica). Tablica 2.1. sadrži približne dimenzije radionica te njihove ostale karakteristike, kao što su obrađivani materijali, postupci obrade, radno vrijeme i sl. Prve tri radionice su manjih dimenzija (smještene su unutar obiteljskih kuća), dok su posljednje tri radionice smještene unutar većih hala za proizvodnju velikih metalnih konstrukcija. U radionicama za obradu čelika većinom se obavlja zavarivanje i rezanje čelika plazmom, ali se povremeno obrađuju i drugi materijali kao što su bakar i mesing. U radionicama za aluminijsku stolariju obavlja se rezanje aluminijskih i plastičnih profila. Sve se radionice nalaze u bližoj okolini Rijeke i može se pretpostaviti da eventualno vanjsko onečišćenje na tim lokacijama nema značajan utjecaj na kvalitetu zraka unutar zatvorenih prostora.

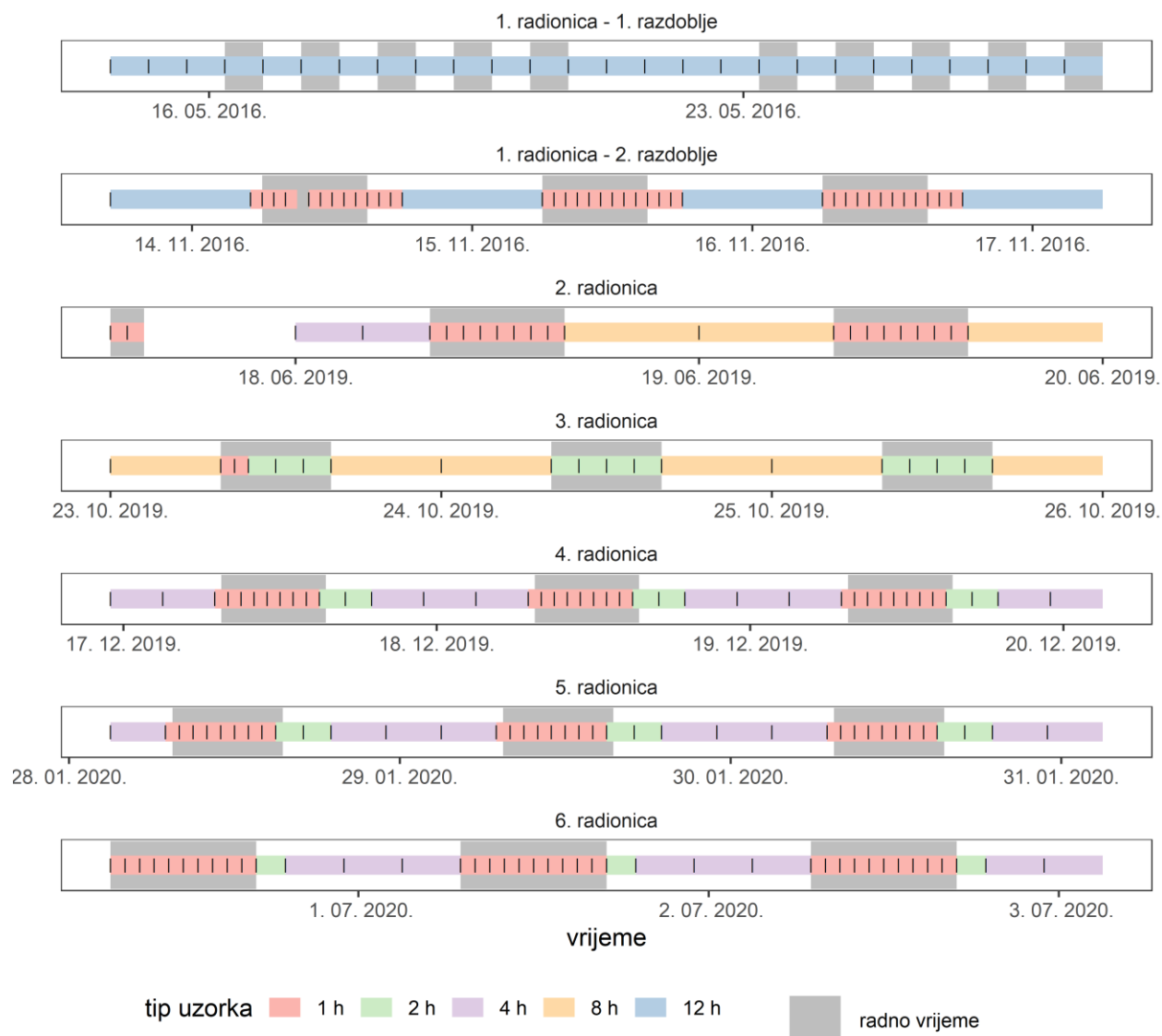
Prvo, probno mjerenje (prvo razdoblje uzorkovanja u prvoj radionici) napravljeno je tijekom vremenskog intervala u kojem je uzorkivač bio smješten u skladišnoj prostoriji. To probno mjerenje s 12-satnim uzorcima napravljeno je kako bi se vidjelo postoje li mjerljivi efekti obrade metala na koncentracije lebdećih čestica. Budući da su rezultati iz tog probnog mjerenja bili dosta zanimljivi, uzorkovanje se nastavilo u toj i u sljedećim radionicama kako bi se dobio pregled stanja kvalitete zraka u tipičnim radnim prostorima u riječkoj okolini.

Tablica 2.1. Karakteristike radionica za obradu metala u kojima su provedena mjerenja.

radionica	prva, 1. razdoblje	prva, 2. razdoblje	druga	treća	četvrta	peta	šesta
visina radionice/m	3	3	3	3	9	9	10
površina radionice/m ²	50	150	150	225	1200	400	450
materijali	–	čelik	aluminij, PVC	aluminij, PVC	čelik, nehrđajući čelik, bakar, mesing	čelik, nehrđajući čelik, bakar, mesing	čelik, nehrđajući čelik, bakar, aluminij
postupci obrade	–	zavarivanje, rezanje plazmom	rezanje	rezanje	zavarivanje, brušenje, poliranje	rezanje plazmom	zavarivanje, brušenje
radno vrijeme	6:00-14:00	6:00-14:00	8:00-16:00	8:00-16:00	7:30-15:30	7:30-15:30	7:00-17:00
OPC	–	Trotec PC220	PMS5003	PMS5003	PMS5003	PMS5003	PMS5003
uzorkovanje ciklonskim uzorkivačem	14.–27. 5. 2016.	13.–17. 11. 2016.	17.–19. 6. 2019.	23.–25. 10. 2019.	16.–20. 12. 2019.	28.–31. 1. 2020.	30. 6.–3. 7. 2020.
uzorkovanje OPC-om	–	13.–17. 11. 2016.	29. 5.–13. 6. 2019.	21.–31. 10. 2019.	12.–23. 12. 2019.	24. 1.–6. 2. 2020.	29. 6.–13. 7. 2020.
napomena	skladišna prostorija	–	–	–	–	dijelom spojena s radionicom u kojoj se zavaruje	–

Nakon probnog uzorkovanja u skladišnoj prostoriji, glavno uzorkovanje ciklonskim uzorkivačem u svakoj je radionici trajalo po tri radna dana (osim kad je bilo prekinuto zbog tehničkih problema), u neposrednoj blizini procesa obrade. Tijekom radnog vremena vremenska rezolucija uzorkovanja bila je 1 ili 2 h, kako bi se dobila što detaljnija povezanost koncentracija i radnih aktivnosti. Međutim, izvan radnog vremena satni bi uzorci imali premalo depozita pa analiza ne bi bila pouzdana, zbog čega je vremenska rezolucija bila od 2 do 12 h, ovisno o radionici. Shematski prikaz uzorkovanja u radionicama prikazan je na slici 2.3. na kojoj je prikazano i radno vrijeme svake radionice. Zbog tehničkih problema, tijekom drugog razdoblja uzorkovanja u prvoj radionici nedostaje satni uzorak između 9:00 i 10:00, dok su u drugoj radionici tijekom prvog dana uzorkovanja prikupljena samo dva uzorka. U trećoj radionici je u prvom radnom danu započeto satno uzorkovanje ali, budući da je na tim uzorcima primijećen vrlo mali depozit, vremenska

rezolucija je promijenjena na 2 h. Ukupno je u radionicama prikupljeno 228 uzoraka, od čega 134 satnih, 26 dvosatnih, 29 četverosatnih, 9 osmerosatnih te 30 dvanaestosatnih uzoraka.



Slika 2.3. Prikaz uzorkovanja ciklonskim uzorkivačem u radionicama za obradu metala.

U radu nisu navedeni nazivi ni točne lokacije radionica, budući da je njihovo sudjelovanje u ovom istraživanju anonimno.

2.1.3.1. Prva radionica za obradu metala

U prvoj radionici za obradu metala obrađuje se čelik, a glavni postupci obrade su zavarivanje i rezanje plazmom. Radionica ima dvije etaže: u prizemlju je glavna prostorija u kojoj se zavaruje, a na prvom katu su uredi i prostorija za rezanje plazmom. Tijekom uzorkovanja prostorije se nisu grijale ni ventilirale.

Uzorkovanje je provedeno u dva razdoblja. U prvom razdoblju uzimani su 12-satni uzorci $PM_{2,5}$ tijekom dva tjedna, od subote, 14. do četvrtka, 27. svibnja 2016. Dnevni uzorci uzimani su od 5:00 do 17:00, a noćni od 17:00 do 5:00. Radno vrijeme radionice bilo je od 6:00 do 14:00, no nerijetko se radilo i prekovremeno. Ciklonski uzorkivač je bio postavljen u skladišnoj prostoriji u kojoj se ne obrađuje metal. U ovom razdoblju nije provedeno uzorkovanje optičkim uzorkivačem.

Kako bi se postigla veća vremenska razlučivost, u istoj je radionici provedeno i drugo uzorkovanje, od nedjelje, 13. do četvrtka, 17. studenoga 2016. u glavnoj prostoriji u kojoj se vršilo zavarivanje. Ciklonskim uzorkivačem su od 6:00 do 18:00 uzimani satni uzorci, a od 18:00 do 6:00 po jedan dvanaestosatni uzorak (slika 2.3.). Istovremeno je optički uzorkivač Trotec PC220 mjerio brojčane koncentracije čestica. Zbog tehničkih razloga, optički uzorkivač nije bio uključen tijekom cijelog vremena uzorkovanja. Uzorkivači su od najbližeg zavarivača bili udaljeni oko 5 m.

U ovoj radionici je ciklonskim uzorkivačem prikupljeno 66 uzoraka, od čega 26 tijekom prvog, a 40 tijekom drugog razdoblja.

2.1.3.2. Druga radionica za obradu metala

Druga radionica se bavi rezanjem i sklapanjem aluminijske i PVC stolarije. Radionica ima jednu prostoriju koja je većinom zatvorena (povremeno se otvaraju jedna vrata) i klimatizirana. Radno vrijeme radionice je od 8:00 do 16:00.

Glavno uzorkovanje je provedeno tijekom tri radna dana, od 17. do 19. lipnja 2019., tijekom kojih su uzimani uzorci ciklonskim uzorkivačem. Tijekom radnog vremena, od 8:00 do 16:00 prikupljeni su satni uzorci, a od 16:00 do 8:00 četverosatni uzorci, ukupno njih 23 (slika 2.3.). Prije toga, od 29. svibnja do 13. lipnja 2019. optički uzorkivač PMS5003 je mjerio brojčane koncentracije. Uzorkivači su bili postavljeni u neposrednu blizinu stroja za rezanje aluminija.

Zbog pogrešaka u mjerenju, tijekom prvog dana, 17. lipnja, prikupljeni su samo uzorci za razdoblja 13:00-14:00 te 14:00-15:00.

2.1.3.3. Treća radionica za obradu metala

Treća radionica također se bavi proizvodnjom aluminijske stolarije. Ima jednu glavnu prostoriju u kojoj se vrši sva obrada materijala. Prostorija je klimatizirana i povremeno otvorena. Radno vrijeme traje od 8:00 do 16:00. Uzorkovanje ciklonskim uzorkivačem provedeno je od 23. do 25. listopada 2019., a optički uzorkivač PMS5003 je prikupljao podatke od 21. do 31. listopada 2019.

Tijekom radnog vremena su prikupljeni dvosatni uzorci, osim početkom prvog dana uzorkovanja, dok su izvan radnog vremena prikupljeni osmosatni uzorci (slika 2.3.). Ukupno je ciklonskim uzorkivačem prikupljeno 19 uzoraka.

2.1.3.4. Četvrta radionica za obradu metala

U četvrtoj se radionici provodi zavarivanje i rezanje čelika. Redovno radno vrijeme traje je od 7:30 do 15:30, no poslovi se često produljuju i do 19:00. Ciklonski uzorkivač je prikupljao uzorke od 16. prosinca u 23:00 do 20. prosinca 2019. u 3:00. Od 7:00 do 15:00 uzimani su satni uzorci, od 15:00 do 19:00 dvosatni, a od 19:00 do 7:00 četverosatni uzorci (slika 2.3.). Ukupno je ciklonskim uzorkivačem prikupljeno 40 uzoraka. Optički uzorkivač PMS5003 je prikupljao podatke od 12. do 23. prosinca 2019. U neposrednoj blizini uzorkivača provodilo se zavarivanje, rezanje i brušenje na nekoliko lokacija. Vrata radionice su bila većinom otvorena tijekom uzorkovanja.

2.1.3.5. Peta radionica za obradu metala

U ovoj se radionici provodi rezanje čelika plazmom pod vodom i bez vode, ali je spojena i s radionicom u kojoj se provodi zavarivanje. Ova je radionica dio istog postrojenja kao i četvrta radionica pa se u obje radionice obrađuju isti materijali. Vrata radionice su većinom bila otvorena tijekom uzorkovanja. Redovno radno vrijeme radionice je od 7:30 do 15:30, no često se produljuje do 19:00. Uzorkivači su bili u neposrednoj blizini pogona za rezanje plazmom pod vodom. Ciklonski uzorkivač je prikupljao uzorke od 28. do 31. siječnja 2020. Od 7:00 do 15:00 prikupljeni su satni uzorci, od 15:00 do 19:00 dvosatni, a od 19:00 do 7:00 četverosatni uzorci, čime je prikupljeno ukupno 39 uzoraka (slika 2.3.). Optički uzorkivač je prikupljao podatke od 24. siječnja do 6. veljače 2020.

2.1.3.6. Šesta radionica za obradu metala

U ovoj se radionici vrši obrada čelika, bakra i mesinga zavarivanjem i brušenjem. Redovno radno vrijeme radionice je od 7:00 do 17:00, a uobičajena stanka za užinu je od 10:30 do 11:00. U skladu s tim, ciklonski je uzorkivač prikupljao satne uzorke od 7:00 do 17:00, po jedan dvosatni uzorak od 17:00 do 19:00 te četverosatne uzorke od 19:00 do 7:00 (slika 2.3.). Ukupno je prikupljen 41 uzorak, od 30. lipnja do 3. srpnja 2020. Optički uzorkivač je prikupljao podatke od 29. lipnja do 13. srpnja 2020. Vrata radionice su većinom bila otvorena tijekom uzorkovanja.

2.1.4. Prikupljanje uzoraka lebdećih čestica u kontrolnim prostorima

Kako bi se bolje ocijenila kvaliteta zraka u radionicama za obradu metala, lebdeće čestice su uzorkovane i u kontrolnim prostorima. Kao kontrolni prostori poslužili su radni prostori Sveučilišta u Rijeci u kojima se pretpostavlja da nema značajnih izvora lebdećih čestica. Karakteristike kontrolnih prostora prikazane su u tablici 2.2.

Kao prvi kontrolni prostor poslužio je jedan laboratorij u zgradi sveučilišnih odjela Sveučilišta u Rijeci. Ciklonskim uzorkivačem prikupljena su tri osmosatna uzorka u razdobljima 11:00-19:00, 19:00-3:00 i 3:00-11:00. Optički uzorkivač PMS5003 je uzorkovao od 29. srpnja do 1. kolovoza 2019.

2. kolovoza 2019. uzorkovalo se u jednom uredu u zgradi sveučilišnih odjela koji je poslužio kao drugi kontrolni prostor. Ciklonskim uzorkivačem su prikupljeni osmosatni uzorci za razdoblja 0:00-8:00, 8:00-16:00 i 16:00-24:00. Optički uzorkivač PMS5003 uzorkovao je od 22. srpnja do 16. kolovoza 2019. U uredu je boravila jedna osoba od 8:00 do 16:00, s povremenim izlascima, radnim danima do 2. kolovoza.

Tablica 2.2. Karakteristike kontrolnih prostora u kojima su provedena mjerenja.

	prvi kontrolni prostor	drugi kontrolni prostor
visina prostora/m	4,5	4,5
površina prostora/m²	25	14
vrsta prostora	laboratorij	ured
radno vrijeme	11:00-19:00	8:00-16:00
OPC	PMS5003	PMS5003
uzorkovanje ciklonskim uzorkivačem	29. – 30. 7. 2019.	2. 8. 2019.
uzorkovanje OPC-om	29. 7. – 1. 8. 2019.	22. 7. – 16. 8. 2019.

2.2. Gravimetrijsko određivanje mase lebdećih čestica

Kako bi se odredila ukupna masa lebdećih čestica deponiranih na filtrima, svaki filter je izvagan prije i poslije uzorkovanja. Za mjerenje mase korištena je vaga Mettler Toledo XA105 Dual range balance u Laboratoriju za makromolekularna istraživanja pri Centru za mikro- i nanoznanosti i tehnologije Sveučilišta u Rijeci. Najmanje očitavanje vage je 10 µg. Prije vaganja svaki je filter kondicioniran najmanje 24 h u eksikatoru pri temperaturi od 22°C i relativnoj vlažnosti zraka od 20 %. Ovo kondicioniranje je nužno kako bi se izbjegao utjecaj atmosferske vlage na ukupnu masu. Zbog hidrofobnih svojstava teflona, procjenjuje se da vlažnost zraka nema znatan utjecaj na masu čistog filtra, ali može imati utjecaj na depozit, ovisno o njegovom sastavu.

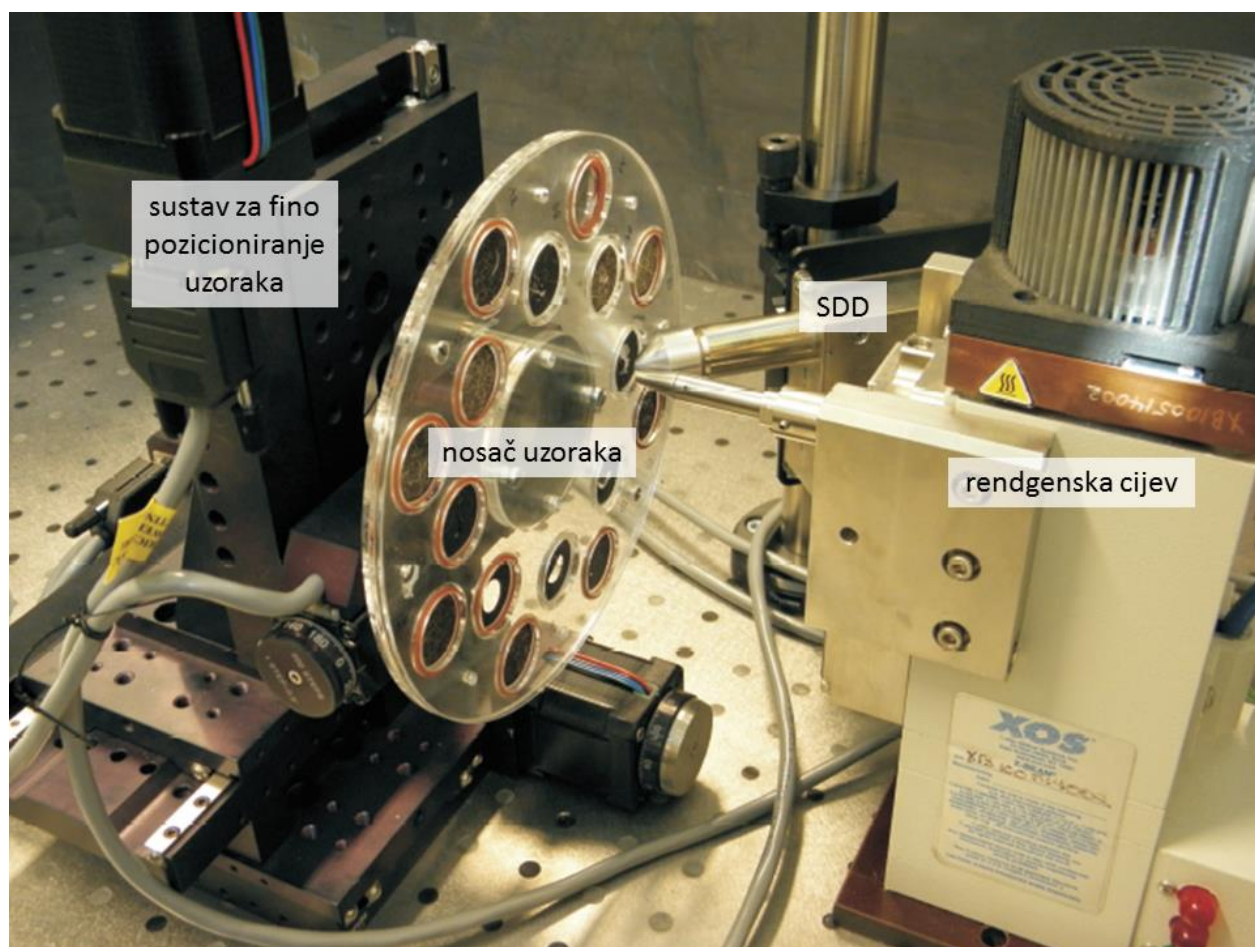
Koncentracija lebdećih čestica određena je iz mase depozita i volumena zraka koji je prošao kroz filter. Volumen je određen iz protoka koji je mjeren digitalnim mjeračem protoka ugrađenim u ciklonski uzorkivač. Digitalni mjerač protoka kalibriran je pomoću analognog mjerača.

Pogreške izračunatih masa procijenjene su iz višestrukih mjerenja mase, iz otprije poznatih sistematskih pogrešaka mjerenja te iz pogrešaka mjerenja volumena.

2.3. Elementna analiza uzoraka lebdećih čestica

2.3.1. Eksperimentalni postav za XRF tehniku

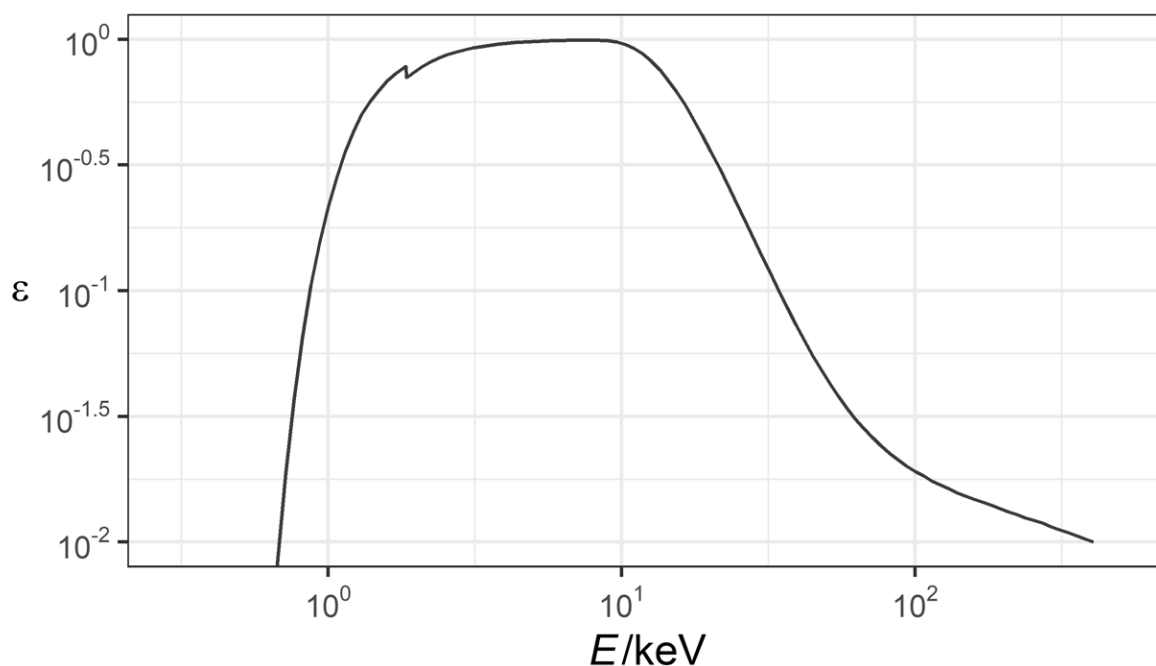
Za potrebe ovog rada korišten je XRF sustav Laboratorija za elementnu mikroanalizu na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci (slika 2.4.). Kao izvor pobude korištena je rendgenska cijev s anodom od rodija, snage do 50 W, tipično pri struji od 1 mA i naponu od 50 kV. Kolimator cijevi s kružnim otvorom promjera 2 mm usmjeren je okomito na uzorak. Na kolimator je postavljen tanki sloj aluminijske folije kako bi apsorbirao L linije rodija koje čine nepoželjne artefakte u spektru. Cijev je hlađena strujom zraka.



Slika 2.4. Eksperimentalni postav za XRF tehniku u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci.

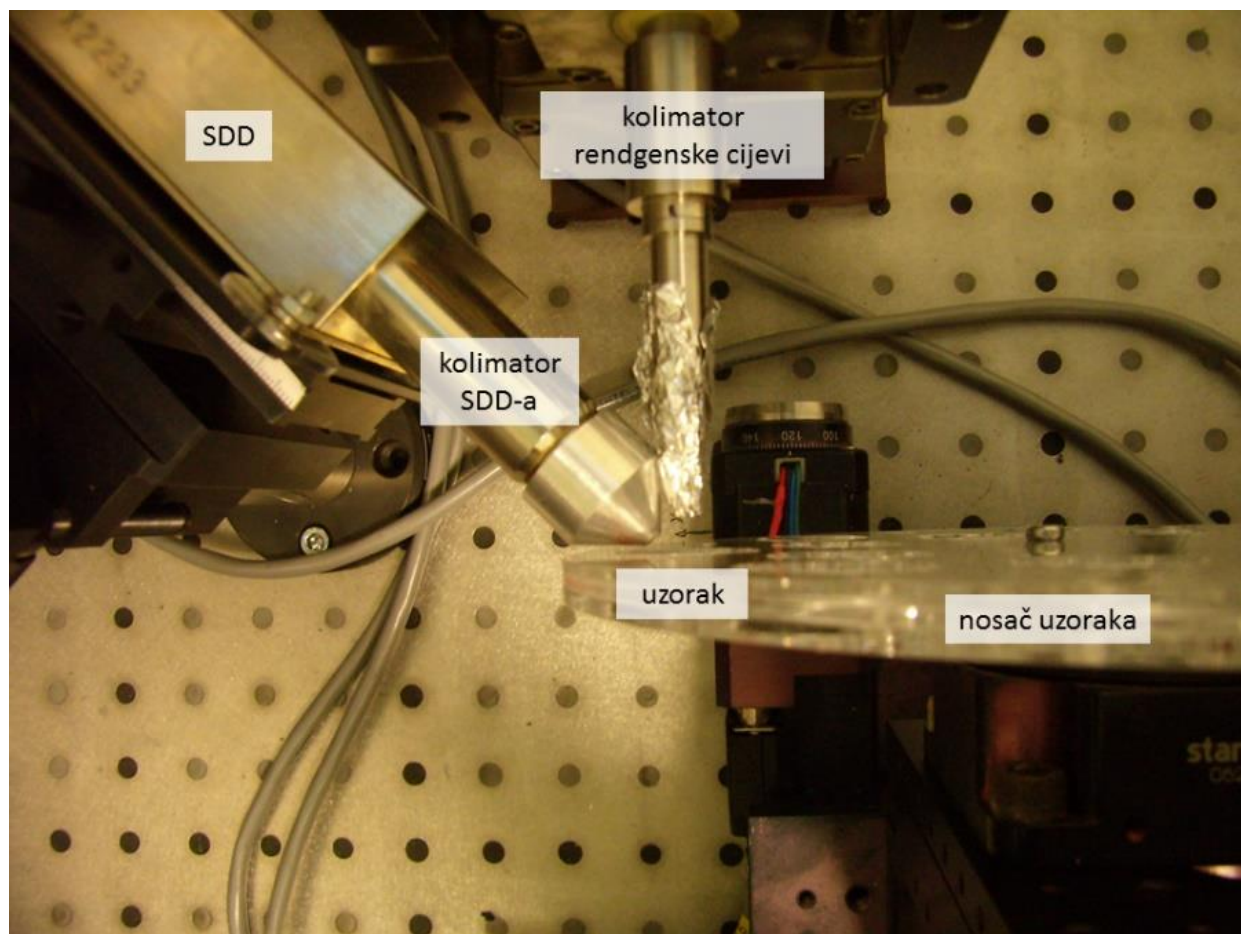
Za detekciju rendgenskog zračenja korišten je SDD detektor X-123SDD proizvođača Amptek [160]. Površina detektora je 25 mm^2 , debljina $500 \text{ }\mu\text{m}$, debljina Be prozora $12,5 \text{ }\mu\text{m}$, a rezolucija 125 eV FWHM pri $5,9 \text{ keV}$ ($K\alpha$ linija Mn), što nije dovoljno za razlučivanje pojedinih $K\alpha$ podlinija. Detektor je postavljen pod kutom od 45° u odnosu na upadno zračenje (slika 2.6.). Sustav se nalazi u zraku, što smanjuje osjetljivost za elemente malih rednih brojeva.

Efikasnost SDD detektora korištenog u ovom radu za XRF tehniku prikazana je na slici 2.5. [160].



Slika 2.5. Efikasnost SDD detektora čiji je berilijev prozor debljine $0,5 \text{ mm}$. [160].

Na svakom uzorku skenirana je površina od 7×7 piksela, što je približno $8 \times 8 \text{ mm}^2$, kako bi se izbjegao utjecaj eventualnih nehomogenosti uzoraka na rezultat. Za analizu je korišten ukupan zbroj snimljenih spektara pojedinih piksela za dani uzorak.



Slika 2.6. Položaji izvora pobude i detektora u eksperimentalnom postavu za XRF tehniku u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci.

Za potrebe kvantitativne analize potrebno je odrediti osjetljivost sustava koja ovisi o efikasnosti detektora, udarnim presjecima i fluorescentnim doprinosima te geometrijskim faktorima za pojedine elemente/energije. Osjetljivost je određena eksperimentalno, koristeći tanke jedno- i višeelementne standarde proizvođača *Micromatter Technologies Inc.*, na *mylar* i *nukleopor* folijama. Neki standardi su jednoslojni, a neki imaju više slojeva naparenih jednog na drugog u jednakim površinskim koncentracijama. Popis standarda korištenih za kalibraciju naveden je u tablici 2.3.

Tablica 2.3. Tanki standardi korišteni u kalibraciji XRF sustava u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu.

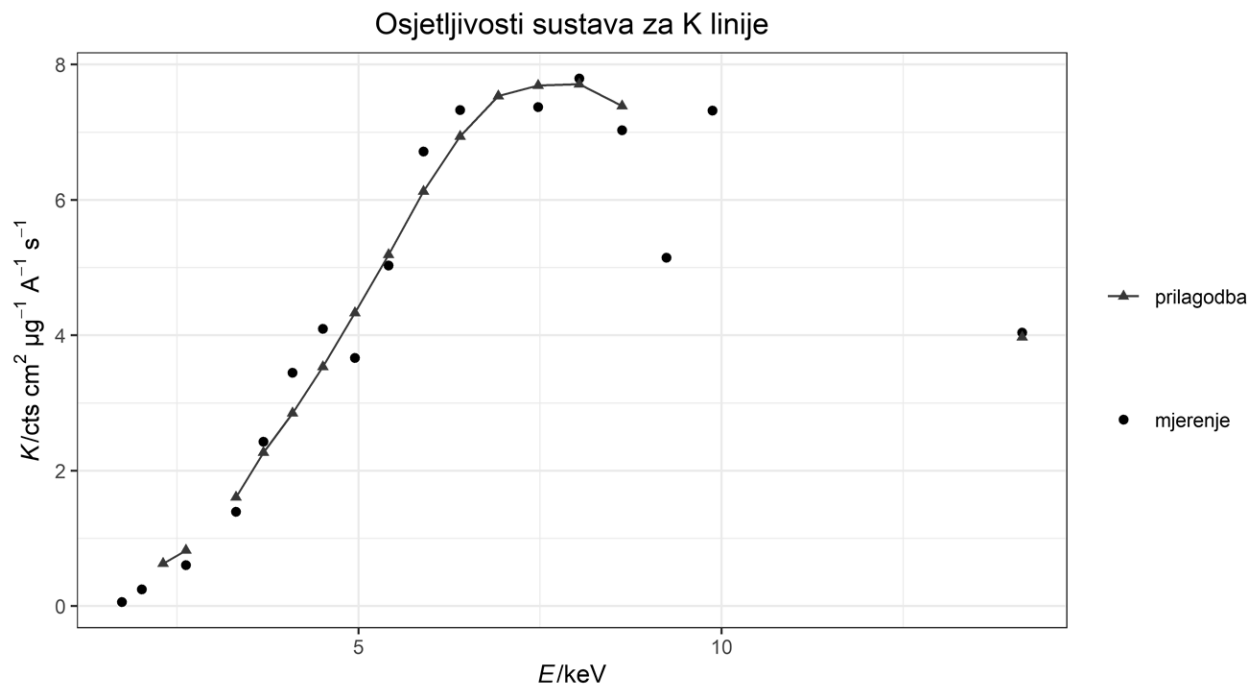
r. br.	El.	c/ $\mu\text{g cm}^{-2}$
33252	Ti	15
	Mn	15
	Cu	15
	Ge	15
33253	Pd	15
	Ag	15
	Sb	15
33254	ScF ₃	15
	KCl	15
	NaCl	15
33255	Pt	15
	Au	15
	Bi	15
33899	SiO	40,6
33900	GaP	31,6
33901	CaF ₂	30,9
33902	V	28,7
33903	Cr	34,3
33905	Ni	34,7
339047	Fe	33,5
33906	ZnTe	33
33907	SrF ₂	36,8
33908	MoO ₃	30,4

Svaki od navedenih standarda snimljen je XRF tehnikom te je određena površina karakterističnih linija elemenata u spektru. Osjetljivost je za i -ti element određena prema izrazu:

$$K_i = \frac{N_i}{I t c_i} \quad (2.1.)$$

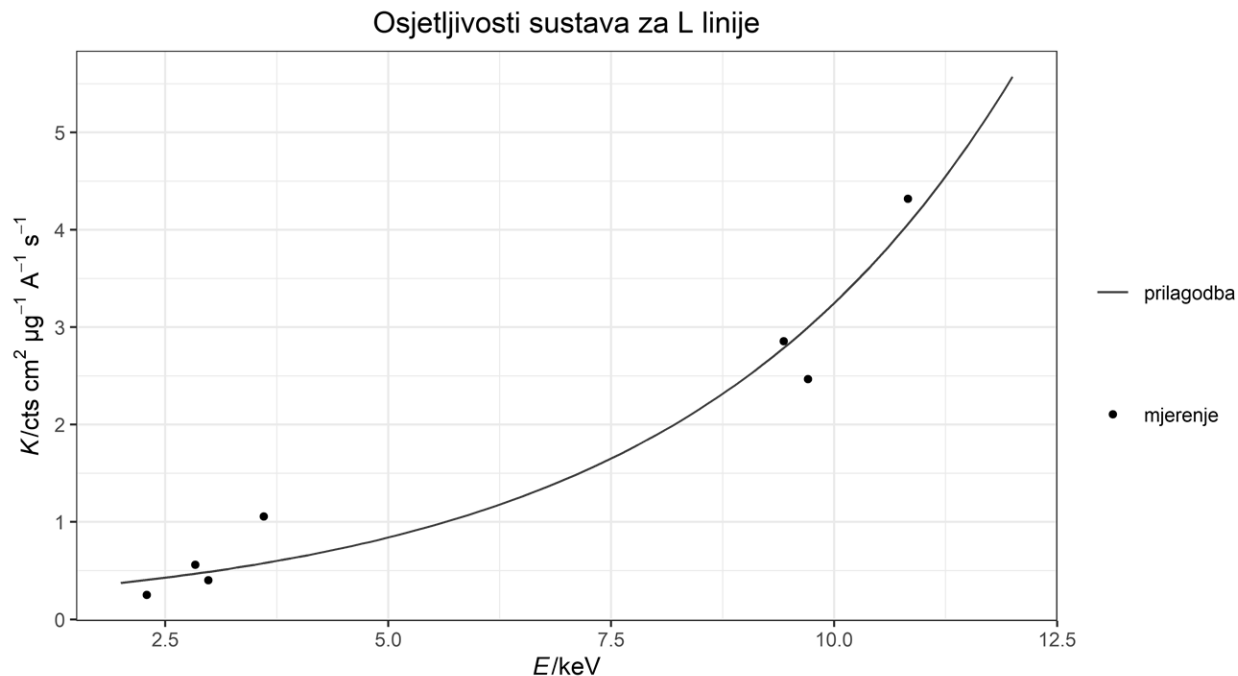
gdje je K_i osjetljivost za i -ti element, N_i je intenzitet spektralne linije, I je struja na rendgenskoj cijevi prilikom mjerenja, t je vrijeme mjerenja, a c_i je koncentracija elementa u standardu. Dobivene osjetljivosti izražavaju se u jedinici $\text{cts cm}^2 \mu\text{g}^{-1} \text{A}^{-1} \text{s}^{-1}$ (cts, eng. *counts*, je broj opaženih događaja u određenom kanalu ili spektralnoj liniji). Osjetljivosti su određene posebno za K i posebno za L linije. Osjetljivosti za K linije eksperimentalno su određene za elemente Si, P, Cl, K,

Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge i Sr. Na eksperimentalne vrijednosti prilagođena je krivulja, čime su dobivene osjetljivosti za sve potrebne elemente. Eksperimentalni rezultati i prihvaćene vrijednosti osjetljivosti prikazani su na slici 2.7.



Slika 2.7. Izmjerene i prilagođene vrijednosti osjetljivosti sustava za K α linije u ovisnosti o rednom broju elementa.

Osjetljivosti za L linije izmjerene su za elemente Pd, Ag, Sb, Pt, Au, Bi, Mo te su korištene za prilagodbu eksponencijalnom krivuljom kojom je dobivena osjetljivost za Pb i Bi (slika 2.8.).



Slika 2.8. Izmjerene i prilagođene vrijednosti osjetljivosti za L linije u ovisnosti o rednom broju elementa.

Rendgenski spektri standarda i uzoraka lebdećih čestica analizirani su programom QXAS [161]. Ovaj program prilagođava karakteristične linije Voigtovom funkcijom, a za prilagodbu pozadine ima opcije s više matematičkih funkcija te numerički filter. Program za svaku karakterističnu liniju prijavljuje površinu karakteristične linije i pripadnu standardnu devijaciju te visinu pozadine kod svake linije.

Određeni broj testnih spektara prilagođen je programima QXAS, GUPIX i bAxil te su razlike u rezultatima korištene za procjenu sistematske pogreške prilagodbe.

Koncentracija i -tog elementa određena je prema izrazu:

$$c_i = \frac{N_i}{I t K_i} \quad (2.2.)$$

gdje je N_i površina karakteristične spektralne linije, I je struja pri mjerenju, t je vrijeme mjerenja, dok je K_i osjetljivost dobivena kalibracijom.

Opisanim postavom XRF tehnike moguće je odrediti koncentracije svih elemenata čije se linije pojavljuju u rasponu energije od 2 do 20 keV, no tipično se određuju koncentracije sljedećih elemenata: S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb.

Zbog tipično malih koncentracija ili preklapanja s vrlo intenzivnim linijama drugih elemenata, često se ne mogu pouzdano detektirati Cl, Sc, Co i Pb.

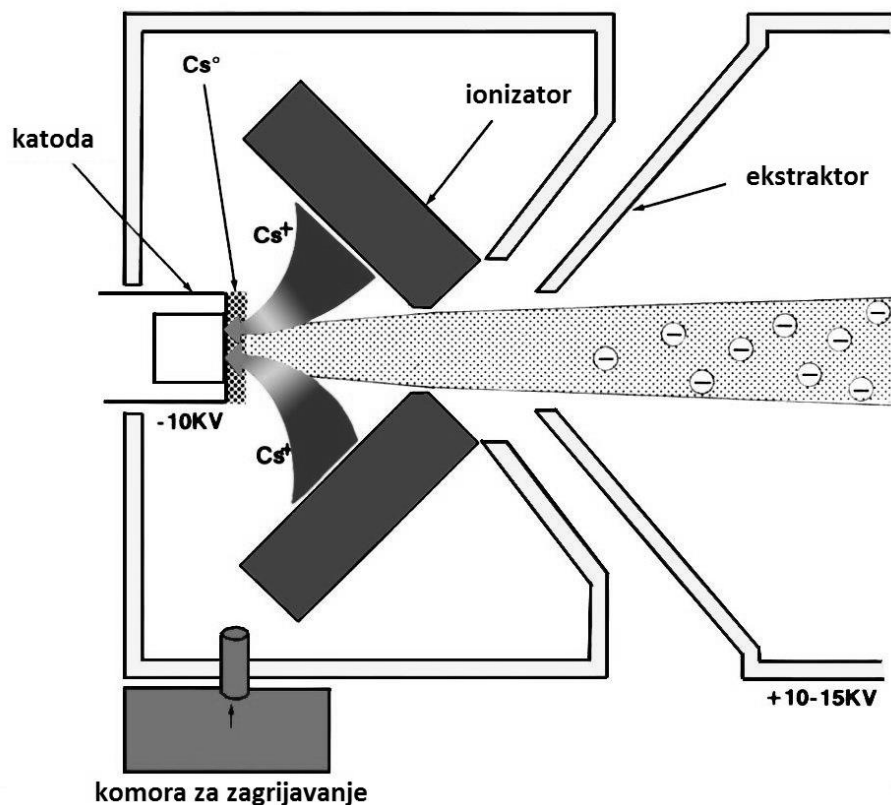
Pogreške mjerenja elementnih koncentracija procijenjene su iz pogreške prilagodbe, sistematske pogreške prilagodbe, pogreške mjerenja volumena te pogreške osjetljivosti sustava.

Granica detekcije (*MDL*, eng. *minimum detection limit*), izražena u broju događaja, određuje se kao 3 standardne devijacije visine pozadine (*BKG*, eng. *background*) na mjestu karakteristične linije, $MDL = 3\sqrt{BKG}$ [162]. Ova veličina preračunava se u koncentraciju na jednak način kao i intenzitet spektralne linije.

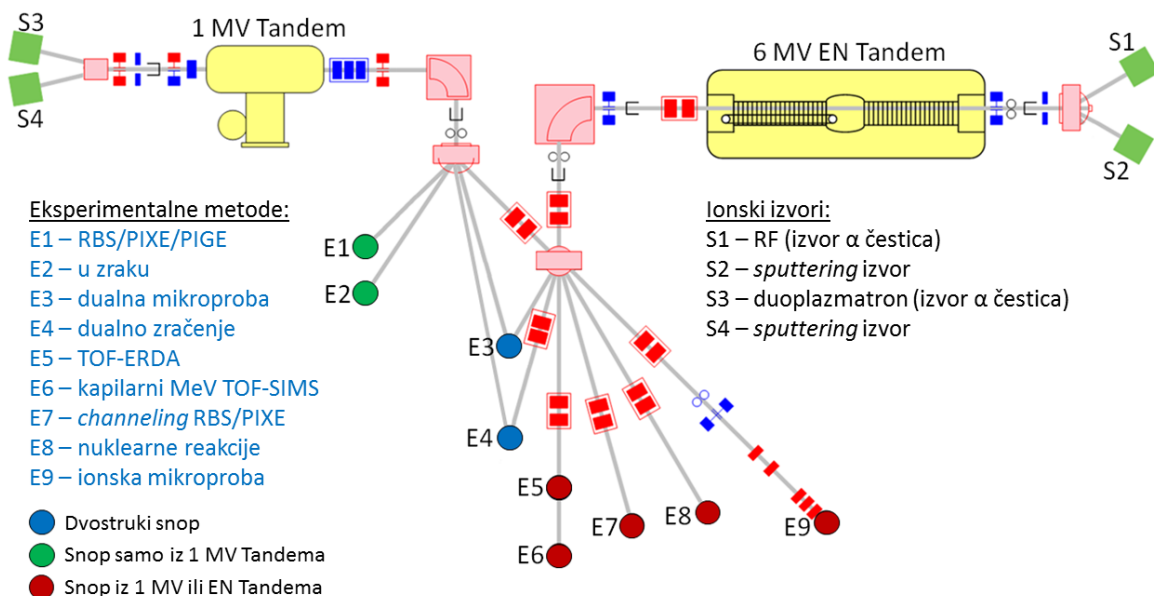
Budući da MDL ovisi o visini pozadine u spektru, on ovisi i o količini depozita na filtru pa su za svaki uozrak izračunate različite vrijednosti MDL-a za pojedine elemente. Kod uzoraka s najvećom masom depozita (npr. uzorci unutar radnog vremena u radioonima za obradu čelika) MDL je bio u rasponu od 0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ za Fe do 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ za S, dok je kod uzoraka s manjim depozitom (npr. uzorci izvan radnog vremena u radionicama za obradu aluminija) MDL bio u rasponu od 0,002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ za Fe do 0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ za S.

2.3.2. Eksperimentalni postav za PIXE tehniku

PIXE analiza je provedena u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova pri Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu [163]. Tandetron akceleratorom terminalnog napona od 1 MV dobiven je snop protona energije 1,8 MeV promjera 5 mm, usmjeren okomito na uzorak (slike 2.10. i 2.11.). Ionski izvor SNICS (NEC) s jednom katodom [164], [165] korišten je za dobivanje negativnih iona (slika 2.9.). U izvoru, cezij se zagrijava u komori za zagrijavanje (*oven*) iz koje dolazi do ionizatora gdje se stvaraju pozitivni ioni Cs^+ koji se usmjeravaju do katode. Iz katode se zatim izbijaju negativni ioni, u ovom slučaju ioni vodika, koji stvaraju izlazni snop te ulaze u spremnik opisan u Poglavlju 1.7.4., gdje se stvara snop ubrzanih protona.



Slika 2.9. Shematski prikaz izvora SNICS II u PIXE postavu Laboratorija za interakcije ionskih snopova,[165], prilagođeno.

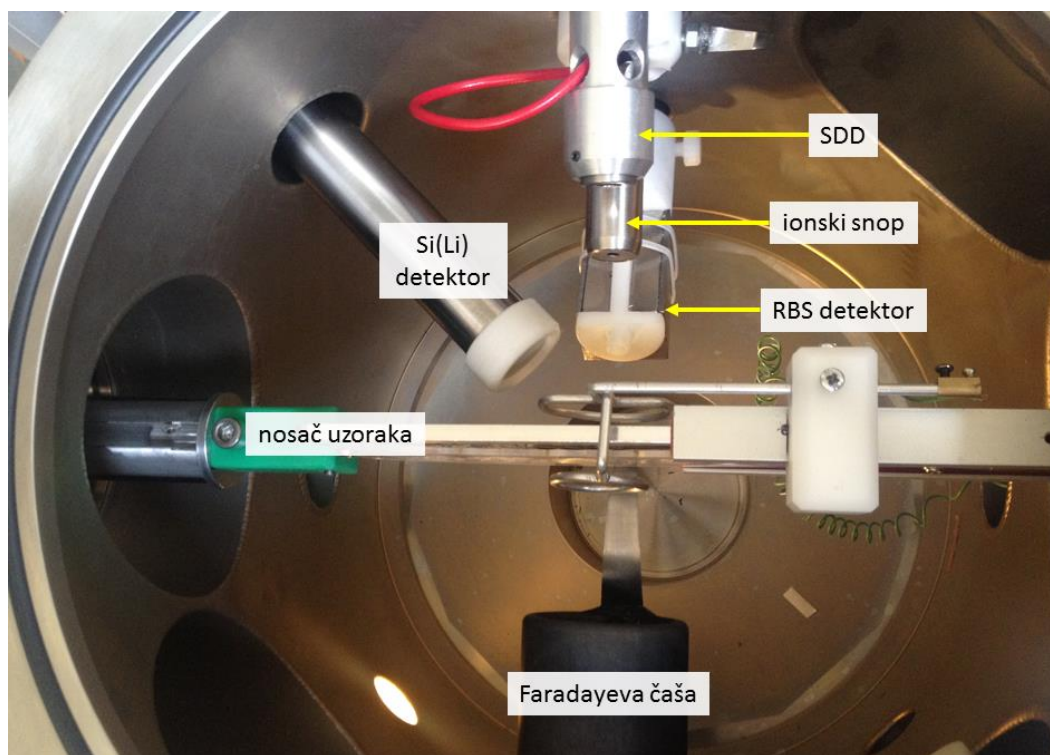


Slika 2.10. Shema eksperimentalnih linija u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu [166] (prilagođeno). Za potrebe ovog rada korišteni su izvor S4, Tandem akcelerator i komora E1.

Uzorci i detektori se nalaze u vakuumskoj komori u kojoj je nosač za 12 uzoraka. Za detekciju elemenata manjeg rednog broja (od Na do Cl) korišten je Si(Li) detektor SSL80165 proizvođača Canberra, postavljen pod kutom od 45° u odnosu na upadni snop, dok je za elemente većeg rednog broja (od K do Pb) korišten SDD detektor Vitus H20 proizvođača KETEK GmbH [167], pod kutom od 30° u odnosu na upadni snop (slika 2.11.). Tipično je za svaki uzorak prikupljen naboj od $3 \mu\text{C}$ pri struji od oko 6 nA . Dobiveni spektri analizirani su programom GUPIXWIN [168]. Ovaj program koristi Gaussovu funkciju za prilagodbu karakterističnih linija te digitalni filter za prilagodbu pozadine. Osjetljivosti sustava za pojedine elemente su otprije određene pažljivom karakterizacijom dvaju detektora.

Granica detekcije (MDL) se, kao i kod XRF tehnike (Poglavlje 1.7.3.), određuje kao 3 standardne devijacije visine pozadine na mjestu karakteristične spektralne linije [169].

Kod uzoraka s najvećom masom depozita (npr. uzorci unutar radnog vremena u radionicama za obradu čelika) MDL je bio u rasponu od $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za Si do $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za Na, dok je kod uzoraka s manjom masom depozita (npr. uzorci izvan radnog vremena u radionicama za obradu aluminija) MDL bio u rasponu od $0,003 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za Si do $0,005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za Na.



Slika 2.11. Eksperimentalni postav za PIXE tehniku na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu.

Nakon određivanja površine karakteristične linije elementa, koncentracija c tog elementa u uzorku računa se prema izrazu:

$$c = \frac{Y(Z, M)}{Y_t(Z, M) H Q \varepsilon T} \quad (2.3.)$$

gdje je $Y(Z, M)$ intenzitet karakteristične linije elementa rednog broja Z u matrici M , $Y_t(Z, M)$ je teoretska vrijednost intenziteta po μC naboja, po jediničnoj koncentraciji i po steradianu, H je eksperimentalna konstanta koja ovisi o geometriji detektora, Q je naboj izmjeren Faradayevom čašom, ε je efikasnost detektora za danu energiju, a T je koeficijent transmisije kroz filter na detektoru.

Opisanom tehnikom moguće je detektirati sve elemente čije se linije nalaze u rasponu energija od 0,6 do 15 keV, no tipično se određuju koncentracije sljedećih elemenata: Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb. Kako je Cl element koji vrlo lako hlapi pri malom tlaku, a budući da se ovaj postav nalazi u vakuumu, procjenjuje se da određivanje njegove koncentracije PIXE metodom nije pouzdano.

Pogreške mjerenja elementnih koncentracija procijenjene su iz pogreške prilagodbe, pogreške masene koncentracije te pogreške mjerenja volumena.

Elementi čije su koncentracije određene PIXE i XRF metodama u ovom radu prikazani su na slici 2.12.

2.4. Prikupljanje uzoraka kose i noktiju

Od bioloških uzoraka korišteni su uzorci kose i noktiju radnika iz radionica te ispitanika iz kontrolne skupine. Ispitanici su dobrovoljno donirali uzorke kose duljine oko 1 cm te noktiju s ruku. U istraživanju je sudjelovalo 34 ispitanika iz eksperimentalne te 34 ispitanika iz kontrolne skupine.

Budući da se ovaj dio istraživanja provodio na ljudskim uzorcima te prikupljanjem osobnih podataka ispitanika, prije provođenja istraživanja dobivena je dozvola Etičkog povjerenstva za biomedicinska istraživanja Medicinskog fakulteta u Rijeci (X. sjednica u akademskoj godini 2016./2017. te VII. sjednica u akademskoj godini 2018./2019.) te potom i dozvola Etičkog povjerenstva Medicinskog fakulteta u Zagrebu (24. listopada 2019.).

Prilikom uključivanja u ovo istraživanje, svaki je ispitanik potpisao Informirani pristanak, obrazac u kojem je detaljno opisano istraživanje, način uzorkovanja te mogući rizici tijekom uzorkovanja, čime je potvrdio svoje dobrovoljno sudjelovanje u istraživanju. Ispitanici su ispunili i Upitnik u kojem su naveli neke podatke relevantne za istraživanje: spol, dob, radni staž u radionicama za obradu metala te ostale aktivnosti koje mogu utjecati na razinu metala u tkivima. Informirani pristanak i Upitnik nalaze se u Prilozima 7 i 8.

U istraživanju su sudjelovali radnici iz svih radionica u kojima su uzorkovane lebdeće čestice. Svi radnici uključeni u istraživanje su bili muškarci i njihova kosa nije bojana. Najmlađi ispitanik imao je u vrijeme uzorkovanja 22 godine, najstariji 69 godina, dok je prosječna dob svih ispitanika bila 48,8 godina. Ukupni radni staž ispitanika u radionicama za obradu metala u prosjeku je iznosio 20,4 godine (od 5 mjeseci do 47 godina), dok je radni staž u radionici trenutnog zaposlenja u prosjeku iznosio 13,2 godine (od 5 mjeseci do 45 godina).

Jedan radnik nije bio u mogućnosti dati uzorak kose, a tri radnika su dala uzorke koji su imali premalu masu za pouzdanu analizu, pa je zbog toga napravljena analiza nad 30 uzoraka kose radnika. Uzorci noktiju analizirani su za samo 8 radnika iz prve radionice. Tablica 2.4. prikazuje broj ispitanika prema radionici u kojoj su bili zaposleni u vrijeme istraživanja, prema obavljanim djelatnostima te navikama pušenja koje su prijavili u Upitniku (Prilog 8). Prikazani su samo podaci za radnike čiji uzorci nisu izuzeti zbog premale mase uzorka. Većina ispitanika je prijavila nekoliko različitih načina obrade metala. Trojica ispitanika nisu prijavila ukupni radni staž, dvojica nisu prijavila radni staž u trenutnoj radionici, a dvojica nisu prijavila navike pušenja. Radnici prve

radionice nisu prijavljivali vrste obrađivanog materijala pa je ovdje korištena pretpostavka da su obrađivali samo čelik.

Trojica ispitanika su navela da imaju zubne implantate ili navlake na zubima, dvojica su prijavila nedavno korištenje boja i lakova, jedan ispitanik radi samo dio radnog vremena (6 sati dnevno), dok su četvorica navela nedavne izostanke s posla u trajanju od 10 dana do 6 mjeseci. Svi radnici šeste radionice svaki dan rade 10 sati umjesto redovnih 8 sati.

Tablica 2.4. Broj ispitanika prema radionici za obradu metala, obavljanoj djelatnosti, korištenim materijalima te navikama pušenja.

	Broj radnika	
	Uzorci kose	Uzorci noktiju
Radna lokacija		
prva radionica	8	8
druga radionica	4	—
treća radionica	2	—
četvrta radionica	7	—
peta radionica	4	—
šesta radionica	6	—
Radna aktivnost		
Zavarivanje čelika	15	6
Rezanje čelika	14	2
Brušenje čelika	14	—
Poliranje čelika	6	—
Tokarenje čelika	1	—
Rezanje čelika tehničkim plinovima	1	—
Bravarija	5	—
Rezanje aluminija	4	—
Brušenje aluminija	4	—
Poliranje aluminija	1	—
Glodanje aluminija	1	—
Nadzor	2	2

Materijali korišteni u radu		
Čelik	28	8
Nehrđajući čelik	15	–
Bakar	8	–
Plemeniti metali	1	–
Mesing	1	–
Aluminij	21	–
Plastika	2	–
Pušenje		
Nepušač	13	5
Pušač (manje od 20 cigareta dnevno)	3	2
Pušač (više od 20 cigareta dnevno)	8	1
Bivši pušač	5	–
Prosječna dob	50 g.	55 g.
Prosječni radni staž	21 g.	29 g.

Kontrolnu skupinu su sačinjavala 34 muškaraca koji na svom radnom mjestu nisu izloženi povećanim koncentracijama lebdećih čestica niti metalima. Također, budući da na koncentraciju elemenata u biološkim uzorcima mogu utjecati okolišni čimbenici kao što su prehrambene navike i sastav pitke vode, bitno je što su članovi kontrolne skupine nastanjeni na istom geografskom području kao i izloženi radnici. Neke studije su pronašle povezanost koncentracije nekih elemenata i spola i dobi ispitanika [172] pa je starost članova dviju skupina približno jednako raspodijeljena. Također, kontrolnu skupinu čine samo muškarci, budući da je tako i kod izloženih radnika. Dvojica članova kontrolne skupine navela su da uzimaju multivitamine, a jedan je naveo da je dio radnog vijeka proveo u brodograđevnoj industriji (trenutno je u mirovini). Samo dvojica su navela da aktivno puše, a petorica su navela prestanak pušenja u razdoblju od prije pola godine do 30 godina.

Kontrolnu skupinu za uzorke kose činilo je 32 ispitanika, jer su dva uzorka izuzeta zbog premale mase. Prosječna dob članova kontrolne skupine za kosu u vrijeme uzimanja uzoraka bila je 44 godine, najmlađi donor je imao 22, a najstariji 74 godine. Kontrolnu skupinu za uzorke noktiju činilo je 9 ispitanika. Njihova prosječna dob u vrijeme uzimanja uzoraka bila je 45 godina. Najmlađi ispitanik imao je 23, dok je najstariji imao 63 godine.

2.5. Eksperimentalni postav za ICP-MS tehniku

Biološki uzorci analizirani su tehnikom masene spektrometrije visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS, eng. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) na Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije.

Kako bi se analizirali prikupljeni uzorci kose i noktiju, najprije je provedena priprema uzoraka. Budući da su uzorci radnika prije doniranja bili izloženi onečišćenom zraku u radionicama, bilo je nužno provesti čišćenje uzoraka od površinske kontaminacije. Uzorci kose su razrezani na duljinu od oko 0,3 cm, oprani otopinom Triton X-100 u omjeru 1:200, isprani acetonom pa vodom te osušeni pri 45°C. Ova metoda čišćenja uzoraka kose korištena je u mnogim istraživanjima u kojima je zaključeno da se metoda ne razlikuje značajno od drugih metoda čišćenja te da učinkovito uklanja površinske nečistoće s kose [133], [173], [174]. Uzorci noktiju su očišćeni acetonom u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 20 min, osušeni te izrezani na male komade.

Koncentracije elemenata određene su masenim spektrometrom ICP MS NexION 300X s automatskim uzorkivačem S10 (Perkin Elmer, SAD). Korišten je Meinhardov koncentrični nebulizator (eng. *Meinhard concentric nebulizer*) spojen na ciklonsku komoru za raspršivanje (eng. *cyclonic spray chamber*). Korištena je radiofrekvencija snage 1600 W u pulsnom načinu. Pri mjerenju je napravljeno 20 prijelaza po očitavanju, 1 očitavanje po replikatu te 3 replikata po uzorku, s vremenom zadržavanja (eng. *dwell time*) od 50 ms. Kao plin nebulizator korišten je argon čistoće 99,999 (Messer, Austrija) s protokom koji je dnevno optimiziran na 0,6 do 0,9 L/min. Podatci su prikupljeni kao broj udara iona u detektor po sekundi (cps, eng. *counts per second*).

Za umjeravanje širokog raspona masa elemenata korištena je višeelementna otopina (NexION Setup Solution, Perkin Elmer, SAD), dok je za kalibracijski pravac korištena standardna višeelementna otopina (Perkin Elmer, SAD). Kalibracijski pravci s minimalno pet točaka te $R^2 > 0,999$ korišteni su za kvantifikaciju. Rodij je upotrebljen kao interni standard pri koncentraciji od 10 µg/L, pripremljen razrjeđivanjem *stock* standardne otopine koncentracije 1000 mg/L (Perkin Elmer, SAD).

Dobiveni su sljedeć linearni rasponi: 1-25 µg/L za Co i Cd, 5-100 µg/L za Pb, Ni, Cr, Mn i V, 50-2000 µg/L za Cu, Zn i Ti te 100-5000 µg/L za Al i Fe. Pri ponavljanju 10 uzastopnih mjerenja istog uzorka dobivena je relativna standardna devijacija < 4%, dok je za 6 različitih priprema istog uzorka dobivena relativna standardna devijacija < 15%. Dobivene su granice kvantifikacije od 0,05 mg/kg za Cd do 10 mg/kg za Al, Fe i Zn (tablice 3.10. i 3.11.).

Oko 0,1 g uzorka je razgrađeno u mikrovalnom sustavu Anton Paar Multiwave 3000 (Anton Paar GmbH, Graz, Austrija) koristeći 5 mL 65 %-tne dušične kiseline (HNO_3 Suprapur, Merck, Njemačka), 4 mL 30 %-tnog vodikovog peroksida (H_2O_2 Suprapur, proizvođača Merck) te 1 mL 30 %-tne klorovodične kiseline (HCl Suprapur, proizvođača Merck) po uzorku u ciklusu od 20 min po uzorku, pri 1400 W.

Opisanom tehnikom određene su koncentracije sljedećih elemenata: Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb. Slika 2.13. prikazuje elemente određene ovom metodom, usporedno s elementima dobivenim XRF i PIXE tehnikama.

perioda

1 1 A 2 2 A 13 III A 14 IV A 15 V A 16 VI A 17 VII A 18 VIII A

1 1s H 2 Be 3 Li 4 He

2 2s 3 4

3 3s 11 Na 12 Mg 13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar

4 4s 19 K 20 Ca 21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn 31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr

5 5s 37 Rb 38 Sr 39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd 49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe

6 6s 55 Cs 56 Ba 57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb

7 7s 87 Fr 88 Ra 89 Ac 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No

89 Ac 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No

103 Lr 104 Rf 105 Db 106 Sg 107 Bh 108 Hs 109 Mt 110 Ds 111 Rg 112 Cn

113 Nh 114 Fl 115 Mc 116 Lv 117 Ts 118 Og

atomski broj →
kemijski simbol →

29 Cu
bakar ← naziv elementa

XRF PIXE ICP-MS

lantanoidi (rijetke zemlje)

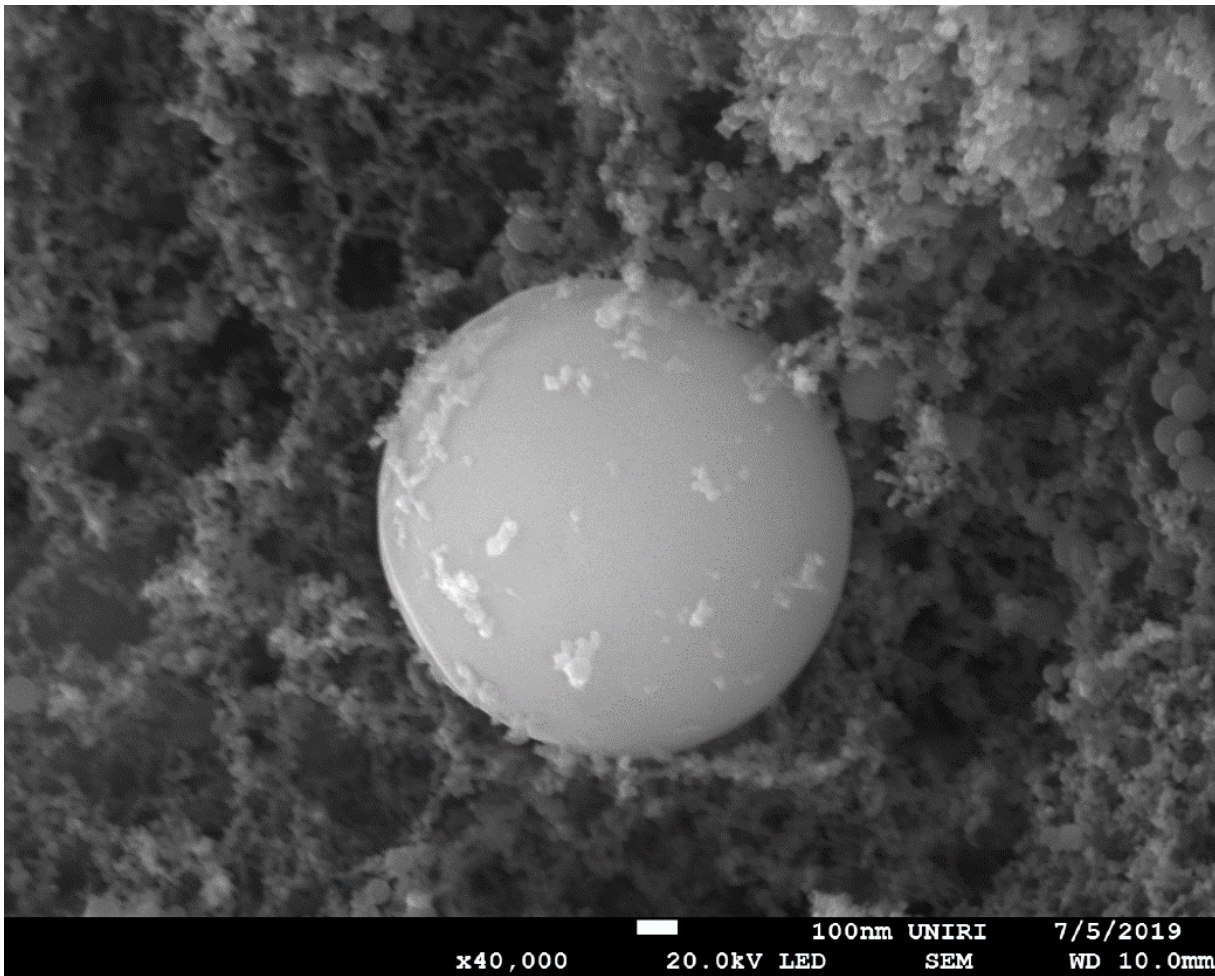
aktinoidi

Slika 2.13. Periodni sustav elemenata s označenim elementima čije su koncentracije u ovom radu dobivene metodama XRF, PIXE i ICP-MS. [170], nazivi elemenata prema [171].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Lebdeće čestice u radionicama za obradu metala

Slika 3.1. prikazuje lebdeće čestice iz jednog satnog uzorka (drugo razdoblja uzorkovanja u prvoj radionici za obradu metala). Slika je izrađena pretražnim elektronskim mikroskopom u Laboratoriju za pretražnu elektronsku mikroskopiju na Odjelu za fiziku i Centru za mikro- i nanoznanosti i tehnologije Sveučilišta u Rijeci. Čestice prikazane na slici su većinom vrlo sitne, promjera manjeg od $0,1\ \mu\text{m}$, ali je osim takvih vidljiva i jedna čestica promjera $12\ \mu\text{m}$. Sve čestice su vrlo pravilnog sfernog oblika koji je tipičan za čestice nastale zavarivanjem pri vrlo visokim temperaturama [83], [98].



Slika 3.1. Lebdeće čestice na uzorku dobivenom u prvoj radionici za obradu metala snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom.

XRF tehnika korištena je za određivanje koncentracija S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb i Bi, dok je PIXE tehnika korištena za dobivanje koncentracija Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb i Bi. Usporedbom koncentracija elemenata dobivenih objema tehnikama zaključeno je da je slaganje vrlo dobro te su u budućoj analizi korišteni PIXE rezultati za Na, Mg, Al, Si i P, a XRF rezultati za sve ostale elemente.

Koncentracije nekih elemenata su u pojedinim radionicama u većini slučajeva bile manje od ili vrlo blizu granice detekcije pa su ti elementi izbačeni iz daljnjeg razmatranja. $K\alpha$ linija Cl se preklapa s L linijom Rh koja se pojavljuje u XRF spektrima (budući da je korištena anoda od Rh) pa je kvantifikacija Cl ovom tehnikom bila nepouzdana za uzorke iz prve radionice (prije nego je dodan sloj Al na kolimator snopa). Kvantifikacija Cl PIXE tehnikom još je teža jer Cl vrlo lako hlapi u vakuumu, a za PIXE tehniku je korištena vakuumska komora. $K\alpha$ linija Co se preklapa s $K\beta$ linijom Fe koja je uvijek vrlo izražena pa je procjena koncentracije Co gotovo uvijek nepouzdana, pogotovo u slučaju velikih koncentracija Fe kao u ovom radu, zbog čega koncentracije Co nisu prikazane niti za jednu radionicu. L linije Pb u spektru se nalaze vrlo blizu *pile-up* signala Fe, koji je u većini spektara vrlo snažan, pa je kvantifikacija Pb nepouzdana, osim u slučajevima velikih koncentracija.

3.1.1. Elementne i $PM_{2,5}$ koncentracije

U ovo poglavlje su, kao i u sljedeće, uvršteni oni elementi čije su koncentracije značajno veće od granice detekcije u većini uzoraka za pojedinu radionicu. U tablicama su koncentracije zaokružene prema procijenjenim pogreškama mjerenja, pri čemu su pogreške zaokružene na jednu značajnu znamenku.

Radionice uključene u istraživanje mogu se podijeliti u dva tipa: radionice za obradu čelika (prva, četvrta, peta i šesta radionica) i radionice za izradu aluminijske stolarije (druga i treća radionica). Lebdeće čestice u radionicama u kojima se vrši obrada čelika, uključujući i zavarivanje, postizale su koncentracije i za nekoliko redova veličine veće od koncentracija tipičnih za vanjski zrak. U sastavu tih čestica dominiralo je Fe, koje obično činilo oko 50 % ukupne mase čestica i vjerojatno se pojavljivalo u obliku oksida. Element koji je bio sljedeći po zastupljenosti je Mn koji je tipičan za proces zavarivanja jer se nalazi u sastavu čelika, ali i u sastavu elektroda za zavarivanje.

Tablica 3.1. prikazuje izmjerene minimalne i maksimalne vrijednosti te aritmetičke sredine 12-satnih koncentracija $PM_{2,5}$ i pojedinih elemenata tijekom prvog razdoblja uzorkovanja u prvoj radionici za obradu metala, tijekom i izvan radnog vremena. U ovom razdoblju uzorkivač je bio smješten u skladišnoj prostoriji. Posljednja dva radna dana nisu uzeta u obzir kao radno vrijeme zbog značajno smanjenog kapaciteta rada. Prikazani su i omjeri aritmetičkih sredina tijekom i izvan radnog vremena. Taj je omjer bio najmanji za S (vrlo blizu 1), budući da je S imao mnogo značajnije izvore izvan nego unutar radionice, dok je najveći omjer bio za Mn, Si, Fe i Cu, koji su svi značajni produkti obrade metala. Mn je važan sastojak elektroda koje se koriste pri zavarivanju, Fe je glavni sastojak čelika, a Si i Cu su česte primjese u čeliku.

Tablica 3.1. Minimalne i maksimalne vrijednosti te aritmetičke sredine elementnih i $PM_{2,5}$ koncentracija tijekom ($c_{\min}$, $c_{\max}$ i $\bar{c}$) i izvan radnog vremena ($c_{0\min}$, $c_{0\max}$ i $\bar{c}_0$) tijekom **prvog razdoblja uzorkovanja u prvoj radionici** za obradu metala. Prikazan je i omjer aritmetičkih sredina koncentracija tijekom i izvan radnog vremena ($\bar{c}/\bar{c}_0$). Sve koncentracije su izražene u $\mu g/m^3$ i zaokružene prema procijenjenoj pogrešci mjerenja.

	Radno vrijeme			Izvan radnog vremena			$\bar{c}/\bar{c}_0$
	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{0\min}$	$\bar{c}_0$	$c_{0\max}$	
Na	0,13	0,39	0,75	< 0,002	0,06	0,26	6,5
Mg	0,04	0,10	0,19	0,002	0,02	0,04	5
Al	0,19	0,51	0,83	0,02	0,07	0,19	7,3
Si	0,95	3,1	6,8	0,01	0,12	0,29	26
P	0,033	0,061	0,10	< 0,0006	0,005	0,012	12
S	0,29	0,58	1,1	0,03	0,65	1,4	0,89
K	0,12	0,21	0,34	< 0,001	0,06	0,14	3,5
Ca	0,16	0,46	0,79	0,01	0,05	0,14	9,2
Ti	0,06	0,12	0,21	< 0,0002	0,02	0,23	6
Cr	0,016	0,036	0,085	0,001	0,003	0,008	12
Mn	1,0	3,6	7,3	0,004	0,1	0,5	36
Fe	14,1	30,8	49,4	0,09	1,3	4,4	24
Ni	0,01	0,03	0,06	< 0,0003	0,002	0,006	15
Cu	0,32	0,62	1,1	0,003	0,032	0,14	19
Zn	0,2	0,7	1,5	0,01	0,04	0,09	18
$PM_{2,5}$	46	91	150	3	16	24	5,7

Tablice 3.2. – 3.7. prikazuju minimalne i maksimalne vrijednosti te aritmetičke sredine elementnih i $PM_{2,5}$ koncentracija tijekom radnog vremena u radionicama za obradu metala, zajedno s prosječnim koncentracijama izvan radnog vremena.

Tablica 3.2. Minimalne ($c_{\min}$) i maksimalne ($c_{\max}$) vrijednosti te aritmetičke sredine ($\bar{c}$) elementnih i $PM_{2,5}$ koncentracija tijekom radnog vremena te aritmetičke sredine koncentracija izvan radnog vremena ($\bar{c}_0$) u **drugom razdoblju uzorkovanja u prvoj radionici** za obradu metala. Sve koncentracije su izražene u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i zaokružene prema procijenjenoj pogrešci mjerenja. Tijekom radnog vremena prikupljani su jednosatni, a izvan radnog vremena jednosatni i dvanaestosatni uzorci. Navedene su i propisane osmosatne granične vrijednosti izloženosti (GVI) za ukupne čestice (U) i respirabilnu frakciju (R) te kratkotrajne granične vrijednosti za ukupne čestice (KGVI), također u $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	14. 11. 2016.			15. 11. 2016.			16. 11. 2016.			$\bar{c}_0$	GVI (U)	GVI (R)	KGVI (U)
	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$				
Na	0,2	1,9	4,6	0,1	2,6	7,6	0,1	2,8	6,3	0,1			
Mg	0,18	0,27	0,46	0,06	0,39	1,23	0,02	0,48	0,86	0,04			
Al	1,1	1,9	2,6	0,3	2,2	5,6	0,4	2,5	4,3	0,6	10000	4000	
Si	1,4	8,4	12,2	1,0	14,1	34,2	1,2	21,7	31,7	1,1	10000	4000	
P	0,14	0,31	0,55	0,06	0,40	0,76	0,12	0,46	0,72	0,04	100		300
S	0,80	1,00	1,25	0,82	1,52	2,40	0,78	1,77	3,08	0,90			
Ca	1,6	6,3	11,1	1,1	5,5	13,8	0,8	4,1	6,9	0,3			
Ti	0,52	0,73	0,99	0,15	0,89	1,50	0,32	1,08	1,54	0,08			
Cr	0,24	0,42	0,66	0,07	0,66	1,57	0,28	0,82	1,36	0,08	2000		
Mn	3,0	14,9	20,3	1,7	21,6	42,4	2,8	30,1	44,5	2,0	500		
Fe	298	498	676	48	598	1175	356	860	1397	80			
Ni	0,22	0,39	0,51	0,05	0,44	0,76	0,23	0,54	0,91	0,06	500		
Cu	3,6	6,0	7,7	1,0	7,1	11,9	3,4	9,2	14,6	0,8	1000		2000
Zn	0,5	0,7	1,0	0,2	0,7	1,6	0,2	0,8	2,2	0,2			
PM_{2,5}	607	991	1366	145	1212	2429	668	1803	2919	175			

Tablica 3.3. Minimalne ($c_{\min}$) i maksimalne ($c_{\max}$) vrijednosti te aritmetičke sredine ($\bar{c}$) elementnih i $PM_{2,5}$ koncentracija tijekom radnog vremena te aritmetičke sredine koncentracija izvan radnog vremena ($\bar{c}_0$) tijekom 2 dana uzorkovanja u **drugo radionici** za obradu metala. Sve koncentracije su izražene u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i zaokružene prema procijenjenoj pogrešci mjerenja. Tijekom radnog vremena prikupljani su jednosatni, a izvan radnog vremena četverosatni i osmosatni uzorci. Navedene su i propisane osmosatne granične vrijednosti izloženosti (GVI) za ukupne čestice (U) i respirabilnu frakciju (R) te kratkotrajne granične vrijednosti za ukupne čestice (KGVI), također u $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	18. 6. 2019.			19. 6. 2019.			$\bar{c}_0$	GVI (U)	GVI (R)	KGVI (U)
	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$				
Na	0,27	0,66	1,09	0,05	0,15	0,37	0,029			
Mg	0,05	0,102	0,31	0,04	0,084	0,14	0,032			
Al	0,42	1,08	2,3	0,18	0,76	1,7	0,193	10000	4000	
Si	0,36	0,68	2,0	0,32	0,56	0,9	0,27	10000	4000	
P	0,06	0,087	0,16	0,01	0,087	0,18	0,042	100		300
S	0,7	1,15	1,7	0,35	0,68	0,9	0,32			
Cl	0,20	0,48	0,71	0,05	0,52	0,91	0,111			
K	1,3	3,83	6,5	0,23	1,92	3,1	0,306			
Ca	0,39	1,53	7,22	0,30	0,89	2,6	0,29			
Ti	0,05	0,17	0,28	0,01	0,060	0,15	0,011			
Mn	0,02	0,037	0,11	0,01	0,056	0,17	0,008	500		
Fe	0,19	1,15	6,69	0,13	3,8	15,2	0,259			
Cu	0,06	0,194	0,44	0,01	0,154	0,37	0,018	1000		2000
Zn	0,02	0,194	1,03	0,01	0,53	1,9	0,031			
Pb	<0,01	0,06	0,21	<0,01	0,01	0,4	0,003			
PM_{2,5}	70	171	300	12	138	250	30,8			

Tablica 3.4. Minimalne ($c_{\min}$) i maksimalne ($c_{\max}$) vrijednosti te aritmetičke sredine ($\bar{c}$) elementnih i $\text{PM}_{2,5}$ koncentracija tijekom radnog vremena te aritmetičke sredine koncentracija izvan radnog vremena ($\bar{c}_0$) tijekom 3 dana uzorkovaja u **trećoj radionici** za obradu metala. Sve koncentracije su izražene u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i zaokružene prema procijenjenoj pogrešci mjerenja. Tijekom radnog vremena prikupljani su jednosatni i dvosatni, a izvan radnog vremena osmosatni uzorci. Navedene su i propisane osmosatne granične vrijednosti izloženosti (GVI) za ukupne čestice (U) i respirabilnu frakciju (R) te kratkotrajne granične vrijednosti za ukupne čestice (KGV), također u $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	23. 10. 2019.			24. 10. 2019.			25. 10. 2019.			$\bar{c}_0$	GVI (U)	GVI (R)	KGV (U)
	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$				
Na	0,04	0,052	0,06	0,010	0,020	0,04	0,01	0,059	0,13	0,032			
Mg	0,02	0,05	0,10	0,008	0,013	0,02	0,015	0,035	0,06	0,020			
Al	0,15	0,24	0,4	0,024	0,05	0,09	0,09	0,19	0,4	0,089	10000	4000	
Si	0,28	0,37	0,7	0,06	0,10	0,16	0,12	0,22	0,4	0,126	10000	4000	
S	0,351	0,68	1,0	0,48	0,62	1,0	0,545	0,84	1,4	0,57			
K	0,02	0,099	0,15	0,03	0,048	0,10	0,06	0,143	0,21	0,080			
Ca	0,24	0,36	0,63	0,09	0,14	0,16	0,29	0,57	1,05	0,182			
Fe	0,15	0,180	0,25	0,071	0,075	0,076	0,066	0,145	0,22	0,070			
PM_{2,5}	14	19	22	8	27	38	15	18	24	13			

Tablica 3.5. Minimalne ($c_{\min}$) i maksimalne ($c_{\max}$) vrijednosti te aritmetičke sredine ($\bar{c}$) elementnih i $PM_{2,5}$ koncentracija tijekom radnog vremena te aritmetičke sredine koncentracija izvan radnog vremena ($\bar{c}_0$) tijekom 3 dana uorkovanja u **četvrtoj radionici** za obradu metala. Sve koncentracije su izražene u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i zaokružene prema procijenjenoj pogrešci mjerenja. Tijekom radnog vremena prikupljani su jednosatni, a izvan radnog vremena dvosatni i četverosatni uzorci. Navedene su i propisane osmosatne granične vrijednosti izloženosti (GVI) za ukupne čestice (U) i respirabilnu frakciju (R) te kratkotrajne granične vrijednosti za ukupne čestice (KGV), također u $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	17. 12. 2019.			18. 12. 2019.			19. 12. 2019.			$\bar{c}_0$	GVI (U)	GVI (R)	KGV (U)
	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$				
Na	2,1	5,6	20	0,4	2,0	3,5	0,4	1,1	2,0	1,0			
Mg	0,46	1,27	3,0	0,18	0,43	1,1	0,16	0,41	0,9	0,28			
Al	0,75	3,6	10,4	0,04	3,5	17,1	0,20	1,04	1,7	0,58	10000	4000	
Si	5,2	24,2	65	0,39	2,20	7,0	0,9	6,8	16,8	2,22	10000	4000	
P	0,16	0,66	1,4	0,02	0,39	1,5	0,06	1,17	1,8	0,121	100		300
S	0,7	1,02	1,4	0,36	0,67	0,9	0,36	0,83	1,3	0,40			
Cl	0,49	1,90	4,0	0,40	1,13	2,1	0,58	3,59	9,1	0,61			
K	0,70	3,40	5,4	0,27	2,48	4,2	0,37	11,4	45	0,93			
Ca	0,28	3,9	17,1	0,30	1,19	2,1	0,33	6,8	24	0,89			
Ti	0,13	1,51	4,8	0,09	0,36	0,52	0,08	0,71	1,57	0,183			
Cr	0,04	0,352	0,74	0,037	0,160	0,29	0,017	0,261	0,49	0,148	2000		
Mn	2,7	28,5	63	0,55	2,93	10,8	0,84	9,8	20	3,02	500		
Fe	11,3	176	410	1,89	29,2	90	3,1	65	117	17,3			
Ni	0,02	0,61	1,90	0,03	0,359	0,53	0,02	0,160	0,26	0,058	500		
Cu	0,17	5,4	12,0	0,05	2,63	4,4	0,12	1,44	2,4	0,49	1000		2000
Zn	0,59	7,3	16,1	0,50	19,3	50	2,0	37,7	74	9,5			
$PM_{2,5}$	90	509	1090	21	193	390	26	273	560	77			

Tablica 3.6. Minimalne ($c_{\min}$) i maksimalne ($c_{\max}$) vrijednosti te aritmetičke sredine ($\bar{c}$) elementnih i $PM_{2,5}$ koncentracija tijekom radnog vremena te aritmetičke sredine koncentracija izvan radnog vremena ($\bar{c}_0$) tijekom 3 dana uzorkovanja u **petoj radionici** za obradu metala. Sve koncentracije su izražene u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i zaokružene prema procijenjenoj pogrešci mjerenja. Tijekom radnog vremena prikupljani su jednosatni, a izvan radnog vremena dvosatni i četverosatni uzorci. Navedene su i propisane osmosatne granične vrijednosti izloženosti (GVI) za ukupne čestice (U) i respirabilnu frakciju (R) te kratkotrajne granične vrijednosti za ukupne čestice (KGV), također u $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	28. 1. 2020.			29. 1. 2020.			30. 1. 2020.			$\bar{c}_0$	GVI (U)	GVI (R)	KGV (U)
	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$				
Na	0,5	2,0	3,2	0,5	1,5	2,4	2,1	7,5	18	0,41			
Mg	0,1	2,50	5,5	0,39	1,51	3,5	1,3	5,3	14,1	1,49			
Al	0,54	1,31	2,4	0,6	1,47	2,3	0,70	5,7	26	33	10000	4000	
Si	3,22	10,6	22,4	2,7	6,9	12,7	4,1	19,2	42	1,58	10000	4000	
P	0,46	3,5	7,0	1,1	3,09	5,0	0,78	2,23	3,2	0,65	100		300
S	0,6	1,19	1,9	0,6	0,99	1,6	0,44	1,27	2,2	0,32			
Cl	0,29	0,55	0,93	0,81	1,17	2,9	0,47	0,81	1,5	0,62			
K	0,73	11,3	24	0,9	7,3	21	3,2	17,9	39	1,25			
Ca	0,6	4,7	9,3	0,4	3,9	13,0	0,9	3,8	11,0	0,74			
Ti	0,34	2,46	5,4	0,25	1,39	3,2	1,12	4,8	11,5	0,218			
Cr	0,09	0,358	0,71	0,14	1,52	6,2	0,09	0,49	0,88	0,322	2000		
Mn	7,2	23,1	48	3,3	12,5	28	9,5	41,9	92	1,85	500		
Fe	53	261	590	70	150	230	30	296	570	18,9			
Ni	0,05	0,34	0,70	0,18	0,88	3,2	0,06	0,59	0,96	0,078	500		
Cu	0,26	1,63	3,6	1,38	2,67	5,8	0,36	6,1	10,4	0,64	1000		2000
Zn	11,8	48	98	15,5	40,5	84	3,0	20,9	66	3,36			
PM_{2,5}	190	673	1530	180	400	560	130	792	1530	126			

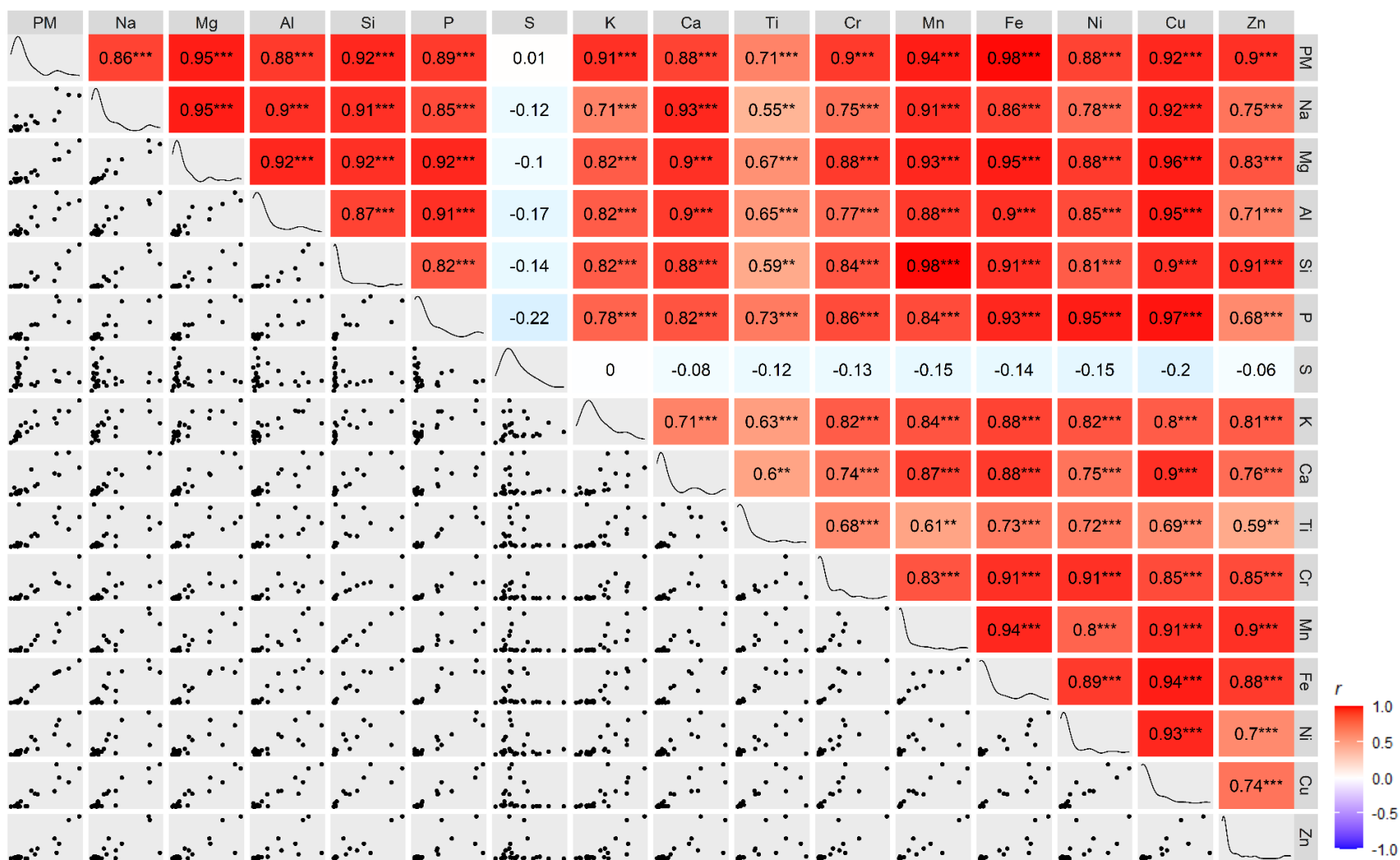
Tablica 3.7. Minimalne ($c_{\min}$) i maksimalne ($c_{\max}$) vrijednosti te aritmetičke sredine ($\bar{c}$) elementnih i $PM_{2,5}$ koncentracija tijekom radnog vremena te aritmetičke sredine koncentracija izvan radnog vremena ($\bar{c}_0$) tijekom 3 dana uzorkovanja u **šestoj radionici** za obradu metala. Sve koncentracije su izražene u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i zaokružene prema procijenjenoj pogrešci mjerenja. Tijekom radnog vremena prikupljani su jednosatni, a izvan radnog vremena dvosatni i četverosatni uzorci. Navedene su i propisane osmosatne granične vrijednosti izloženosti (GVI) za ukupne čestice (U) i respirabilnu frakciju (R) te kratkotrajne granične vrijednosti za ukupne čestice (KGV), također u $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	28. 1. 2020.			29. 1. 2020.			30. 1. 2020.			$\bar{c}_0$	GVI (U)	GVI (R)	KGV (U)
	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$	$c_{\min}$	$\bar{c}$	$c_{\max}$				
Na	0,48	2,9	11,6	0,09	2,2	11,4	0,2	0,80	2,0	0,11			
Mg	0,09	2,17	7,3	0,07	2,17	9,1	0,06	0,18	0,33	0,060			
Al	0,07	2,12	9,0	0,14	1,12	3,2	0,14	0,68	2,5	0,058	10000	4000	
Si	0,4	6,6	22	0,31	4,9	19	0,4	2,1	6,5	0,18	10000	4000	
P	0,03	0,57	1,9	0,01	0,37	1,9	0,01	0,085	0,18	0,020	100		300
S	0,36	0,83	1,6	0,5	1,80	4,	0,50	1,18	1,7	0,37			
Cl	0,53	1,12	2,1	0,08	1,02	3,4	0,25	1,01	2,5	0,045			
K	0,18	2,48	5,9	0,01	2,57	10,8	0,00	0,32	0,69	0,063			
Ca	0,34	7,9	53	0,30	1,06	2,1	0,37	0,77	1,80	0,16			
Ti	0,07	0,83	2,6	0,10	1,22	4,4	0,06	0,36	1,7	0,029			
Mn	1,8	5,5	13,7	0,04	6,0	30	0,10	1,55	4,2	0,147	500		
Fe	8,5	55	290	0,7	21,8	82	1,42	11,6	27,3	0,98			
Cu	0,08	1,02	5,6	0,03	0,68	2,3	0,08	0,52	1,30	0,019	1000		2000
Zn	0,29	5,2	12,1	0,17	9,4	49	1,09	4,19	13,0	0,21			
Pb	0,03	0,19	0,65	0,04	0,78	2,7	0,02	0,58	1,38	0,007			
Bi	<0,01	0,13	0,42	0,00	0,19	1,15	<0,02	<0,02	<0,02	0,003			
PM_{2,5}	71	204	760	4	118	370	17	55	100	11,9			

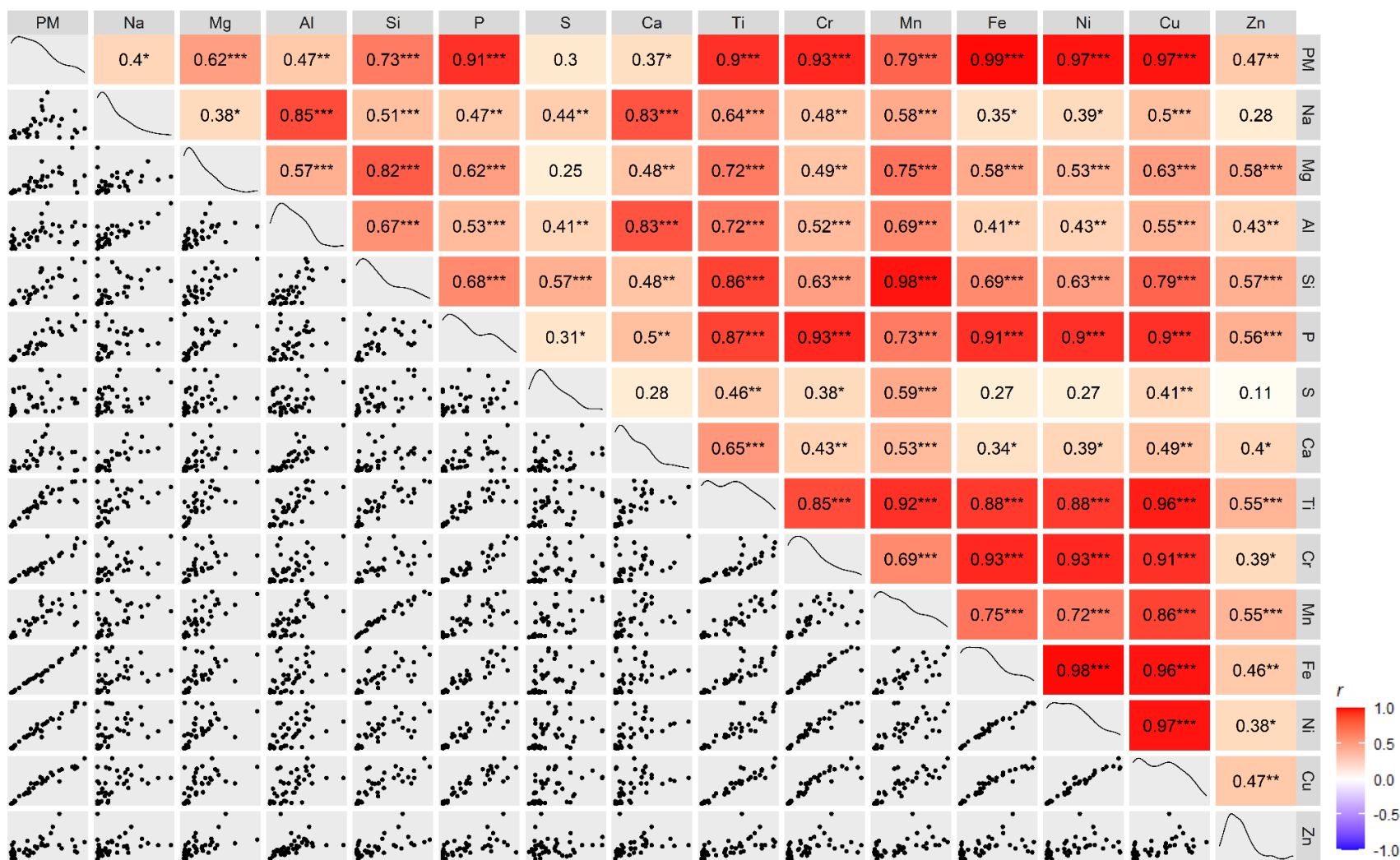
U prvoj su radionici izvršena mjerenja na dvije lokacije: u skladišnoj i u radnoj prostoriji. U radnoj prostoriji su tijekom radnog vremena izmjerene koncentracije u prosjeku oko 10 puta veće nego u skladišnoj prostoriji. Tijekom noći su koncentracije u dva prostora ipak bile usporedive, a također su bile usporedive i s prosječnim koncentracijama izmjerenima u centru Rijeke [47], osim za Fe i Mn, čije su koncentracije i noću ostajale nekoliko puta veće nego u skladišnoj prostoriji. To znači da su se nakon radnog vremena lebdeće čestice u radnom prostoru relativno brzo istaložile te u zraku ostaje u koncentracijama uobičajenima za vanjski prostor.

Aritmetičke sredine koncentracija tijekom radnog vremena iz prethodnih tablica se niti u jednom danu nisu ni približile graničnim vrijednostima propisanim u hrvatskom Pravilniku o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (tablica 1.3.). Međutim, granična vrijednost od $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za Mn koja vrijedi u Njemačkoj te koju također preporučuje ACGIH u SAD-u (Prilog 1) prekoračena je tijekom dva dana u prvoj radionici, tijekom jednog dana u četvrtoj radionici te tijekom dva dana u petoj radionici.

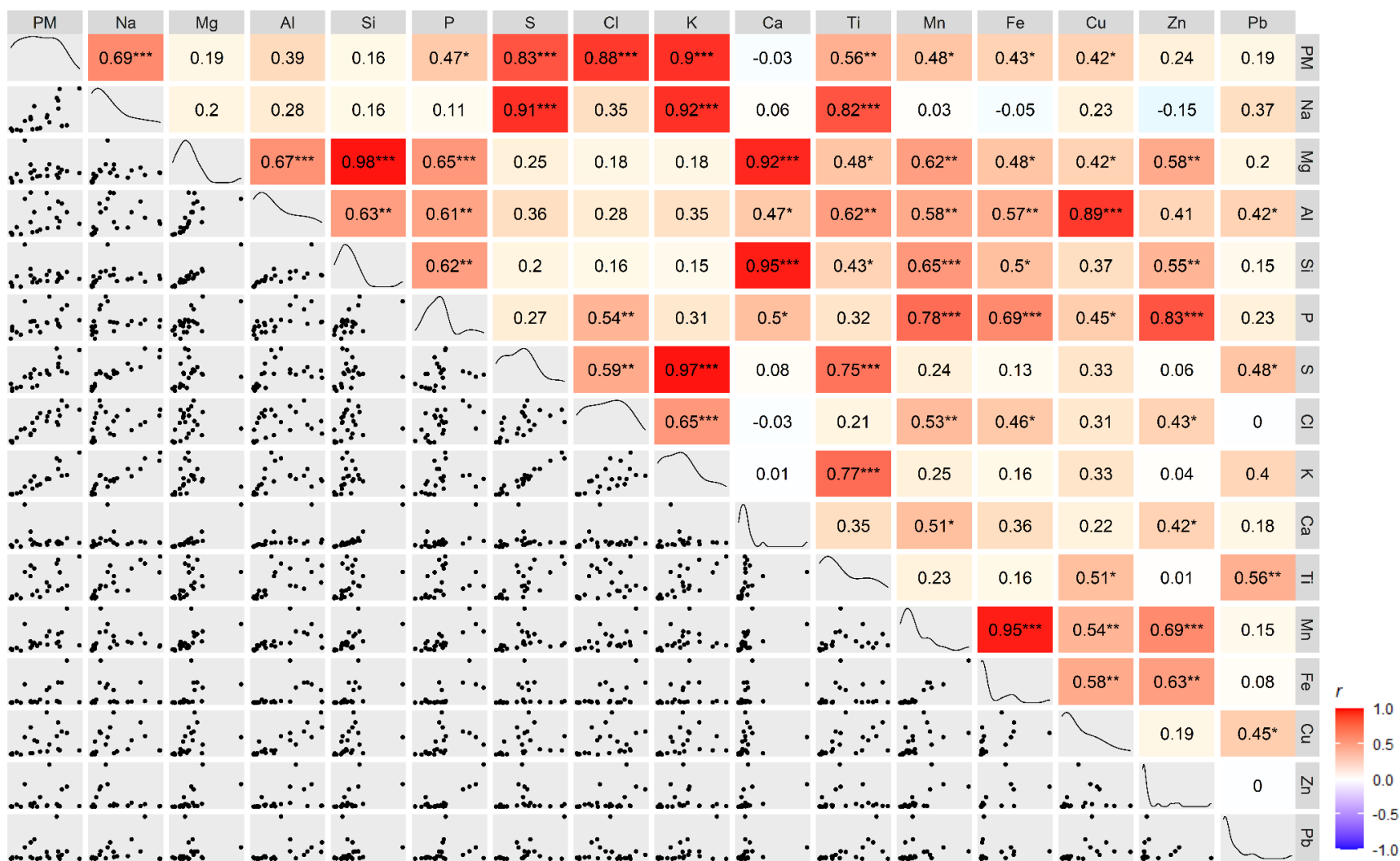
Ako se koncentracije $\text{PM}_{2,5}$ usporede s preporukama za vanjski zrak, uočava se da su prosječne koncentracije $\text{PM}_{2,5}$ tijekom radnog vremena odgovarale indeksu kvalitete zraka umjereno do loše u jednoj radionici, indeksu vrlo loše u četiri radionice te su čak premašile indeks vrlo loše u jednoj radionici (tablica 1.2.). Te prosječne koncentracije su u gotovo svim slučajevima premašile dnevnu smjernicu WHO od $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ te dnevni standard od $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ koju preporučuje U. S. EPA za zrak na otvorenome (tablica 1.1.).



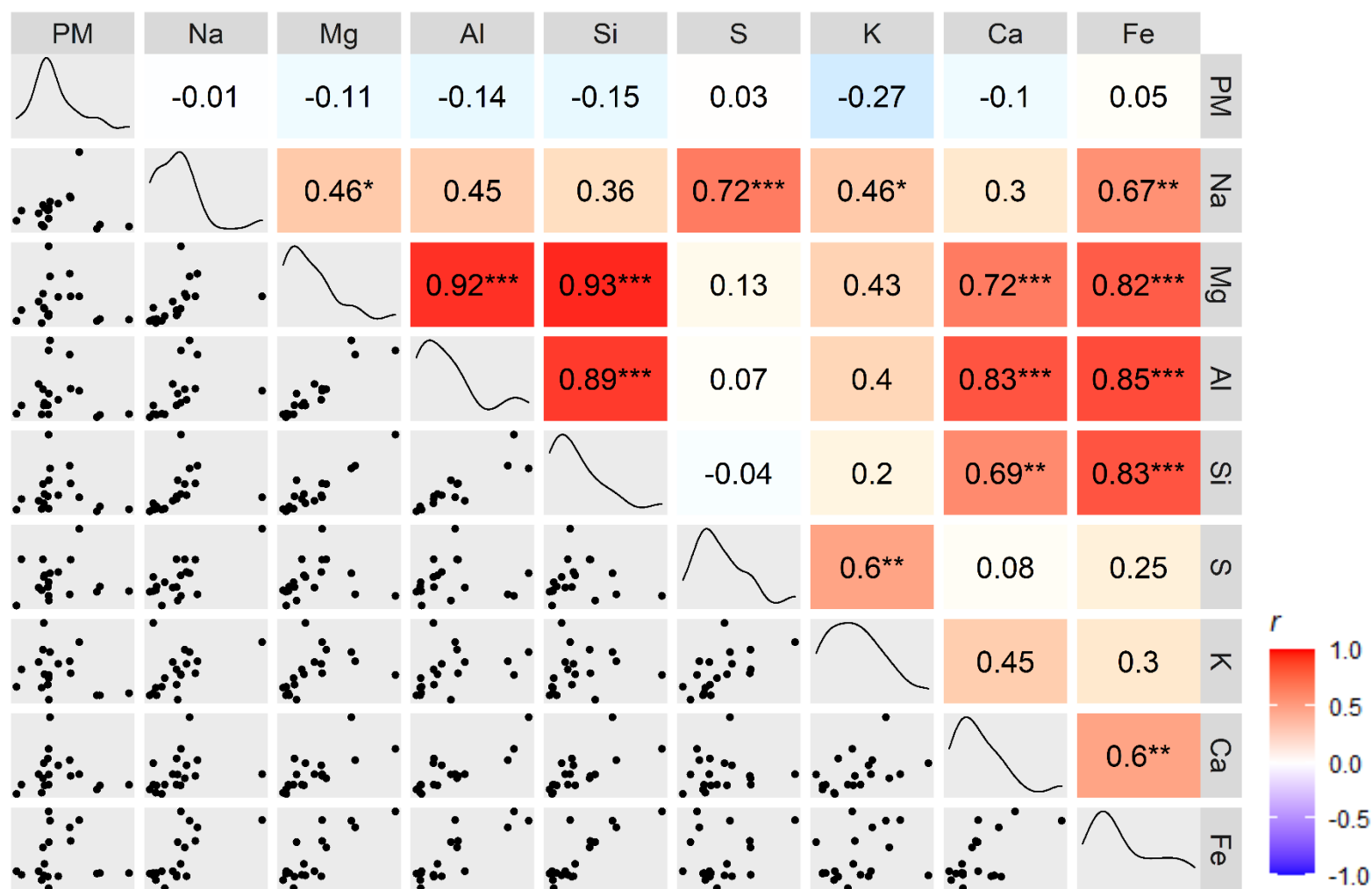
Slika 3.2. Tablica korelacija među elementima u lebdećim česticama izmjenjenih u **prvoj radionici** za obradu metala tijekom **prvog razdoblja** uzorkovanja. U gornjem desnom trokutu prikazani su Pearsonovi koeficijenti korelacije, na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (koncentracije na x-osi, čestine na y-osi), a u donjem lijevom trokutu grafovi raspršenja. Zvezdice označavaju statistički značajne koeficijente korelacije (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), dok boja označava jačinu korelacije.



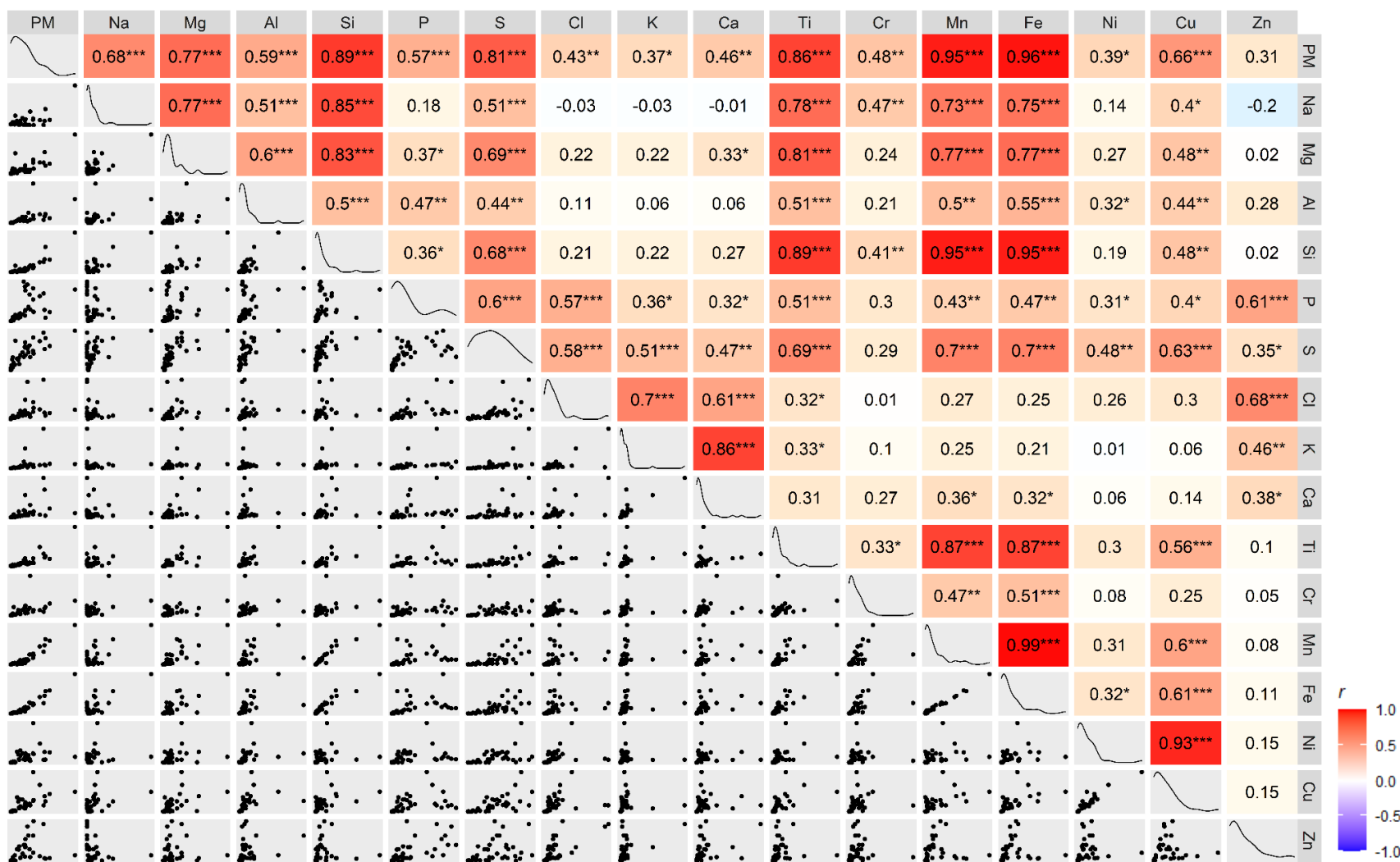
Slika 3.3. Tablica korelacija među elementima u lebdećim česticama izmjerenih u **prvoj radionici** za obradu metala tijekom **drugog razdoblja** uzorkovanja. U gornjem desnom trokutu prikazani su Pearsonovi koeficijenti korelacije, na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (koncentracije na x-osi, čestine na y-osi), a u donjem lijevom trokutu grafovi raspršenja. Zvezdice označavaju statistički značajne koeficijente korelacije (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), dok boja označava jačinu korelacije.



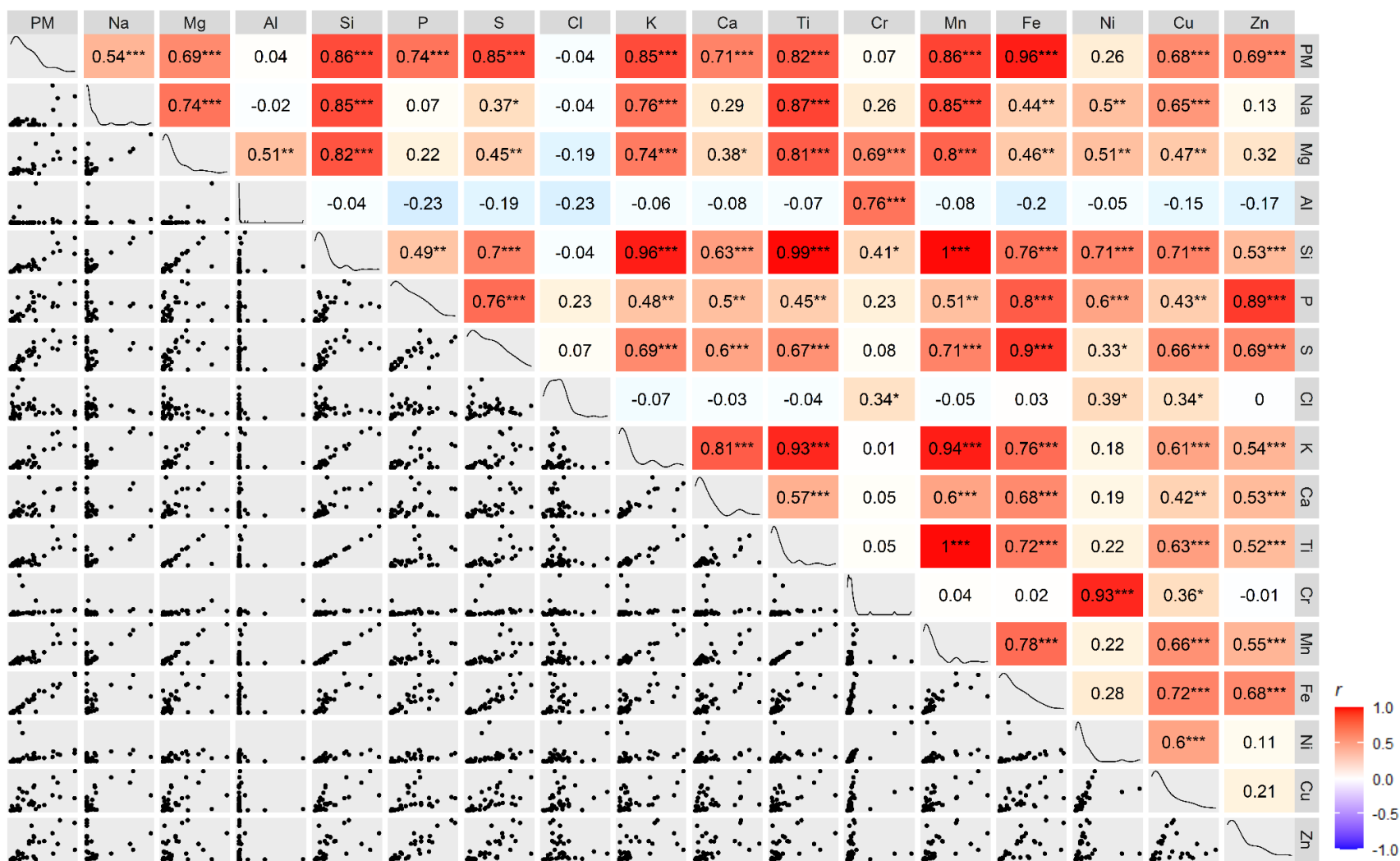
Slika 3.4. Tablica korelacija među elementima u lebdećim česticama izmjenjenih u **drugo** radionici za obradu metala. U gornjem desnom trokutu prikazani su Pearsonovi koeficijenti korelacije, na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (koncentracije na x-osi, čestine na y-osi), a u donjem lijevom trokutu grafovi raspršenja. Zvezdice označavaju statistički značajne koeficijente korelacije (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), dok boja označava jačinu korelacije.



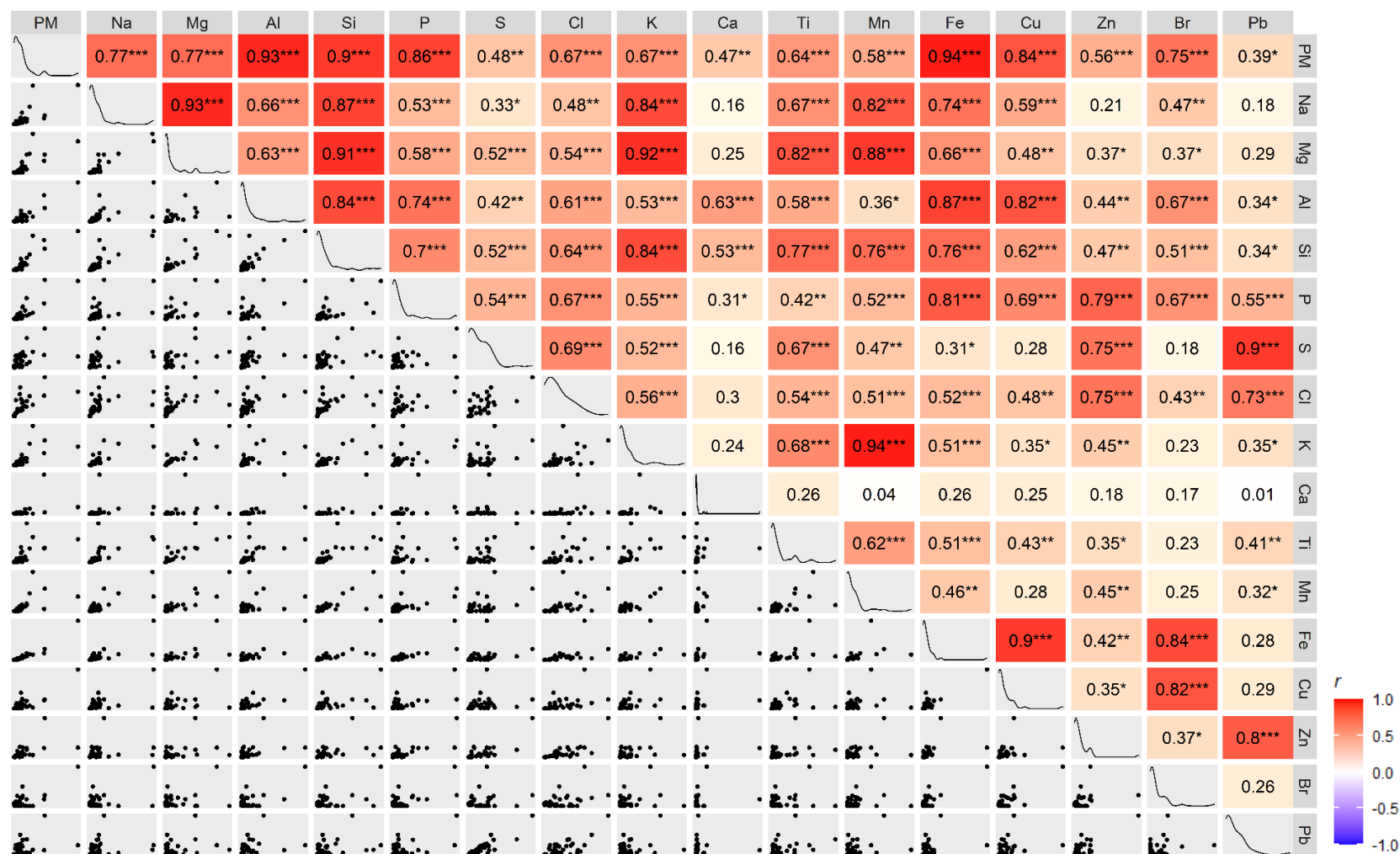
Slika 3.5. Tablica korelacija među elementima u lebdećim česticama izmjenjenih u **trećoj radionici** za obradu metala. U gornjem desnom trokutu prikazani su Pearsonovi koeficijenti korelacije, na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (koncentracije na x-osi, čestine na y-osi), a u donjem lijevom trokutu grafovi raspršenja. Zvezdice označavaju statistički značajne koeficijente korelacije (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), dok boja označava jačinu korelacije.



Slika 3.6. Tablica korelacija među elementima u lebdećim česticama izmjenjenih u **četvrtjoj radionici** za obradu metala. U gornjem desnom trokutu prikazani su Pearsonovi koeficijenti korelacije, na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (koncentracije na x-osi, čestine na y-osi), a u donjem lijevom trokutu grafovi raspršenja. Zvezdice označavaju statistički značajne koeficijente korelacije (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), dok boja označava jačinu korelacije.



Slika 3.7. Tablica korelacija među elementima u lebdećim česticama izmjenjenih u **petoj radionici** za obradu metala. U gornjem desnom trokutu prikazani su Pearsonovi koeficijenti korelacije, na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (koncentracije na x-osi, čestine na y-osi), a u donjem lijevom trokutu grafovi raspršenja. Zvezdice označavaju statistički značajne koeficijente korelacije (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), dok boja označava jačinu korelacije.



Slika 3.8. Tablica korelacija među elementima u lebdećim česticama izmjenjenih u **šestoj radionici** za obradu metala. U gornjem desnom trokutu prikazani su Pearsonovi koeficijenti korelacije, na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (koncentracije na x-osi, čestine na y-osi), a u donjem lijevom trokutu grafovi raspršenja. Zvezdice označavaju statistički značajne koeficijente korelacije (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), dok boja označava jačinu korelacije.

Slike 3.2. – 3.8. prikazuju tablice s korelacijama među elementima te grafovima raspršenosti za radionice za obradu metala. U radionicama za obradu čelika (prva, četvrta, peta i šesta radionica) primjećuje se vrlo jaka korelacija između Fe i $PM_{2,5}$, budući da Fe čini vrlo značajan dio ukupne mase lebdećih čestica. Korelacija između Fe i Mn je također najčešće vrlo jaka, što ukazuje na zavarivanje kao vrlo značajan izvor lebdećih čestica, budući da se Mn nalazi u sastavu elektroda za zavarivanje. Posljedično, korelacija između Mn i $PM_{2,5}$ je također vrlo jaka. Vrlo jaka korelacija između Mn i Si ukazuje na značajnu prisutnost Si u obrađivanom čeliku. Korelacije između nekih od ostalih metala (Ti, Cr, Ni, Cu) su također jake. Korelacije među ostalim elementima nisu toliko značajne, što ukazuje na to da je njihova produkcija primarno izvan radionice.

U šestoj radionici nisu primijećene značajne korelacije za navedene elemente, nego su najjače korelacije između Bi i Mn te između Bi i K.

U radionicama za izradu aluminijske stolarije (druga i treća radionica) korelacije među elementima su općenito slabije. Najveće korelacije primjećuju se za Mg i Si, S i K, K i $PM_{2,5}$ i sl., što je tipično za čestice iz vanjskih izvora.

Od radionica u kojima se obrađuje čelik najviše su koncentracije $PM_{2,5}$ postignute u prvoj, čiji je prostor najmanji od svih. Moguće je da mali volumen radionice ima određeni utjecaj na koncentracije lebdećih čestica, no to se ne može pouzdano utvrditi na temelju ovako malog broja radionica. Umjetna ventilacija, odnosno klimatizacija je bila uključena jedino u drugoj radionici, a u ostalim radionicama se zrak izmjenjivao jedino kroz vrata koja su većinom bila otvorena. Iz ovoga se također ne može ništa zaključiti o eventualnom utjecaju ventilacije i klimatizacije na onečišćenje lebdećim česticama.

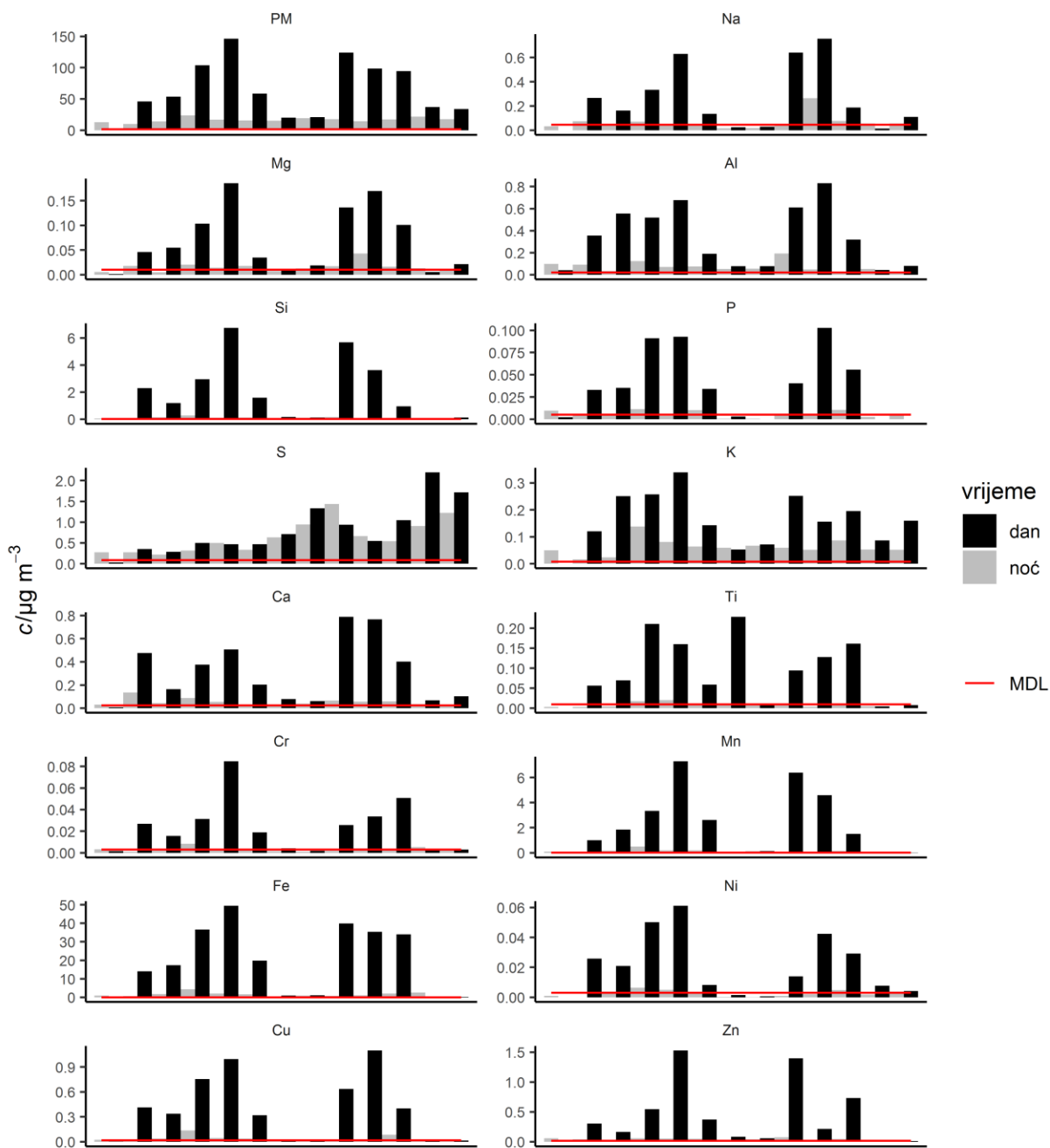
3.1.2. Vremenski nizovi koncentracija

Značajke elementnih i $PM_{2,5}$ koncentracija najjasnije se mogu prikazati u grafičkom prikazu. Slike 3.9. – 3.15. predstavljaju vremenske nizove koncentracija izmjerenih u radionicama za obradu metala, zajedno s granicom detekcije (MDL). Prikazani su samo elementi čije su koncentracije bile značajno veće od MDL-a za većinu uzoraka u danoj radionici. MDL nije konstantan za dani element, nego se mijenja u ovisnosti o visini pozadine u spektru, koja pak ovisi o ukupnom depozitu na uzorku.

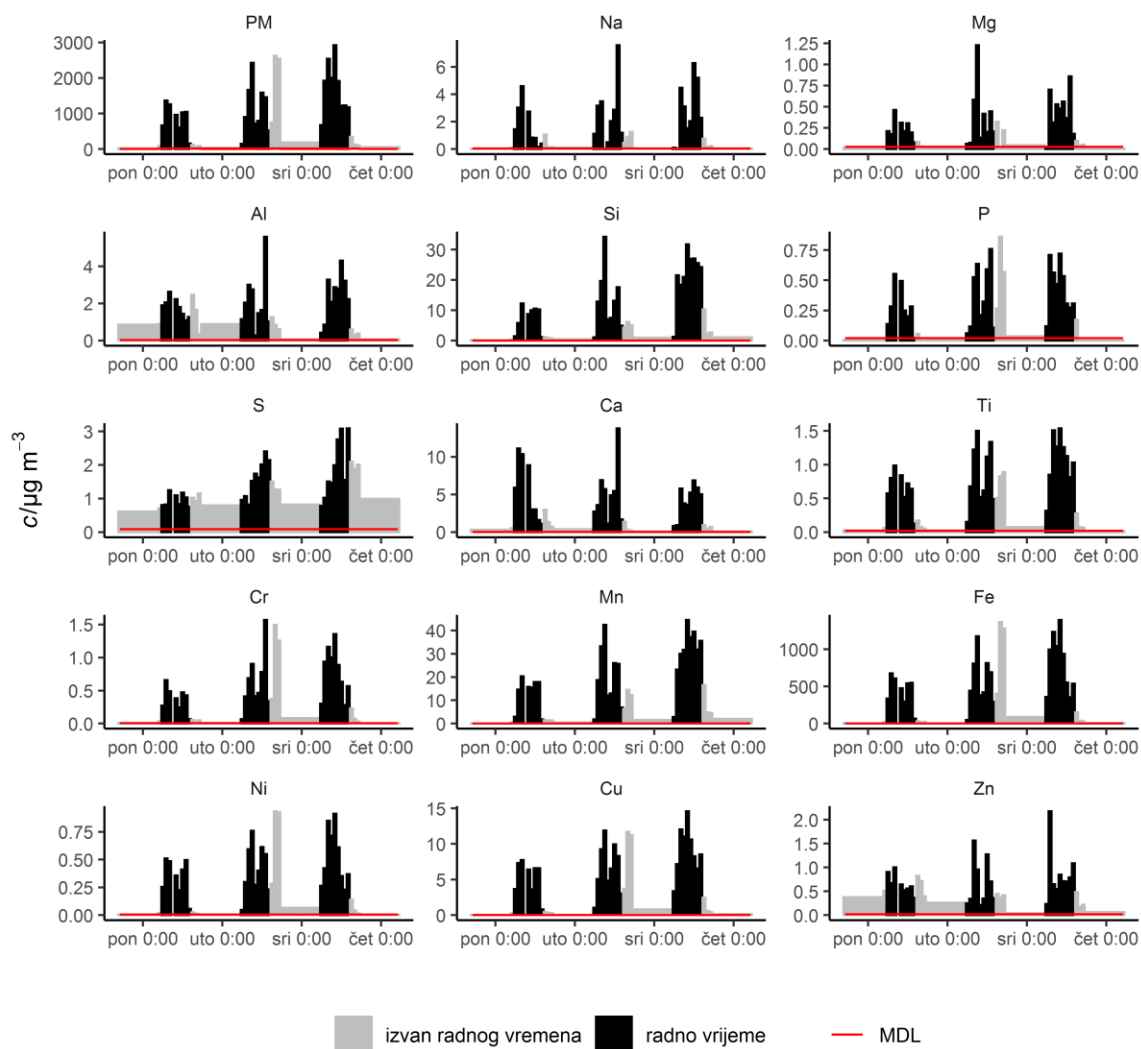
Slika 3.9. prikazuje vremenski niz 12-satnih koncentracija tijekom prvog razdoblja uzorkovanja u prvoj radionici za obradu metala. Svi elementi osim S tijekom radnih dana pokazuju vrlo jasan dnevni hod koncentracija koji prati radne aktivnosti u radionici. Koncentracije tijekom vikenda su približno jednake noćnim koncentracijama te se tada dnevni hod ne uočava. Tijekom posljednja dva radna dana (četvrtak i petak u drugom tjednu), dnevne koncentracije su približno jednake noćnima zbog smanjenog intenziteta rada u tim danima.

Sumpor pokazuje vremenske promjene koje su potpuno drugačije od onih za ostale promatrane veličine. S je inače jedan od najznačajnijih sastojaka lebdećih čestica u vanjskom zraku na području Rijeke, pa je tako u članku [47] navedeno da je u centru grada Rijeke činio oko 6 % ukupne mase čestica, a u blizini rafinerije na Urinju čak oko 10 % ukupne mase. S je također i česta primjesa u čeliku, ali je ondje njegov udio toliko malen da u radionici vjerojatno ipak prevladava S iz vanjskih izvora.

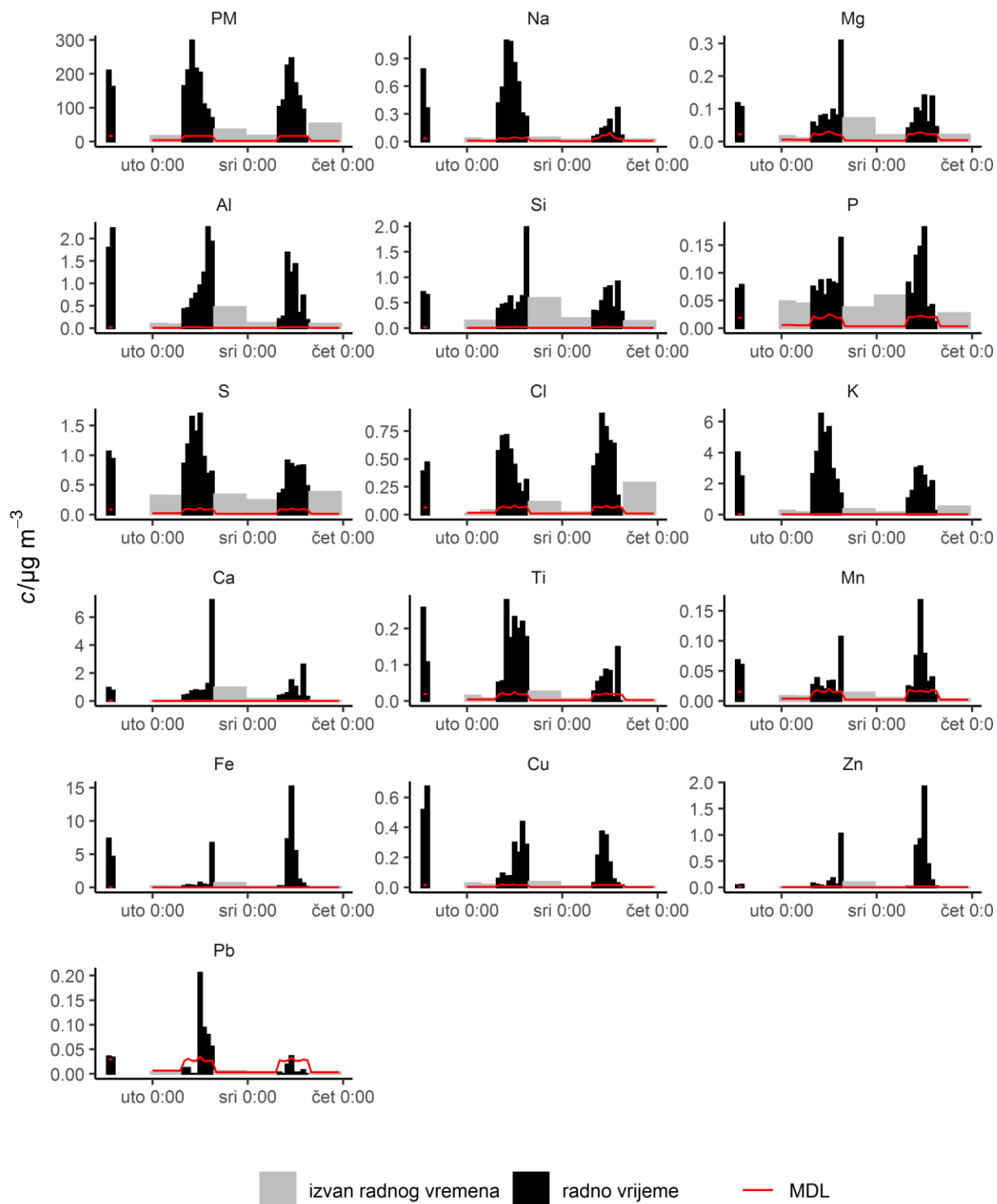
Slika 3.10. prikazuje vremenske promjene elementnih i $PM_{2,5}$ koncentracija tijekom drugog razdoblja uzorkovanja u prvoj radionici. Zbog pogreške, u razdoblju od 10 do 11 h nije bilo uzorkovanja. Gotovo svi elementi pokazuju vrlo jasnu povezanost s radnim vremenom u radionici. Na samom početku radnog dana koncentracije naglo rastu, tijekom radnog vremena variraju ovisno o radnom tempu, a na kraju radnog vremena naglo padaju. Na kraju drugog radnog dana taj pad koncentracija nije jasno vidljiv kod nekih elemenata pa tako $PM_{2,5}$, P, Cr, Fe, Ni i Cu imaju jasno povećanje koncentracija u razdoblju od 16 do 18 h, što znači da su u tom vremenu vršeni poslovi i izvan radnog vremena. Kod tih elemenata je u sljedećoj noći zabilježena veća koncentracija nego u ostalim noćima.



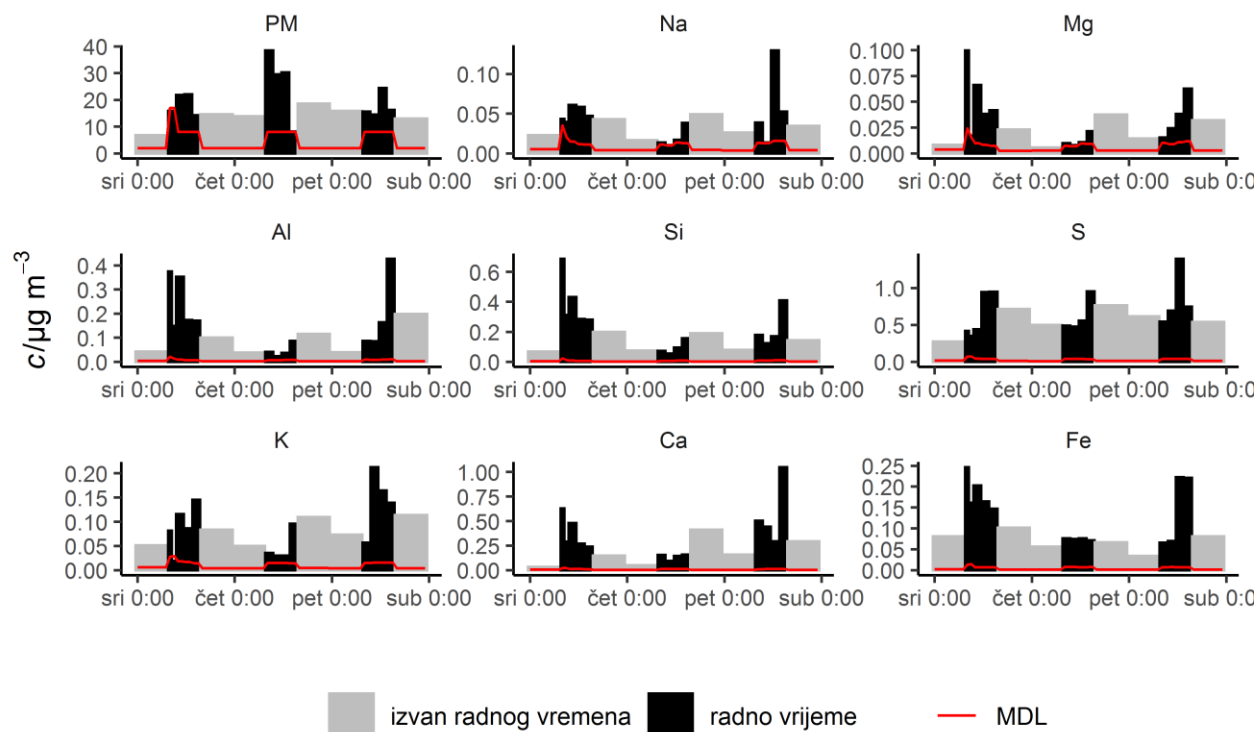
Slika 3.9. Vremenske promjene 12-satnih koncentracija tijekom **prvog razdoblja uzorkovanja** u **prvoj radionici** za obradu metala.



Slika 3.10. Vremenske promjene koncentracija tijekom **drugog razdoblja uzorkovanja** u **prvoj radionici** za obradu metala.



Slika 3.11. Vremenske promjene koncentracija u **drugoj radionici** za obradu metala. Prikazana je i granica detekcije (MDL).



Slika 3.12. Vremenske promjene koncentracija u **trećoj radionici** za obradu metala. Prikazana je i granica detekcije (MDL).

Slike 3.11. i 3.12. prikazuju vremenske promjene elementnih i $PM_{2,5}$ koncentracija u drugoj i trećoj radionici u kojima se izrađuje aluminijska stolarija. U drugoj radionici (slika 3.11.) koncentracije $PM_{2,5}$ su bile značajno veće nego na vanjskom prostoru, ali je sastav čestica bio vrlo sličan kao u vanjskom zraku, budući da su najzastupljeniji elementi bili Al, Si, S, K, Ca i Fe. Elementne koncentracije jasno su pratile radni ritam radionice. Iako su se očekivale koncentracije Al koje bi bile daleko najznačajnije od svih, koncentracije Al su ipak bile manje od koncentracija K, što ukazuje na to da rezanje aluminijskih profila nije bio najznačajniji izvor lebdećih čestica. Moguće je da je najznačajniji izvor lebdećih čestica u ovoj radionici resuspenzija čestica koje su otprije prisutne iz vanjskih izvora, budući da je resuspenzija poznata kao bitan izvor čestica uslijed radnih aktivnosti [49], [56]. Tijekom drugog dana uzorkovanja zabilježene su koncentracije Pb značajno veće od MDL-a. Iako su ove koncentracije mnogo manje od propisane granične vrijednosti, svijest o štetnosti Pb je sve veća te se potencijalna produkcija Pb u ovoj radionici svakako treba istražiti.

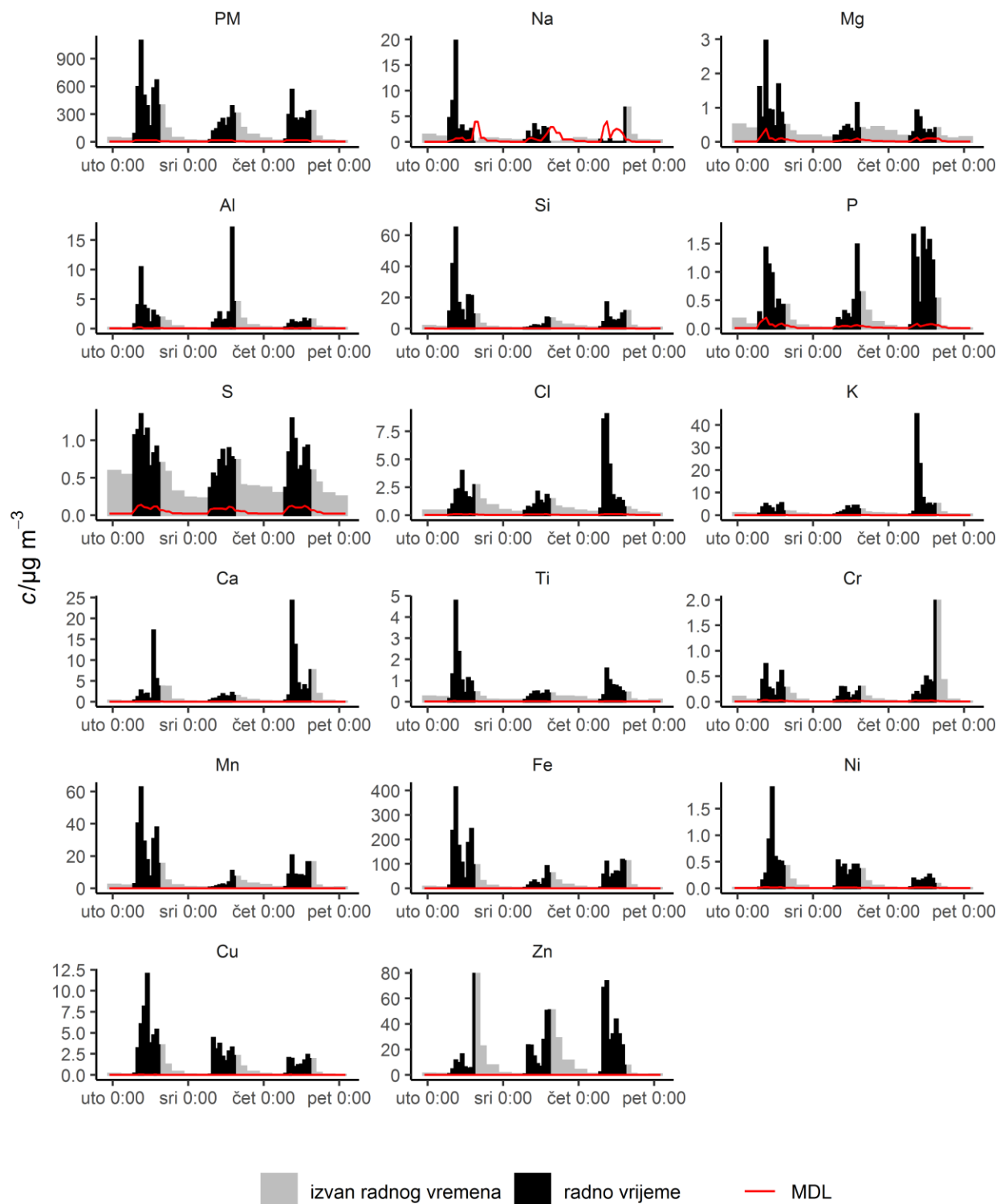
U trećoj su radionici $PM_{2,5}$ i elementne koncentracije bile vrlo slične onima mjerenima u vanjskom prostoru u gradu Rijeci [47]. Najzastupljeniji elementi bili su Al, Si, S i Ca, no ni ovdje

Al nije prevladavao. Ne primjećuje se ni značajan dnevni hod koncentracija zbog radnog ritma pa se može zaključiti da se u ovoj radionici radnim procesima nisu producirale značajne količine lebdećih čestica.

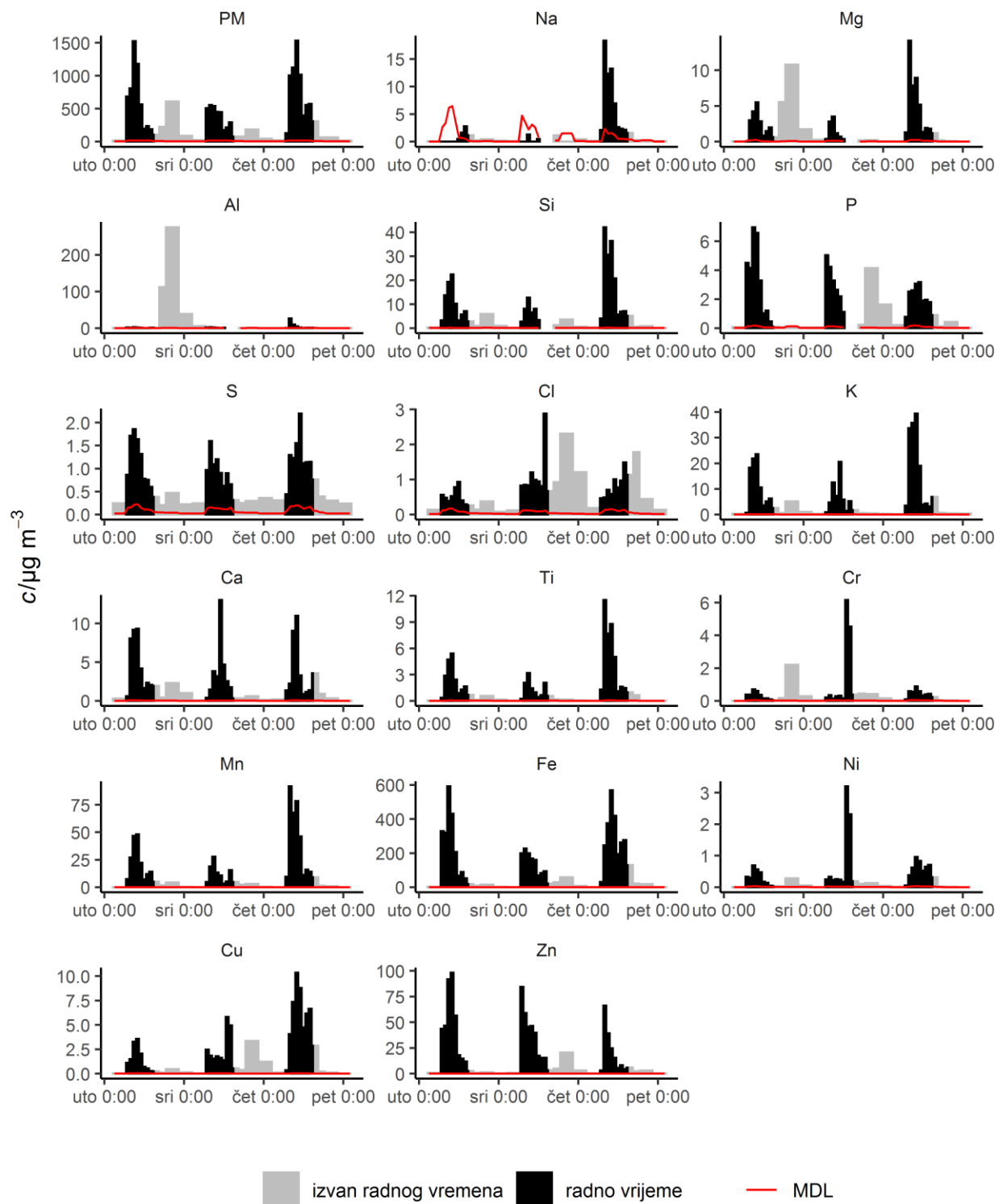
Slike 3.13. i 3.14 **Slika 3.13.** prikazuju elementne i $PM_{2,5}$ koncentracije tijekom tri dana uzorkovanja u četvrtoj i petoj radionici koje su dio iste tvrtke za obradu metala. Prikazane koncentracije vrlo su dobro pratile radne aktivnosti u radionicama, budući da je radno vrijeme radionica od 7:30 do 15:30. U početku radnog vremena vidljiv je nagli ili umjereni rast koncentracija. Tijekom radnog vremena koncentracije su varirale ovisno o aktivnostima te se na kraju i poslije radnog vremena polako spuštale na prosječne noćne koncentracije. Mn i Fe su pokazale gotovo jednako ponašanje u četvrtoj radionici: u prvom radnom danu koncentracije su bile vrlo visoke te su pokazivale dva maksimuma (između kojih je možda pauza za ručak), dok su tijekom druga dva dana koncentracije bile značajno manje. $PM_{2,5}$, Ti, Ni i Cu su pokazali vrlo sličan hod kao Mn i Fe. Budući da se pretpostavlja da se Mn dominantno producira zavarivanjem, zaključuje se da je u ovoj radionici zavarivanje bio dominantan izvor lebdećih čestica.

U petoj radionici Fe i Mn nisu pokazali toliko sličan hod. Naime, u radionici se provodi rezanje čelika plazmom, a zavarivanje se provodi u odvojenom odjeljku, pa se može zaključiti da su ovdje lebdeće čestice producirane i rezanjem i zavarivanjem. Fe zbog toga ima veliku korelaciju i s Cu i Zn (slika 3.7.). Tijekom prvog radnog dana, nakon radnog vremena, vidljiv je porast koncentracija Al i Mg, što može ukazivati na izvor izvan radionice, ali unutar iste tvrtke, budući da se u toj tvrtci na drugoj lokaciji vrši obrada aluminija. Koncentracije Na su bile značajno veće od MDL-a jedino u trećem danu uzorkovanja. Cr i Ni su pokazali istovremeno povećanje koncentracija tijekom dva sata u drugom danu uzorkovanja.

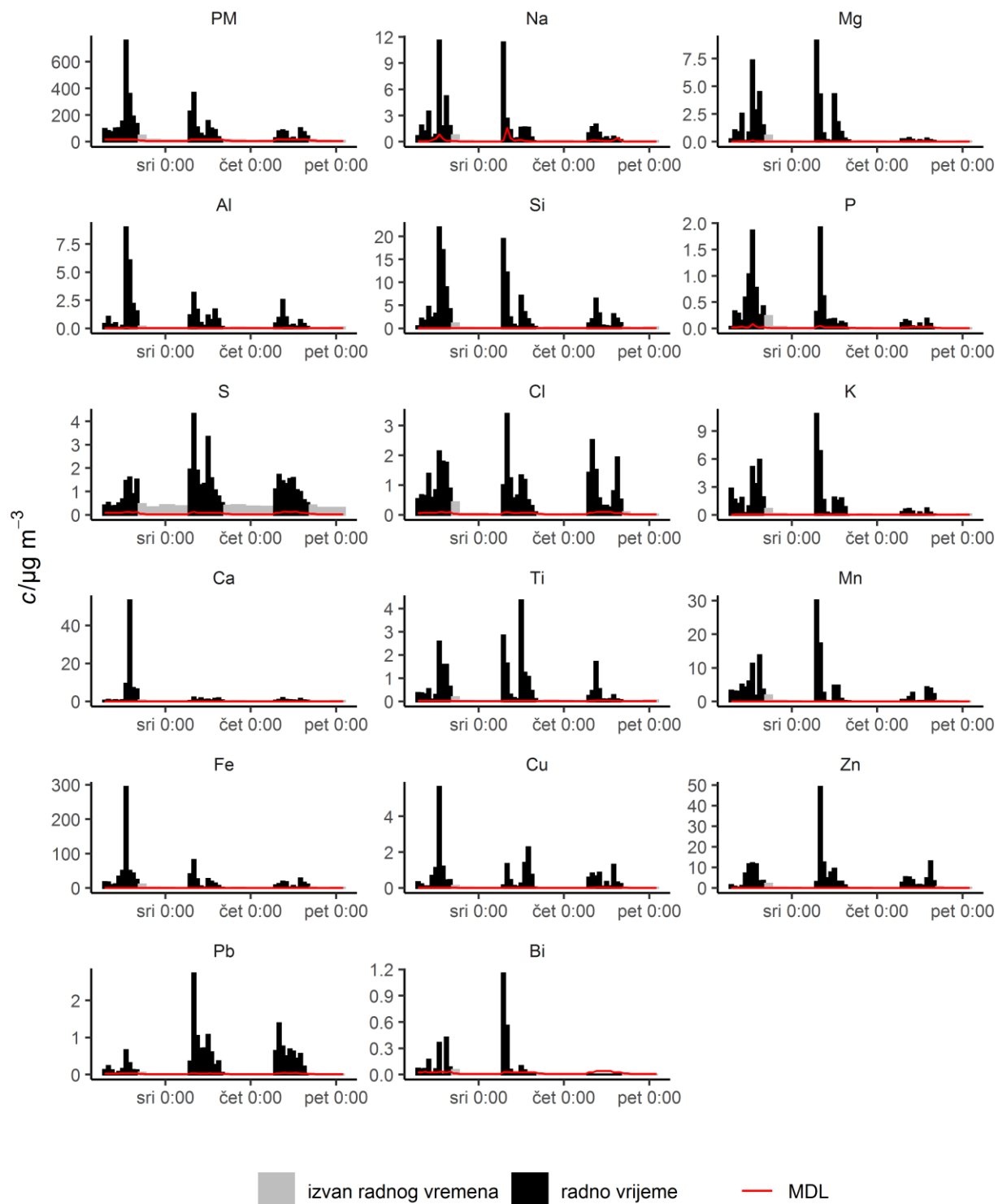
U obje radionice S je imao najmanje izraženu dnevnu promjenu koncentracija jer su njegovi izvori pretežno vanjski, pa su tako maksimalne koncentracije S u ovim radionicama još uvijek bile u rasponu koncentracija mjerenih na vanjskom zraku [47].



Slika 3.13. Vremenske promjene koncentracija u **četvrtoj radionici** za obradu metala. Prikazana je i granica detekcije (MDL).



Slika 3.14. Vremenske promjene koncentracija u **petoj radionici** za obradu metala. Prikazana je i granica detekcije (MDL).

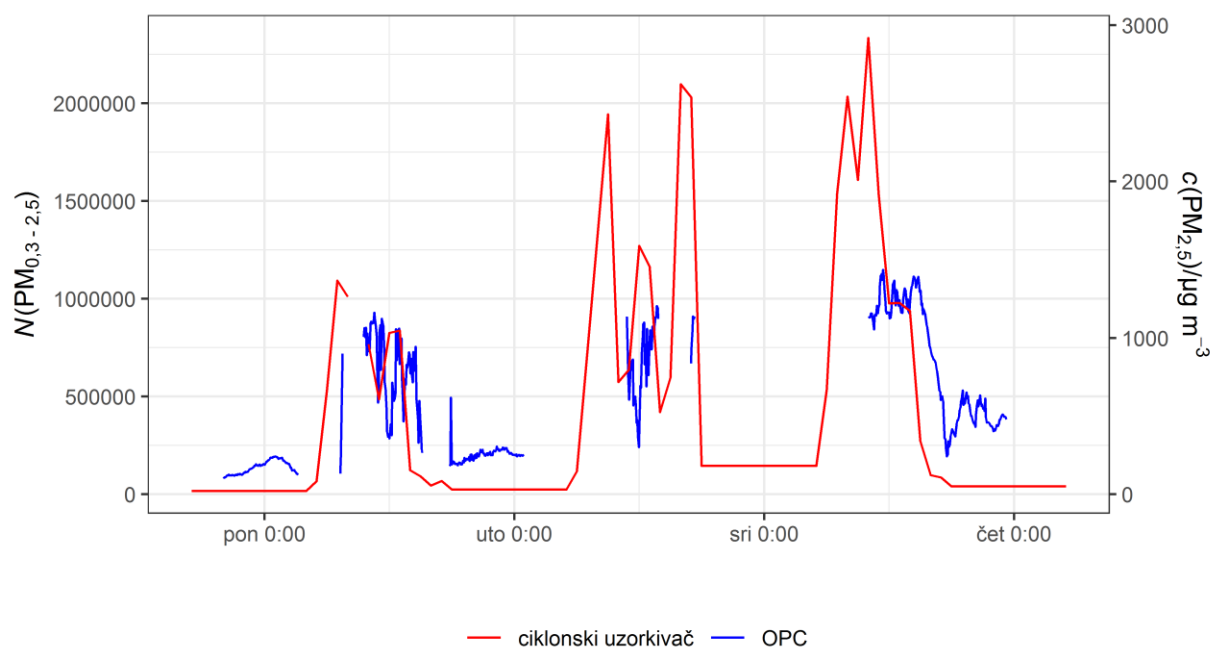


Slika 3.15. Vremenske promjene koncentracija u **šestoj radionici** za obradu metala. Prikazana je i granica detekcije (MDL).

Slika 3.15. prikazuje vremenske promjene elementnih i PM_{2,5} koncentracija izmjerenih u šestoj radionici za obradu metala. U ovoj radionici koncentracije nisu postigle onoliko visoke vrijednosti kao u drugim radionicama za obradu čelika, ali je ipak vidljiva njihova jasna povezanost s radnim tempom. Izraženi maksimum koncentracija Fe, Ni, Cu i PM_{2,5} vidljiv je za uzorak tijekom prvog dana od 13:00 do 14:00. Mn i Fe ne pokazuju vrlo jasnu povezanost, po čemu se može zaključiti da zavarivanje nije bio najznačajniji izvor čestica u ovoj radionici (u radionici se provode i rezanje i brušenje). Najmanje izražene promjene tijekom razdoblja uzorkovanja pokazao je S, kao i u prošlim radionicama. Koncentracije Pb su u ovoj radionici bile veće nego u bilo kojoj drugoj radionici, što bi svakako trebalo detaljnije istražiti. Jedino su u ovoj radionici izmjerene koncentracije Bi, i to u prvom i drugom danu uzorkovanja. Bi se koristi u nekim slučajevima kao primjesa u nehrđajućem čeliku te kao dodatak pri zavarivanju. Budući da Bi i Mn u ovoj radionici imaju vrlo snažnu korelaciju (slika 3.8.), može se zaključiti da je Bi u ovoj radionici produciran zavarivanjem.

3.1.3. Rezultati dobiveni optičkim uzorkivačima

Optički uzorkivači su u većini radionica prikupljali podatke dulje od ciklonskog i na mnogo finijoj vremenskoj rezoluciji pa prikupljeni podaci upotpunjuju podatke ciklonskog uzorkivača. U prvoj radionici, zbog niza tehničkih problema, optički uzorkivač (Trotec PC220) nije bio uključen tijekom cijelog vremena uzorkovanja ciklonskim uzorkivačem, pa su prikupljeni podaci slabije kvalitete. U ostalim je radionicama korišten uzorkivač PMS5003. U drugoj radionici ciklonski je uzorkivač prikupljao podatke prije, ali ne i za vrijeme rada ciklonskog uzorkivača.

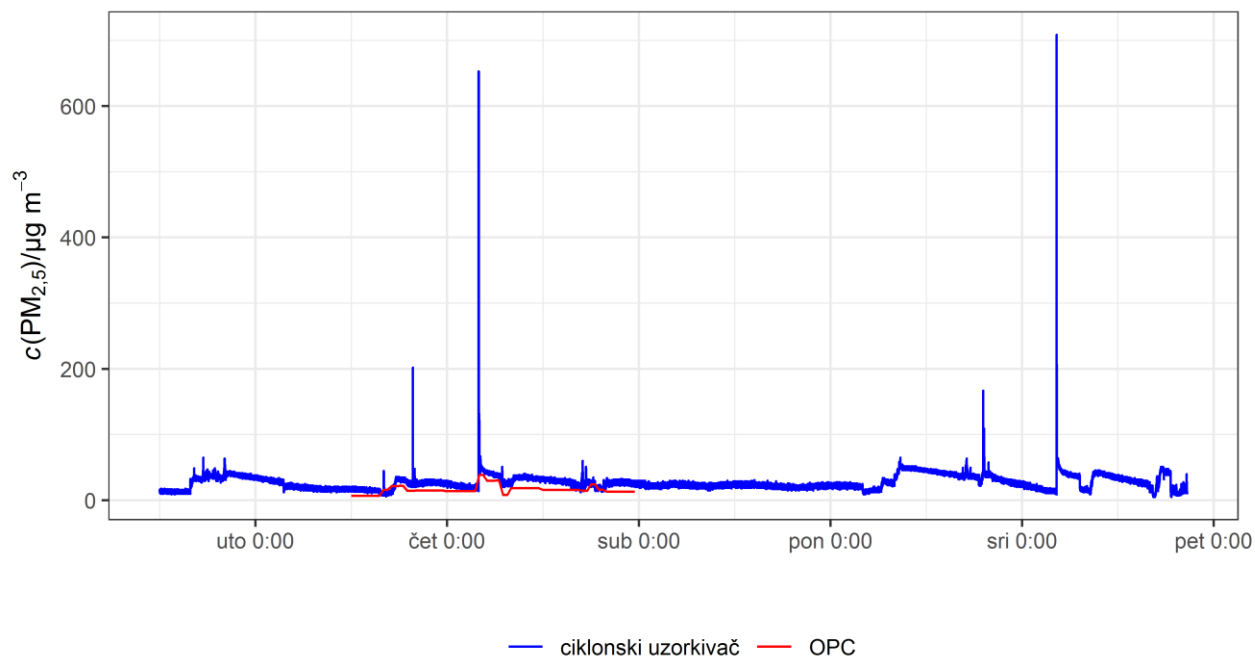


Slika 3.16. Vremenski slijed brojčanih koncentracija ($0,3\ \mu m < d < 2,5\ \mu m$) izmjerenih optičkim (OPC) i masenih $PM_{2,5}$ koncentracija izmjerenih ciklonskim uzorkivačem čestica u **prvoj radionici** za obradu metala tijekom drugog razdoblja uzorkovanja.

Slika 3.16. prikazuje koncentracije $PM_{2,5}$ izmjerene ciklonskim i optičkim uzorkivačem u prvoj radionici tijekom drugog razdoblja uzorkovanja. Optički uzorkivač je prikupljao samo brojčane koncentracije čestica u šest frakcija, a ovdje su prikazane koncentracije za sve čestice promjera od $0,3$ do $2,5\ \mu m$. Na žalost, optički uzorkivač nije mjerio cijelo vrijeme, a u slučajevima kada je uzorkovao, mjerio je koncentracije koje su samo donekle slične koncentracijama određenima gravimetrijski.

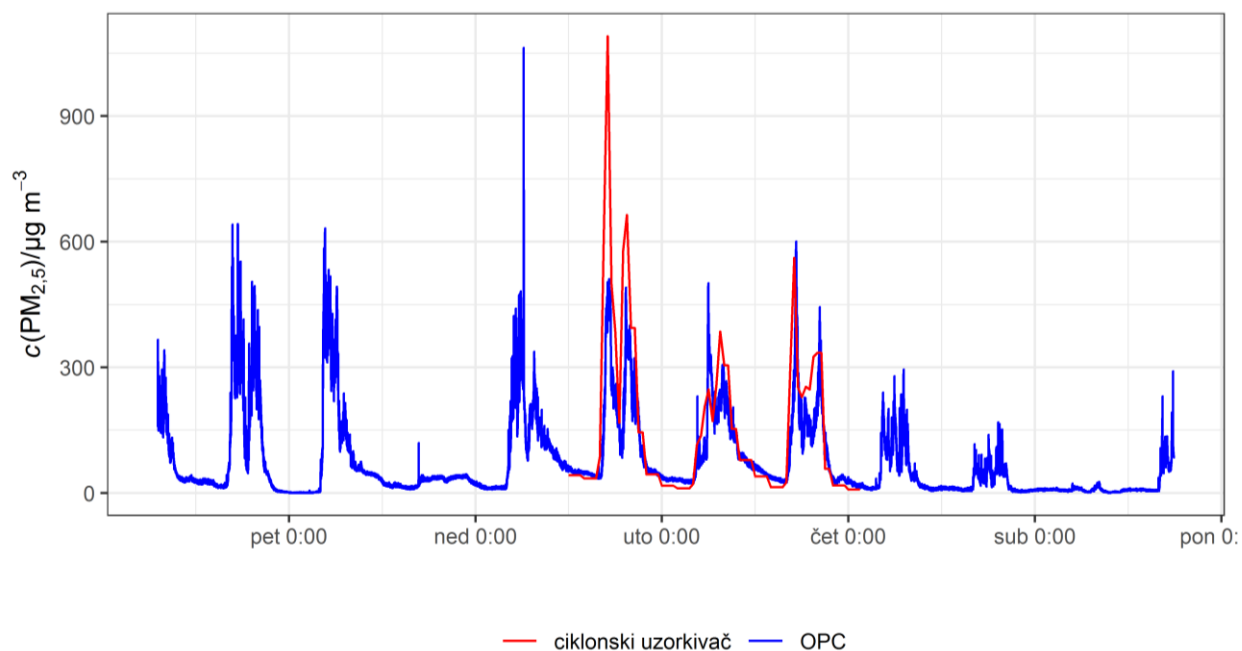
Slika 3.17. prikazuje masene koncentracije $PM_{2,5}$ dobivene ciklonskim i optičkim uzorkivačem PMS5003 u trećoj radionici. Koncentracije dobivene optičkim uzorkivačem imaju

nekoliko vrlo izraženih kratkotrajnih maksimuma koje ciklonski uzorkivač nije mogao zabilježiti zbog manje vremenske rezolucije, a moguće je i da su to pogreške instrumenta. Ako se zanemare ove epizode, poklapanje dviju metoda je relativno dobro. Također se može primijetiti da su dani uzorkovanja donekle slični ostalim radnim danima koji su obuhvaćeni optičkim uzorkovanjem.



Slika 3.17. Vremenski slijed PM_{2.5} koncentracija izmjerenih optičkim (OPC) i ciklonskim uzorkivačem čestica u trećoj radionici za obradu metala.

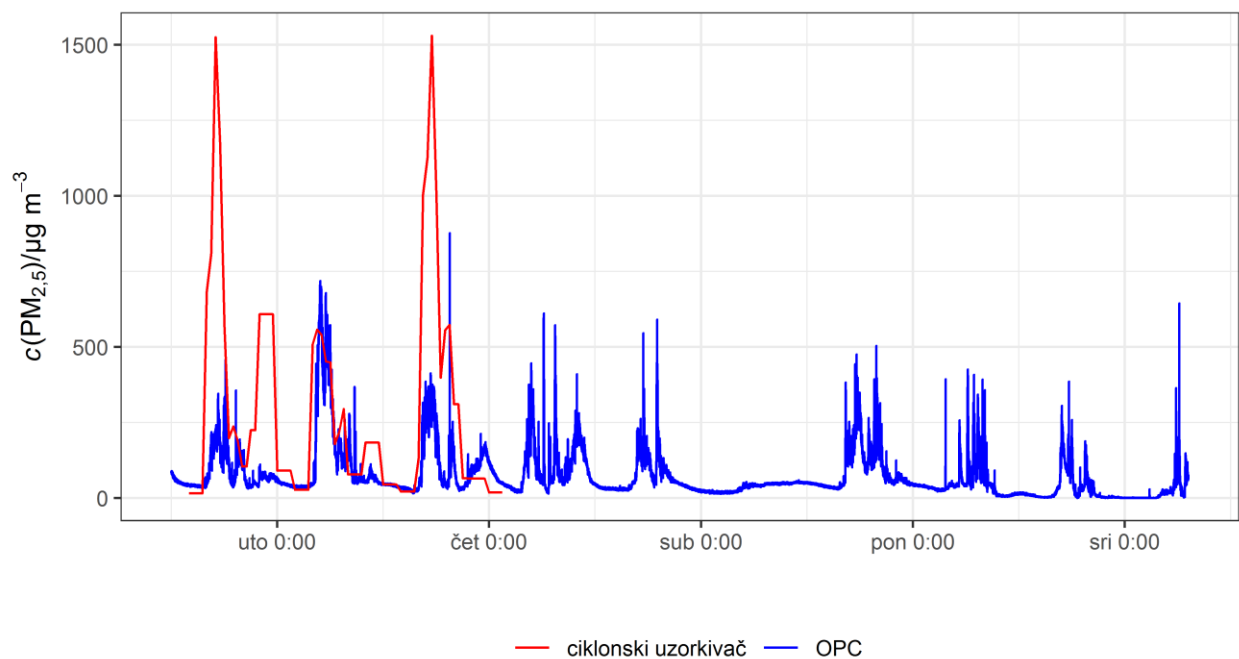
Slika 3.18. prikazuje vremenski slijed PM_{2.5} koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u četvrtoj radionici. Poklapanje rezultata dviju metoda je vrlo dobro. Iz koncentracija izmjerenih optičkim uzorkivačem u danima izvan glavnog mjerenja može se zaključiti da su odabrani dani tipični za radionicu.



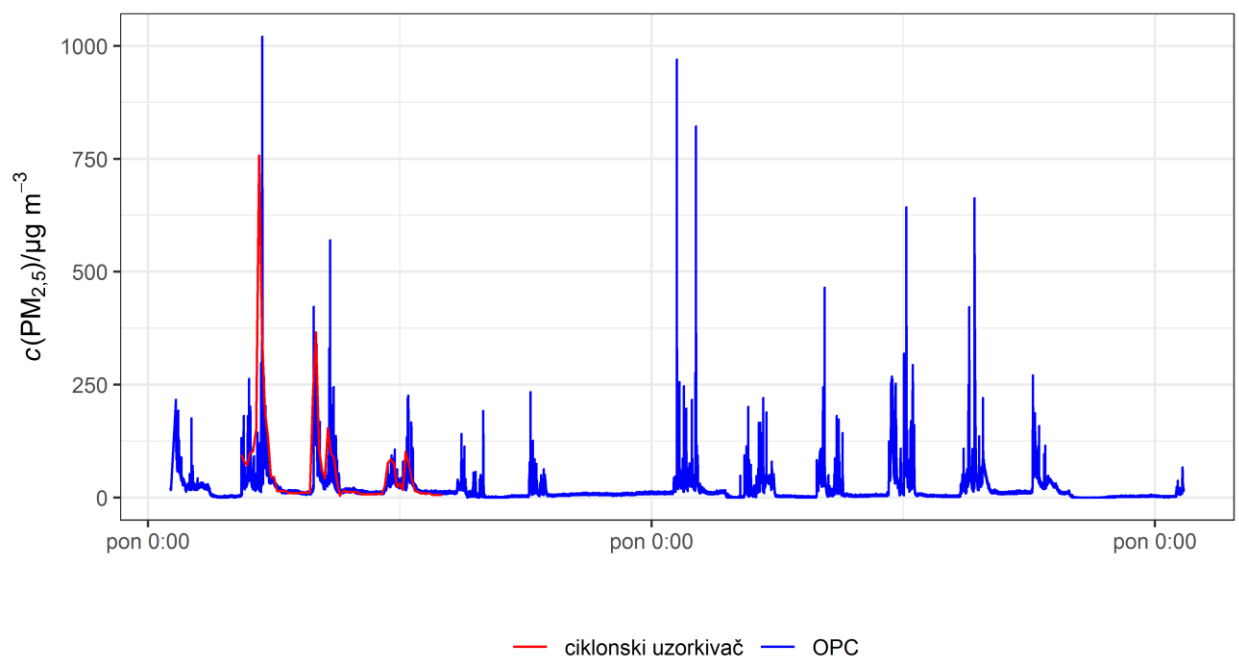
Slika 3.18. Vremenski slijed koncentracija PM_{2,5} izmjerenih optičkim (OPC) i ciklonskim uzorkivačem čestica u četvrtoj radionici za obradu metala.

Slika 3.19. prikazuje vremenski slijed PM_{2,5} koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u petoj radionici. Tijekom tri dana uzorkovanja ciklonskim uzorkivačem vidljivo je značajno razilaženje koncentracija izmjerenih na dva načina. Na samom početku prvog dana uzorkovanja ciklonski je uzorkivač izmjerio vrlo visoku koncentraciju pa je možda zrak pun čestica doveo do saturacije optičkog brojača i do njegove nepouzdanosti u tom danu. Tijekom drugog dana uzorkovanja, kada ciklonski uzorkivač ne bilježi vrlo velike koncentracije, razlika koncentracija nije vrlo značajna, no u trećem danu se ponavlja situacija od prvog dana. Zbog ovoga, koncentracije izmjerene optičkim brojačem u ostalim danima, kada ciklonski uzorkivač nije radio, ne mogu se smatrati pouzdanima.

Slika 3.20. prikazuje PM_{2,5} koncentracije izmjerene ciklonskim i optičkim uzorkivačem u šestoj radionici. Slično kao u prethodnim radionicama, slaganje dvaju uzorkivača je dosta dobro, a dani odabrani za uzorkovanje su tipični za radionicu.



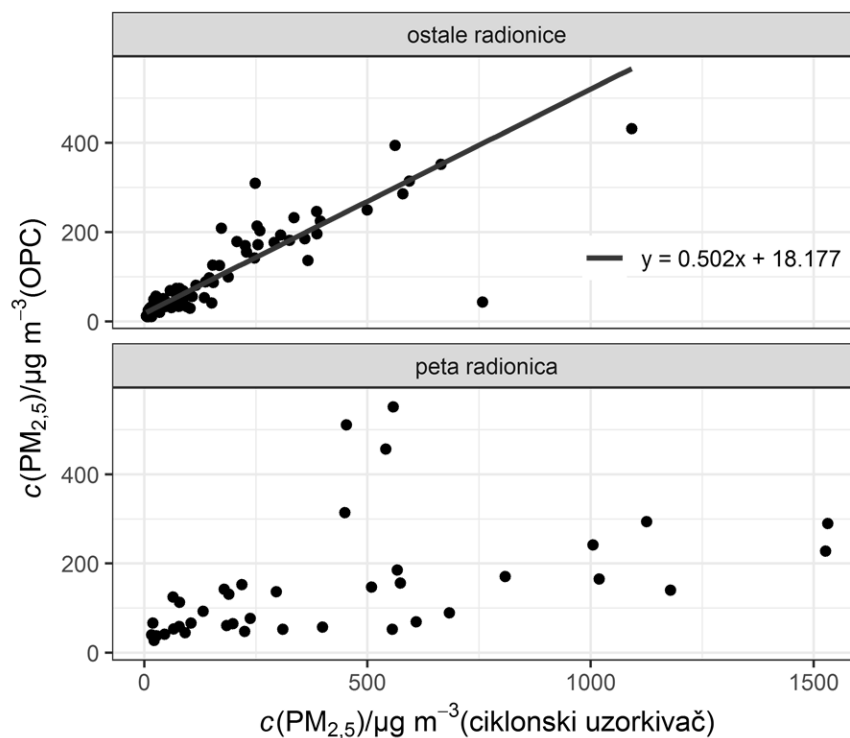
Slika 3.19. Vremenski slijed koncentracija $PM_{2.5}$ izmjerenih optičkim (OPC) i ciklonskim uzorkivačem čestica u **petoj radionici** za obradu metala.



Slika 3.20. Vremenski slijed koncentracija $PM_{2.5}$ izmjerenih optičkim (OPC) i ciklonskim uzorkivačem čestica u **šestoj radionici** za obradu metala.

U svim usporednim prikazima ciklonskog i optičkog uzorkivača PMS5003 može se uočiti da optički uzorkivač precjenjuje male, a podcjenjuje velike koncentracije čestica. U petoj radionici je u dva dana uslijed vrlo visokih koncentracija došlo do takve saturacije optičkog brojača da koncentracije koje je izmjerio uopće nisu realne (ukoliko koncentracije mjerene ciklonskim uzorkivačem uzmemo kao pouzdane).

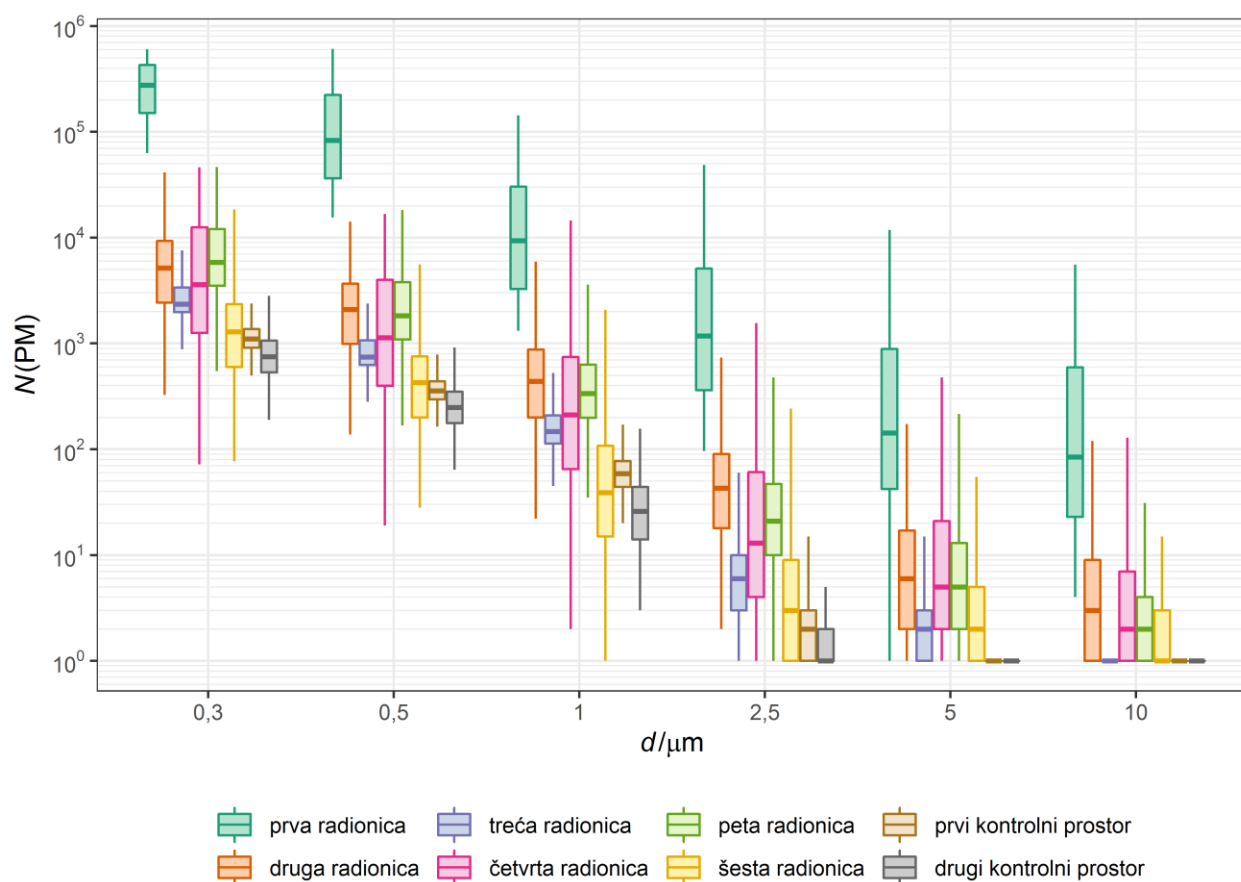
Kalibracijska krivulja je zbog ovih razloga napravljena samo prema podacima iz treće, četvrte i šeste radionice te je prikazana na slici 3.21. Dobiven je korelacijski koeficijent $R = 0,87$. Kalibracijski pravac je dobiven kvantilnom regresijom, čime je smanjen utjecaj stršećih vrijednosti na jednadžbu pravca. Pravac ima pozitivan odsječak na ordinatnoj osi, što objašnjava precjenjivanje malih koncentracija. Graf raspršenja za petu radionicu ne pokazuje linearnu ovisnost koncentracija OPC-a o koncentracijama prema ciklonskom uzorkivaču.



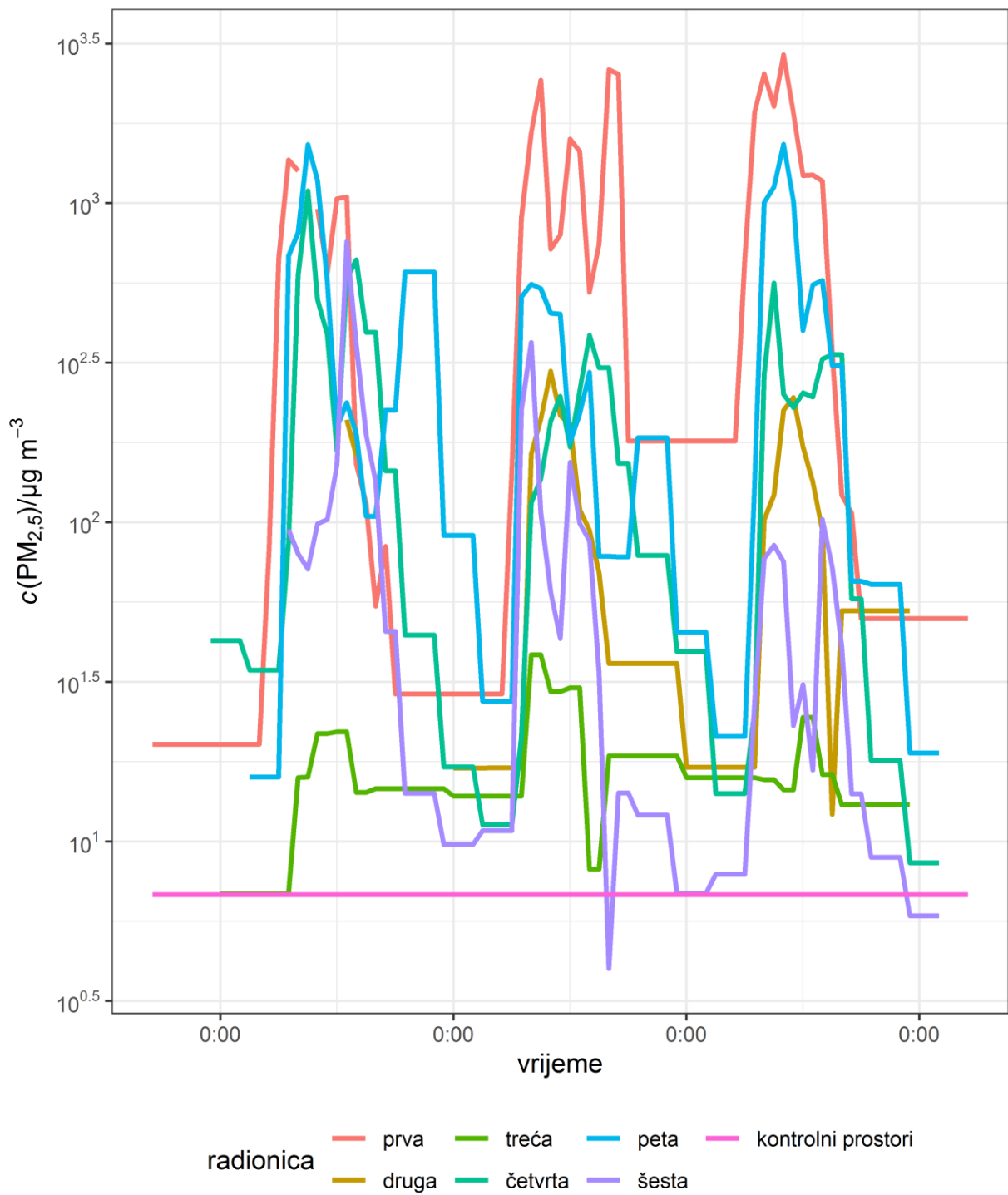
Slika 3.21. Ovisnost koncentracija $PM_{2.5}$ izmjerenih optičkim uzorkivačem (OPC) o koncentracijama izmjerenim ciklonskim uzorkivačem. Rezultati su prikazani posebno za petu radionicu i posebno za ostale radionice u kojima je izvršeno usporedno mjerenje dvama uzorkivačima. Kalibracijska krivulja je, zajedno s jednadžbom regresije, prikazana samo za ostale radionice.

3.1.4. Usporedba radionica

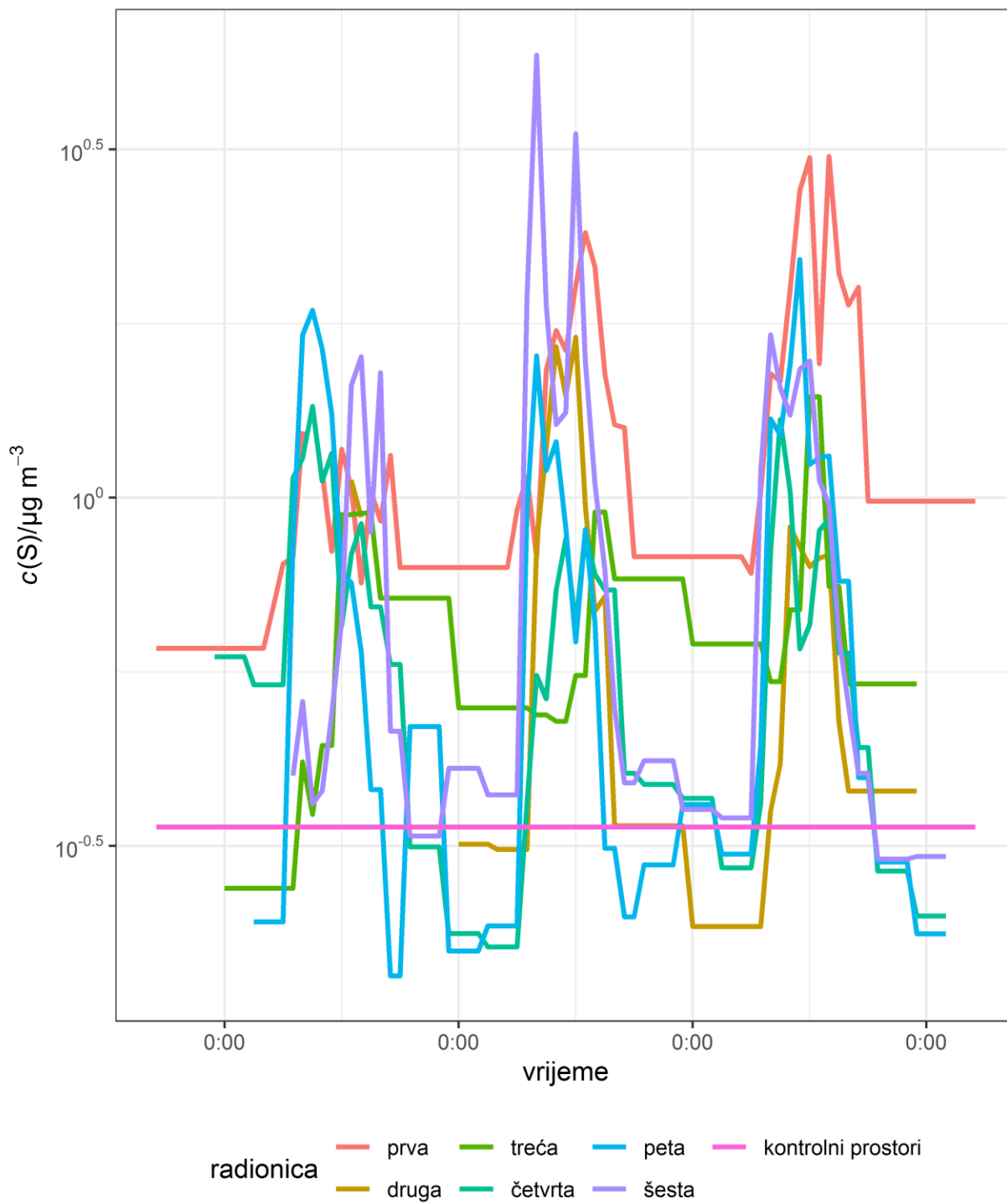
Slika 3.22. prikazuje raspodjele lebdećih čestica po veličini, prema brojčanim koncentracijama izmjerenim optičkim brojačem čestica, u svakoj od šest radionica te u dva kontrolna prostora. Prikazani su medijani, 1. i 3. kvartil te rasponi brojčanih koncentracija, bez stršećih vrijednosti. Podaci za prvu radionicu su prikupljeni Trotec PC220 uzorkivačem, dok je u ostalim radionicama korišten uzorkivač PMS5003. Raspodjele su vrlo slične u svim prostorima. U svim radionicama je vidljivo da su najmanje čestice brojem najprisutnije, što je u skladu s prikazom na slici 3.1.



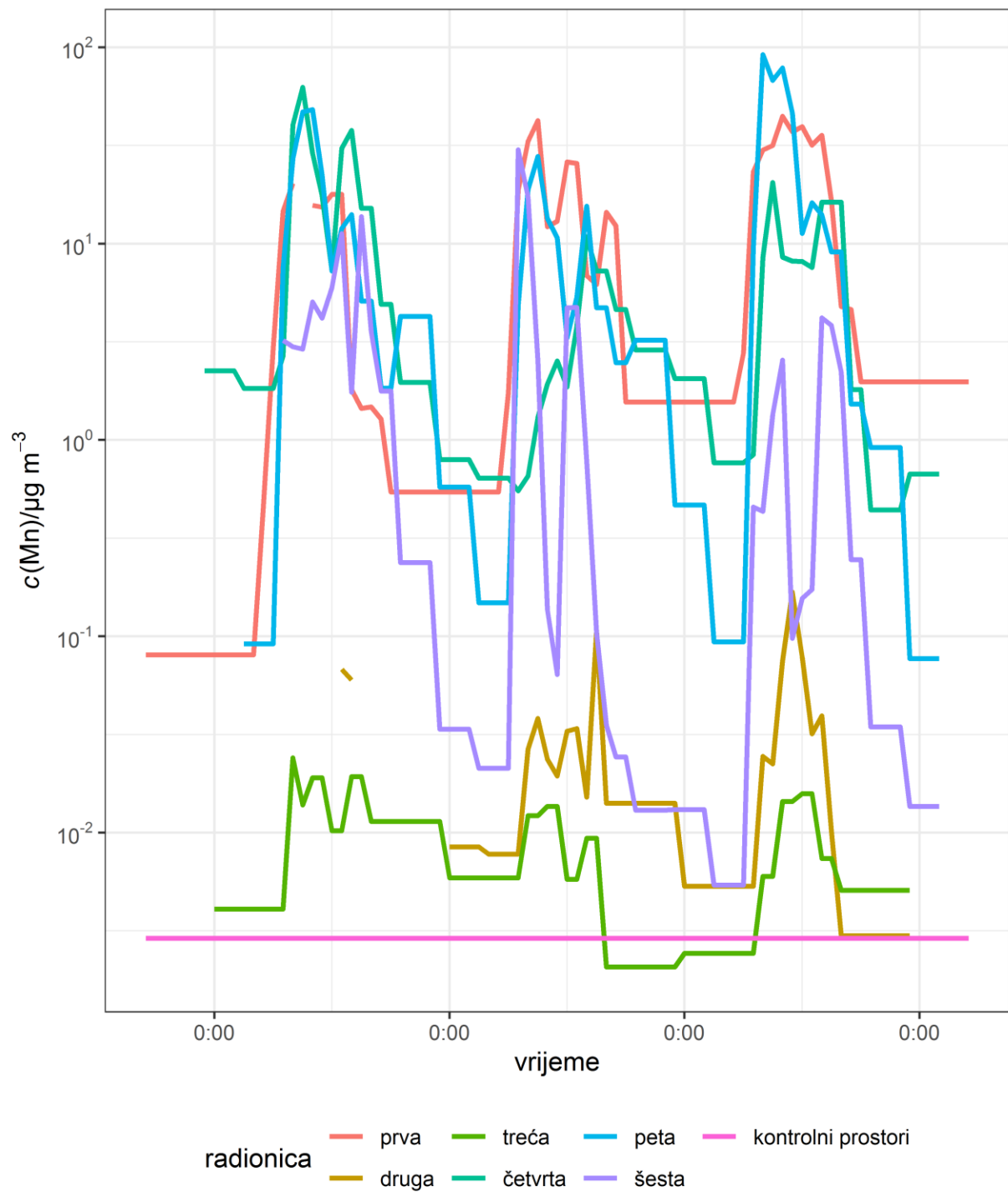
Slika 3.22. Raspodjela čestica prema veličini u svim radionicama za obradu metala te u kontrolnim radnim prostorima. Prikazani su medijani, prvi i treći kvartili te rasponi, bez stršećih vrijednosti.



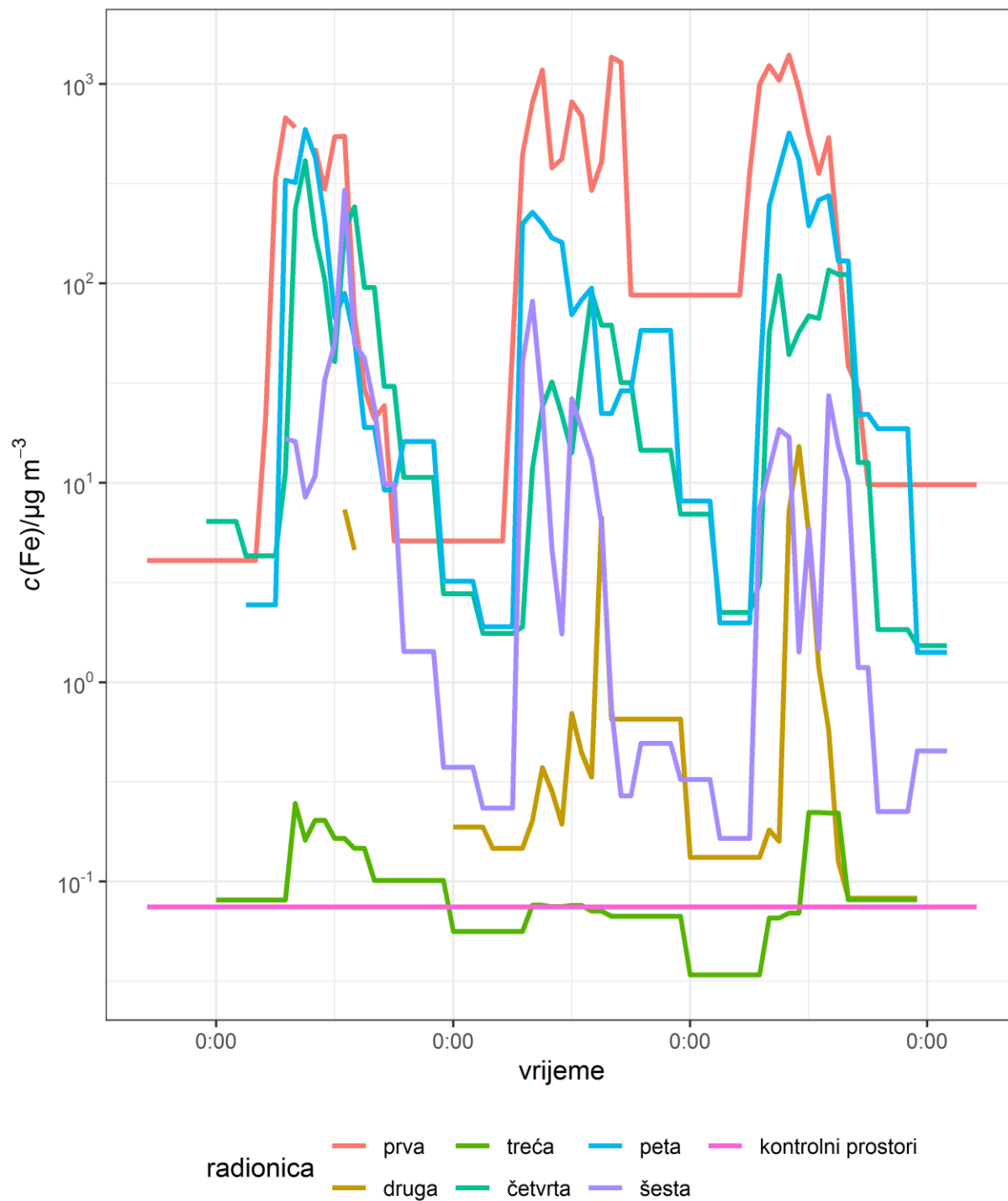
Slika 3.23. Usporedni prikaz koncentracija $\text{PM}_{2.5}$ u svim radionicama i kontrolnim prostorima.



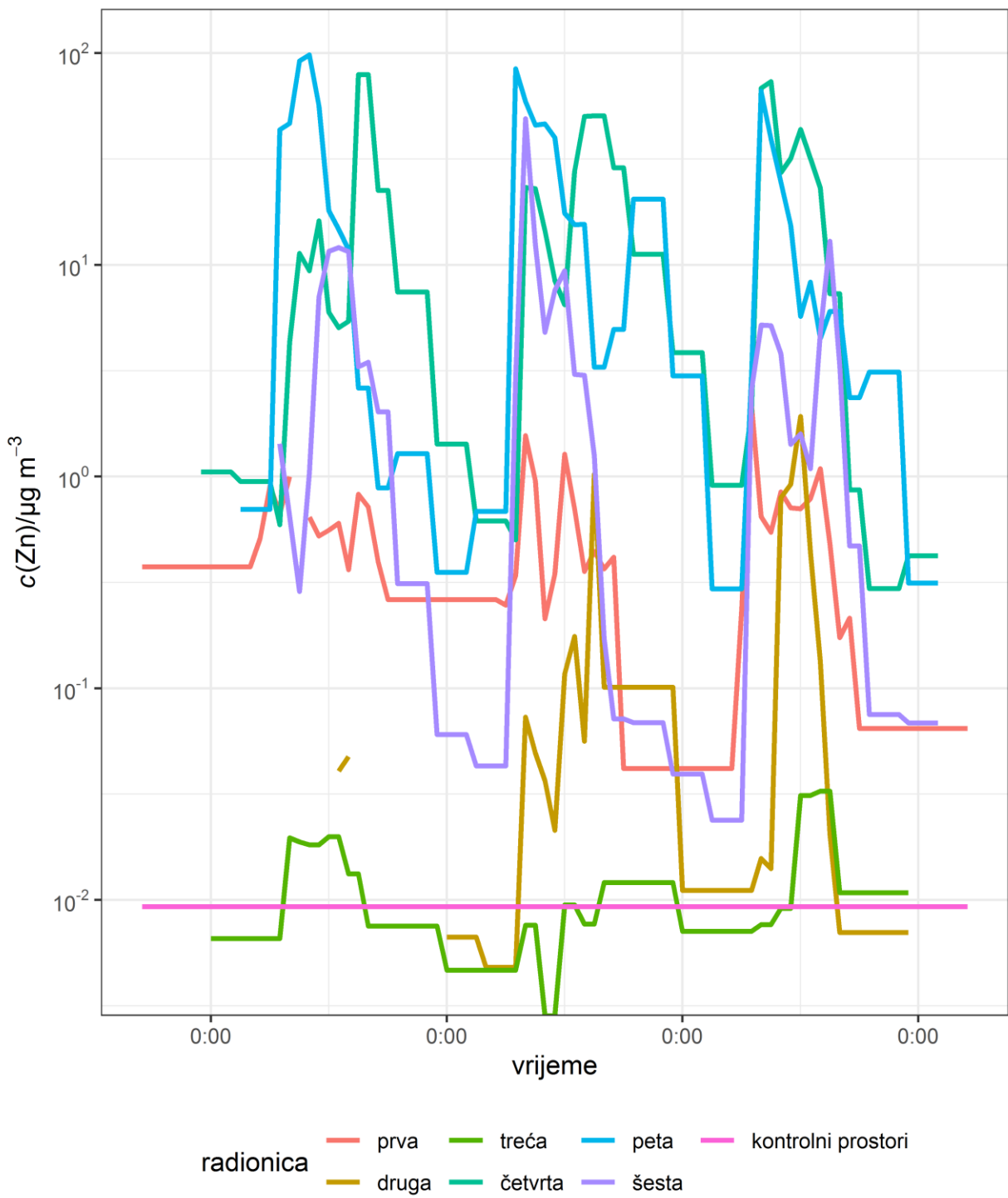
Slika 3.24. Usporedni prikaz koncentracija S u svim radionicama i kontrolnim prostorima.



Slika 3.25. Usporedni prikaz koncentracija Mn u svim radionicama i kontrolnim prostorima.



Slika 3.26. Usporedni prikaz koncentracija Fe u svim radionicama i kontrolnim prostorima.



Slika 3.27. Usporedni prikaz koncentracija Zn u svim radionicama i kontrolnim prostorima.

Radionice se međusobno znatno razlikuju po izmjerenim koncentracijama PM_{2,5} (slika 3.22.) i njihovom elementnom sastavu. Kako bi se dao usporedni pregled koncentracija po radionicama, na slikama 3.22 – 3.26. prikazani su vremenski nizovi koncentracija PM_{2,5}, S, Mn, Fe i Zn. Na slikama su prikazane i prosječne koncentracije u dva kontrolna prostora.

Kod svih elemenata najizraženiji dnevni hod i najviše koncentracije postignute su u radionicama za obradu čelika (prva, četvrta, peta i šesta radionica). U trećoj radionici gotovo da i nema dnevnog hoda niti za jedan element, a koncentracije su istog ili sličnog reda veličine kao u kontrolnim prostorima. U drugoj radionici su koncentracije znatno veće nego u trećoj te je vidljiv određeni dnevni hod, no niti približno onoliko izražen kao u radionicama za obradu čelika. U mnogim slučajevima koncentracije su tijekom noći spuštene na vrijednosti zabilježene u kontrolnim prostorima. Najizraženija razlika među radionicama vidljiva je kod Fe i Mn, koji su tipični za obradu, a posebno zavarivanje čelika.

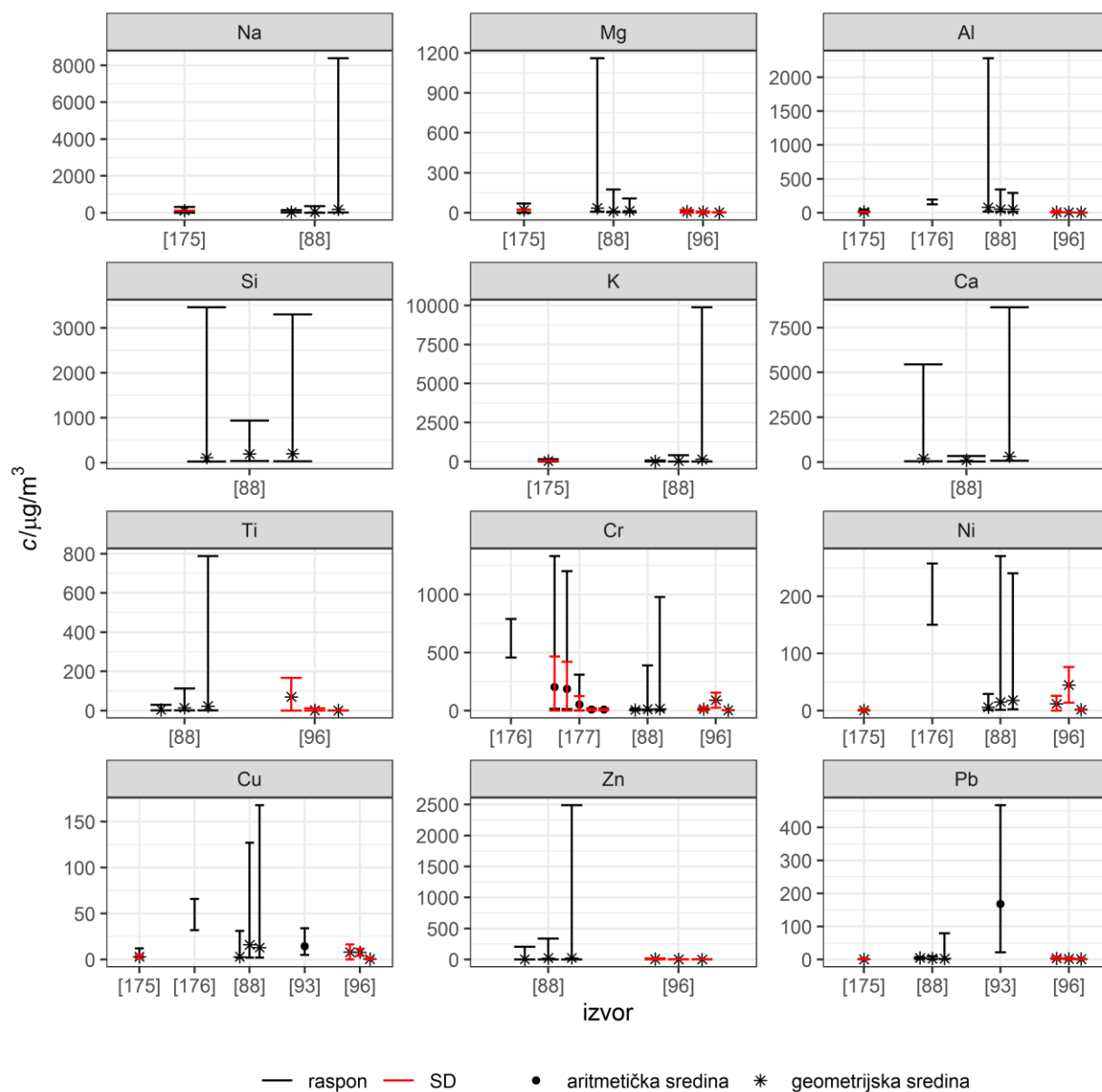
Koncentracije Zn u prvoj radionici imaju vrlo slabo izražen dnevni hod, za razliku od ostalih radionica za obradu čelika (četvrta, peta i šesta radionica) gdje su dnevne promjene mnogo očitije, a koncentracije postižu mnogo veće vrijednosti nego u prvoj radionici. To ukazuje na različite vrste čelika koje su korištene u radionicama. U radionicama u kojim se obrađuje aluminij, hod Zn nije izražen, kao što je i očekivano.

3.1.5. Usporedba koncentracija u radionicama s rezultatima iz literature

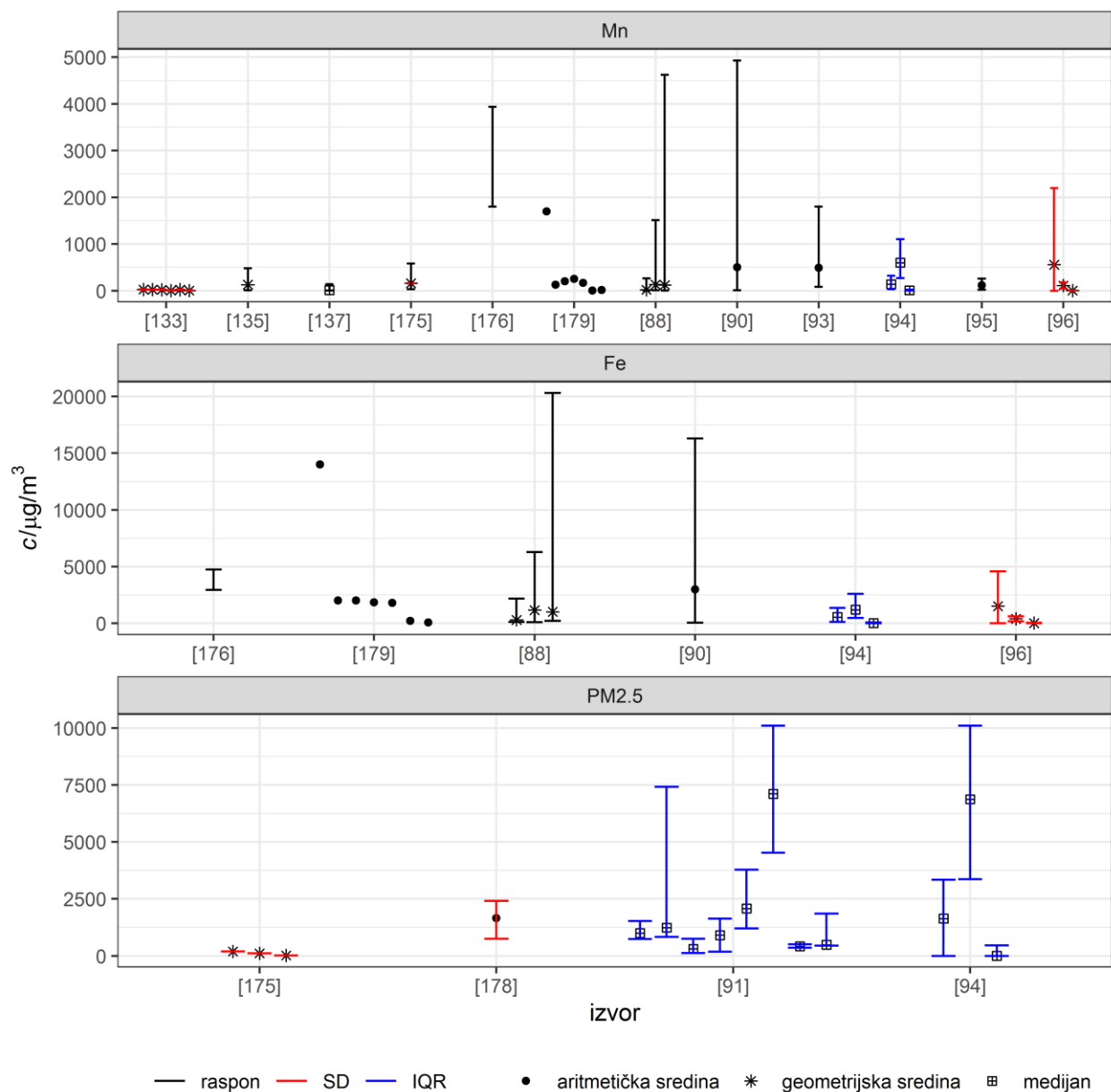
Slike 3.28. i 3.29. te Prilog 2 daju pregled koncentracija u radionicama za obradu metala pronađenih u literaturi [88], [90], [91], [93]–[96], [133], [135], [137], [175]–[179]. Prikazane koncentracije su izmjerene u radionicama koje se međusobno razlikuju po obrađivanom materijalu i vrsti obrade, ali i po ostalim radnim uvjetima pa su rasponi koncentracijama dosta veliki. U nekima od izvora promatralo se nekoliko različitih radnih procesa ili radnih uvjeta pa je u tim slučajevima dano po nekoliko podataka za isti literaturni izvor. U većini radionica iz literature uzorkovanje je provedeno osobnim uzorkivačima kojima se direktno mjeri izloženost radnika na radnome mjestu, a čime se dobivaju koncentracije koje su više od onih kod stacionarnih mjerenja, kao što je slučaj u ovom radu.

Koncentracije iz ovog rada su za svaki od elemenata i svaku od radionica unutar već objavljenih raspona, a najčešće su radionice po onečišćenju usporedive s manje onečišćenima iz

literature. U nekim su slučajevima u literaturi objavljene koncentracije i po nekoliko redova veličine veće nego u ovom radu



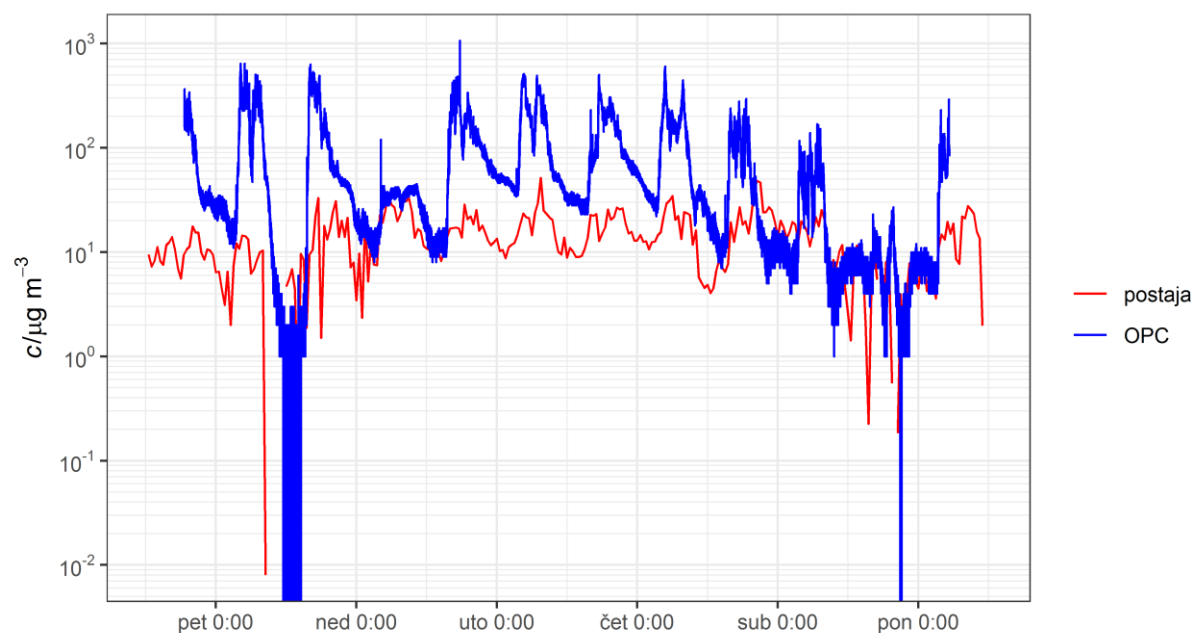
Slika 3.28. Prikaz elementnih koncentracija u lebdećim česticama izmjenjenih u radionicama za obradu metala dostupnih u literaturi [88], [93], [96], [175]–[177]. Ovisno o izvoru, prikazane su aritmetičke sredine, geometrijske sredine, standardne devijacije (SD) i rasponi izmjenjenih koncentracija.



Slika 3.29. Prikaz koncentracija Mn, Fe i $PM_{2.5}$ izmjerenih u radionicama za obradu metala dostupnih u literaturi [88], [90], [91], [93]–[96], [133], [135], [137], [175], [176], [178], [179]. Ovisno o izvoru, prikazane su aritmetičke sredine, geometrijske sredine, medijani, interkvartilni rasponi (IQR), standardne devijacije (SD) i rasponi izmjerenih koncentracija.

Tijekom razdoblja uzorkovanja optičkim uzorkivačem u četvrtoj radionici, bila je aktivna mjerna postaja udaljena oko 100 m od radionice, uključena u lokalnu mrežu praćenja kvalitete zraka [34]. Na slici 3.30. je dan usporedni prikaz koncentracija $PM_{2.5}$ izmjerenih optičkim uzorkivačem u četvrtoj radionici i na spomenutoj mjernoj postaji. Koncentracije iz naših mjerenja su za red veličine veće, ali koncentracije s mjerne postaje pokazuju dnevni i tjedni hod koji se ne

vidi kod ostalih mjernih postaja. Moguće je da produkcija čestica u ovoj radionici ili ostalim aktivnostima postrojenja (pjeskarenje, bojenje i sl.) utječe na koncentracije zabilježene na navedenoj mjernoj postaji, ali kako bise to utvrdilo, bilo bi potrebno provesti opsežnije istraživanje koje bi uključilo i eventualne ostale lokalne izvore onečišćenja.



Slika 3.30. Vremenski niz koncentracija $\text{PM}_{2.5}$ dobivenih optičkim uzorkivačem u četvrtoj radionici i koncentracija PM_{10} izmjerenih na obližnjoj mjernoj postaji.

3.2. Lebdeće čestice u kontrolnim prostorima

U kontrolnim je prostorima ciklonskim uzorkivačem prikupljeno samo šest 8-satnih uzoraka, no izmjerene elementne i $PM_{2,5}$ koncentracije su mnogo manje od onih u radnim prostorima, a također su vrlo slične koncentracijama mjerenima na vanjskom prostoru u gradu Rijeci [47]. U većini slučajeva koncentracije u kontrolnim prostorima su unutar prvog kvartila koncentracija u centru Rijeke (tablice 3.8. i 3.9.).

Raspodjela čestica po veličini u kontrolnim prostorima već je prikazana na slici 3.22.

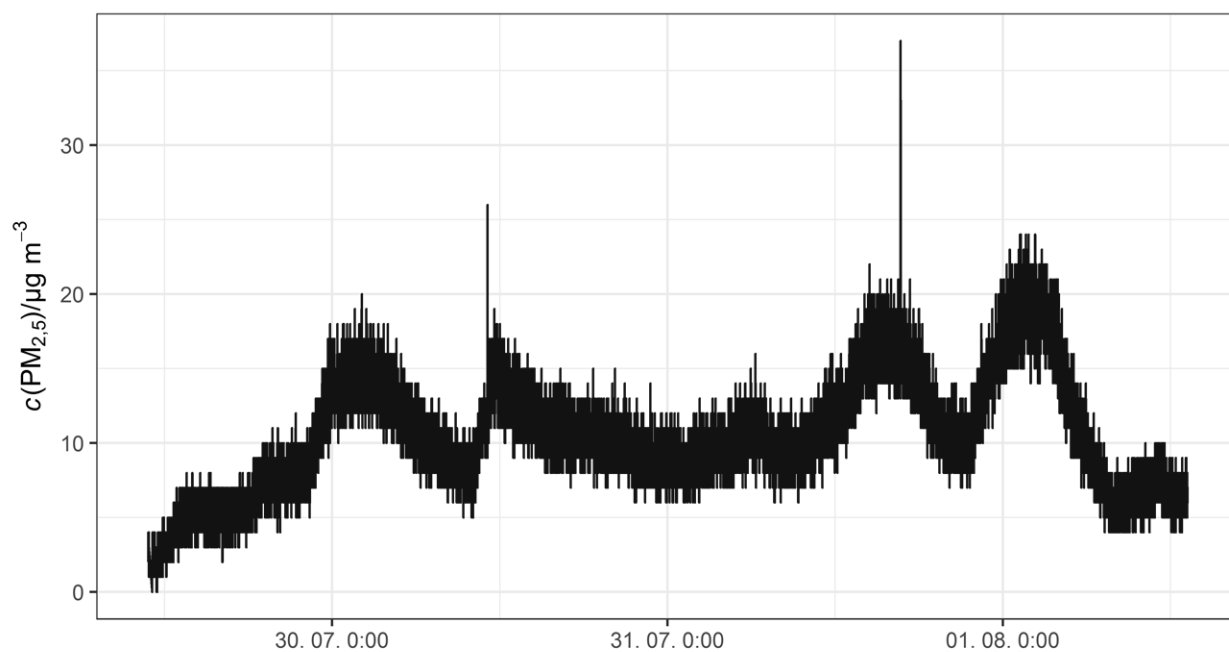
Slike 3.31. i 3.32. prikazuju vremenske nizove $PM_{2,5}$ koncentracija izmjerenih optičkim brojačem čestica u prvom i drugom kontrolnom prostoru. Koncentracije dobivene optičkim brojačem u većini dana ne pokazuju jasan dnevni hod, što znači da u prostorima nema značajne produkcije lebdećih čestica.

Tablica 3.8. Osmosatne elementne i $PM_{2,5}$ koncentracije izmjerene u prvom kontrolnom prostoru. Koncentracije su zaokružene prema procijenjenim pogreškama mjerenja.

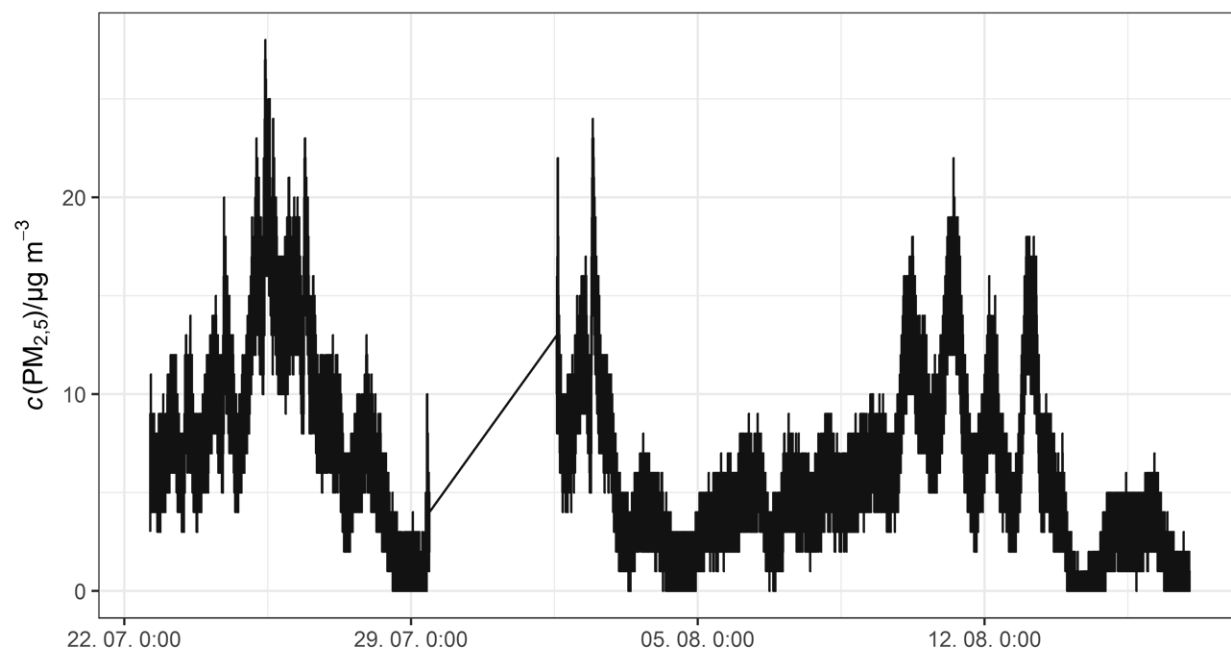
	$c/\mu\text{g m}^{-3}$		
	29. 7. 2019. 11:00-19:00	29. 7. 2019. 19:00-3:00	29. 7. 2019. 3:00 – 30. 7. 2019. 11:00
S	0,45	0,33	0,32
K	0,024	0,023	0,021
Ca	0,034	0,013	0,020
Ti	0,0014	<0,001	0,0014
Cr	0,003	<0,001	0,001
Mn	0,003	0,003	0,002
Fe	0,071	0,048	0,067
Ni	0,002	0,001	0,001
Cu	0,002	0,002	0,001
Zn	0,004	0,030	0,005
$PM_{2,5}$	7,4	5,5	6,3

Tablica 3.9. Osmosatne elementne i PM_{2,5} koncentracije izmjerene u drugom kontrolnom prostoru. Koncentracije su zaokružene prema procijenjenim pogreškama mjerenja.

	$c/\mu\text{g m}^{-3}$		
	2. 8. 2019.		
	0:00-8:00	8:00-16:00	16:00-24:00
S	0,34	0,37	0,21
K	0,019	0,030	0,014
Ca	0,018	0,055	0,023
Ti	0,005	0,001	0,0005
Cr	0,0007	0,0002	0,002
Mn	0,0015	0,005	0,003
Fe	0,088	0,069	0,106
Ni	0,001	0,002	0,002
Cu	0,003	0,003	0,002
Zn	0,004	0,010	0,003
PM_{2,5}	8,9	7,3	5,5



Slika 3.31. Vremenski niz PM_{2,5} koncentracija u **prvom kontrolnom prostoru** izmjerenih optičkim brojačem čestica.



Slika 3.32. Vremenski niz PM_{2.5} koncentracija u **drugom kontrolnom prostoru** izmjerenih optičkim brojačem čestica.

3.3. Biološki uzorci

3.3.1. Uzorci kose

U istraživanju je sudjelovalo 34 radnika i 34 člana kontrolne skupine. No, nakon izuzimanja uzoraka nedovoljne mase, analiza kose je provedena nad 30 uzoraka radnika i 32 uzorka iz kontrolne skupine. U značajnom dijelu uzoraka elementne koncentracije su manje od granice detekcije pa je u tim slučajevima za računanje medijana i provedbu testova korišteno $\frac{1}{2}$ MDL. Medijani te minimalne i maksimalne koncentracije elemenata iz uzoraka kose prikazani su u tablici 3.10. Posebno su izdvojeni uzorci radnika iz radionica za obradu čelika i iz radionica za obradu aluminija. Usporedni prikaz elementnih koncentracija dan je i na slikama 3.33. – 3.35, gdje su, osim koncentracija u pojedinim uzorcima, prikazani i medijani te prvi i treći kvartili koncentracija za svaku skupinu.

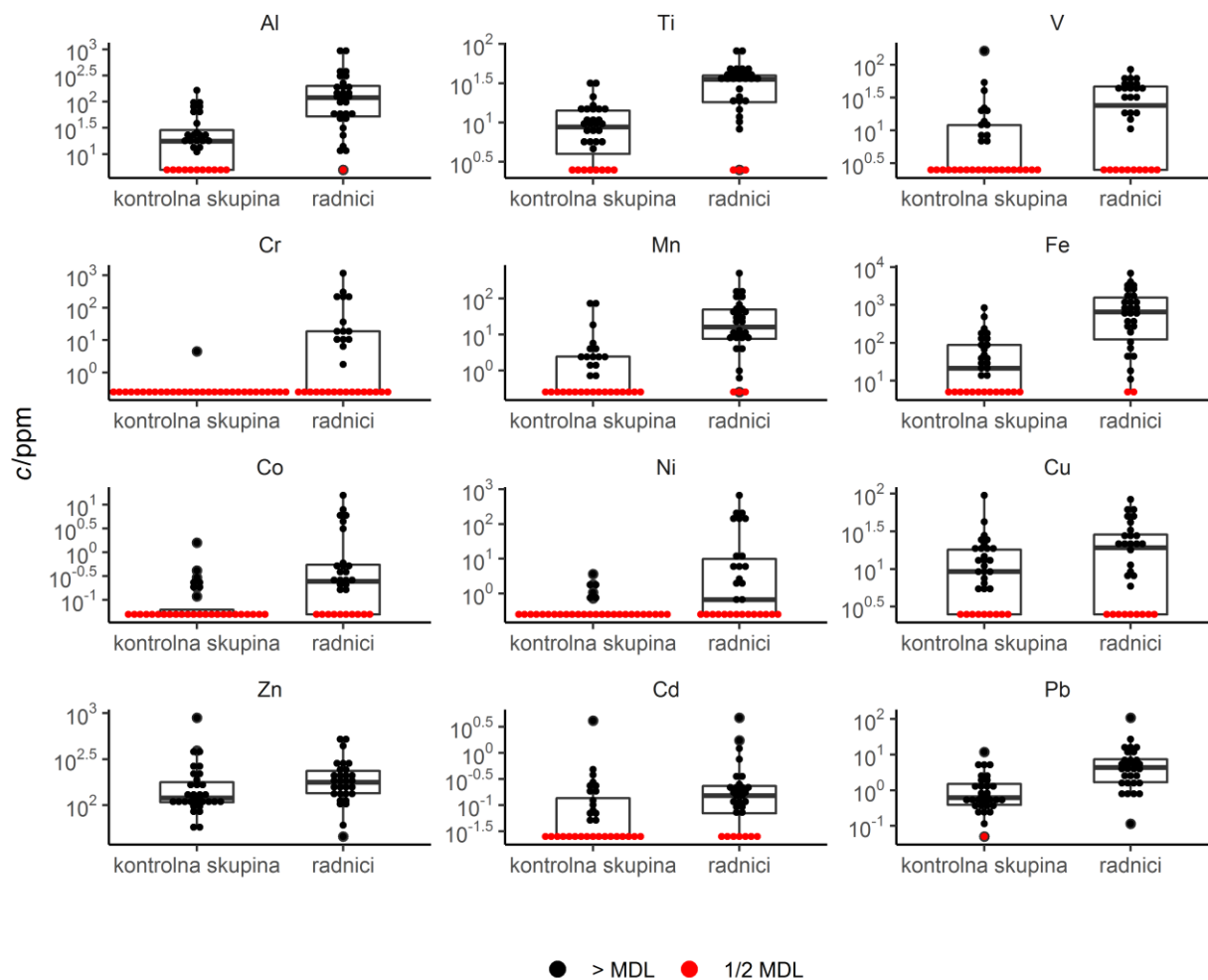
Budući da je broj uzoraka u svakoj skupini relativno malen te da koncentracije metala u skupinama nisu normalno raspodijeljene, za usporedbu skupina je upotrijebljen neparametrijski Mann-Whitney U-test. Elementne koncentracije iz uzoraka kontrolne skupine uspoređene su s koncentracijama iz skupine svih radnika, skupine radnika iz radionica za obradu čelika te skupine radnika iz radionica za obradu aluminija. U tablici 3.10. navedene su p vrijednosti za sve navedene usporedbe.

Iz tablice 3.10. i slika 3.33. – 3.35. može se zaključiti da su koncentracije mnogih elemenata u uzorcima radnika značajno veće nego u uzorcima iz kontrolne skupine. Najjasnije razlike uočavaju se za koncentracije Al, Ti, Mn, Fe i Pb, budući da se njihovi međukvartilni rasponi za uzorke radnika uopće ne preklapaju s međukvartilnim rasponima za uzorke iz kontrolne skupine, a p vrijednosti su manje od 0,001 kod usporedbi za te elemente. Isto to se uočava za navedene elemente i kod usporedbe skupine radnika iz radionica za obradu čelika i kontrolne skupine, budući da ti radnici čine većinu svih radnika.

Usporedba skupina daje p vrijednosti manje od 0,001 i za Cr i Co, no u tim slučajevima treba pristupiti oprezno jer su dobivene koncentracije manje od granice detekcije za oko polovicu uzoraka iz skupine radnika.

Tablica 3.10. Medijani (c_{med}), minimalne (c_{min}) i maksimalne (c_{max}) vrijednosti koncentracija elemenata u kosi svih radnika, radnika iz radionica za obradu čelika, radnika iz radionica za obradu aluminija te članova kontrolne skupine. Također su dane i p vrijednosti iz Mann-Whitney testa usporedbe koncentracija kose svih radnika i kontrolne skupine (p_1), radnika iz radionica za obradu čelika i kontrolne skupine (p_2) te radnika radionica za obradu aluminija i kontrolne skupine (p_3). Sve koncentracije izražene su u ppm, tj. mg/kg.

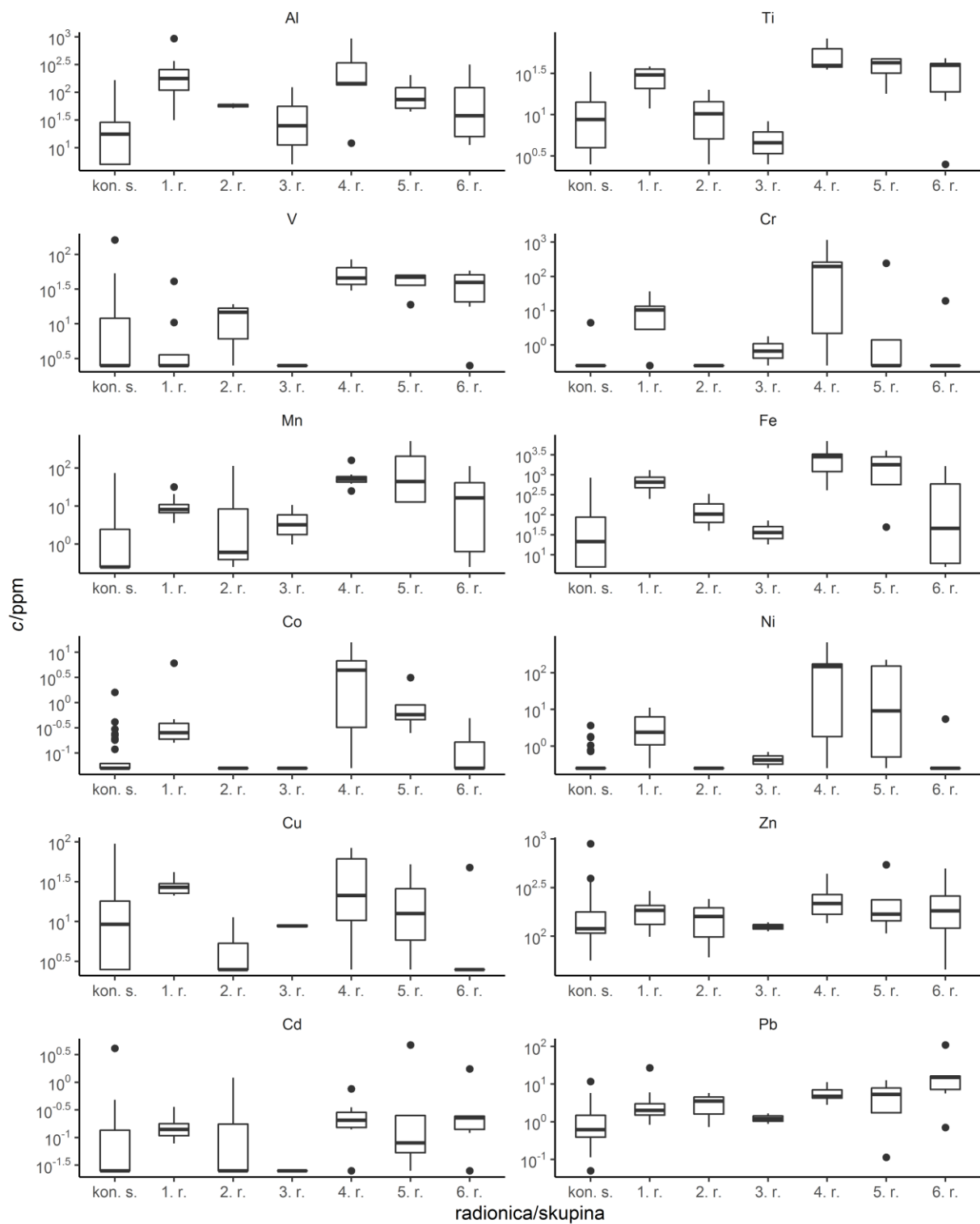
	svi radnici ($n = 30$)			obrada čelika ($n = 25$)			obrada aluminija ($n = 5$)			kontrolna skupina ($n = 32$)			p_1	p_2	p_3
	c_{min}	c_{med}	c_{max}	c_{min}	c_{med}	c_{max}	c_{min}	c_{med}	c_{max}	c_{min}	c_{med}	c_{max}			
Al	<10	120	930	11	140	930	<10	57	120	<10	18	170	<0,001	<0,001	0,148
Ti	<5	36	83	<5	38	83	<5	8,3	20	<5	8,8	33	<0,001	<0,001	0,737
V	<5	25	85	<5	34	85	<5	2,5	19	<5	2,5	160	0,004	0,001	0,960
Cr	<0,5	0,25	1200	<0,5	6,4	1200	<0,5	0,25	1,8	<0,5	0,25	4,5	<0,001	<0,001	0,157
Mn	<0,5	17	510	<0,5	25	510	<0,5	0,97	110	<0,5	0,25	74	<0,001	<0,001	0,238
Fe	<10	650	6900	<10	810	6900	18	72	330	<10	22	840	<0,001	<0,001	0,140
Co	<0,1	0,25	16	<0,1	0,28	16	<0,1	0,05	0,05	<0,1	0,05	1,6	<0,001	<0,001	0,229
Ni	<0,5	0,66	670	<0,5	2,2	670	<0,5	0,25	0,70	<0,5	0,25	3,6	0,001	<0,001	0,922
Cu	<5	19	84	<5	21	84	<5	8,5	11	<5	9,3	95	0,185	0,057	0,290
Zn	46	180	540	46	180	540	61	140	240	56	120	890	0,031	0,016	0,880
Cd	<0,05	0,15	4,7	<0,05	0,17	4,7	<0,05	0,025	1,2	<0,05	0,025	4,1	0,014	0,002	0,476
Pb	0,11	4,4	110	0,11	4,8	110	0,72	1,7	5,8	<0,1	0,62	12	<0,001	<0,001	0,071



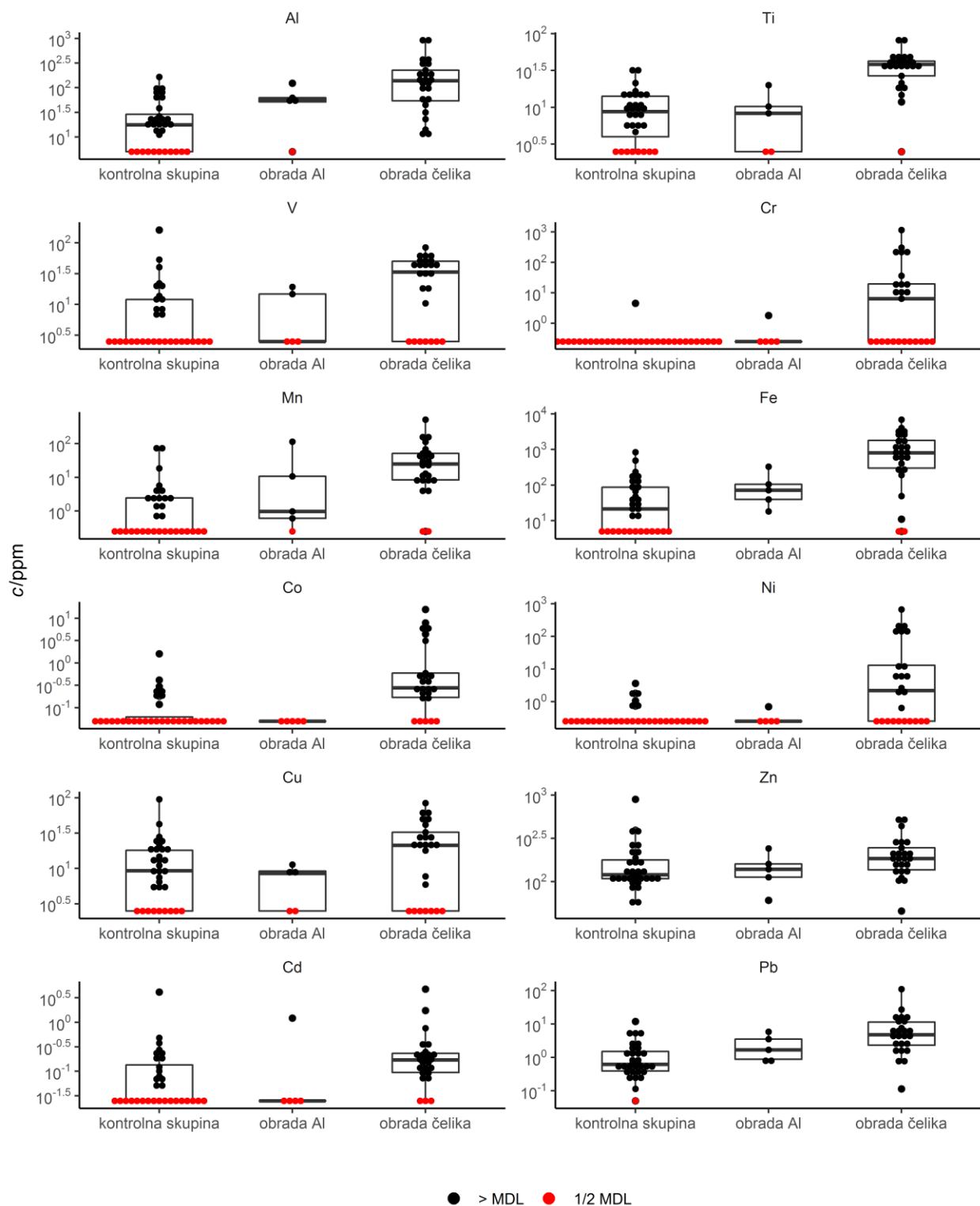
Slika 3.33. Usporedba koncentracija metala u kosi pripadnika kontrolne skupine i svih radnika. Prikazane su koncentracije, medijani te prvi i treći kvartili.

Skupina radnika iz radionica za obradu aluminija nije značajno različita od kontrolne skupine po koncentracijama niti za jedan element ni po rezultatima testom, ni po grafičkim prikazima. Ove rezultate treba uzeti s oprezom, budući da je iz takvih radionica u istraživanju sudjelovalo samo pet radnika.

Od radnika iz radionica za obradu čelika, najveće koncentracije metala nađene su kod radnika prve, četvrte i pete radionice, dok se u uzorcima radnika šeste radionice postižu najveće vrijednosti koncentracija Pb (slika 3.34.). Ovo je u skladu s koncentracijama i sastavom lebdećih čestica izmjerjenima u tim radionicama, gdje su koncentracije najveće u prvoj, a zatim u petoj i četvrtoj radionici, dok su daleko najveće koncentracije Pb izmjerene u šestoj radionici.



Slika 3.34. Usporedni prikaz koncentracija metala u kosi radnika u svakoj pojedinoj radionici i u kosi pripadnika kontrolne skupine. Prikazani su medijani, prvi i treći kvartili te rasponi koncentracija, s ponekim stršećim vrijednostima.



Slika 3.35. Usporedba koncentracija metala u kosi pripadnika kontrolne skupine, radnika koji obrađuju aluminij i radnika koji obrađuju čelik. Prikazane su koncentracije, medijani te prvi i treći kvartili.

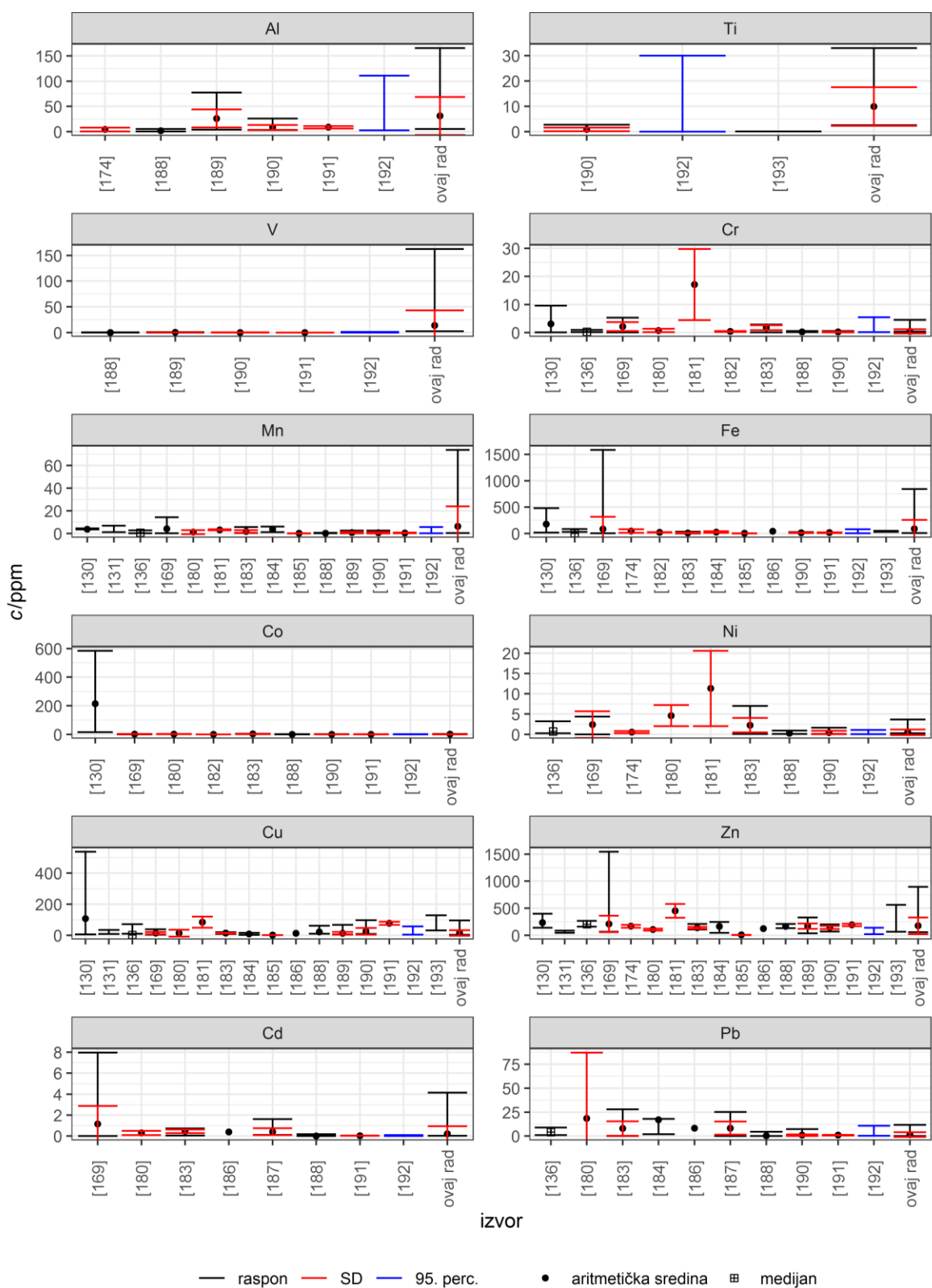
Neki ispitanici su u Upitniku naveli uzimanje lijekova, zubne i druge implatante te rad u metalnoj industriji prije mirovine (kod jednog pripadnika kontrolne skupine), no ne primjećuje se znatno odstupanje njihovih uzoraka od ostalih.

Nije pronađena nikakva značajna razlika između koncentracija metala u uzorcima kose s obzirom na dob, radni staž i navike pušenja ispitanika. Moguće je da se tijekom radnog staža u nekim drugim tkivima i organima povećava koncentracija deponiranih metala, no u kosi to nije slučaj jer se kosa neprestano obnavlja.

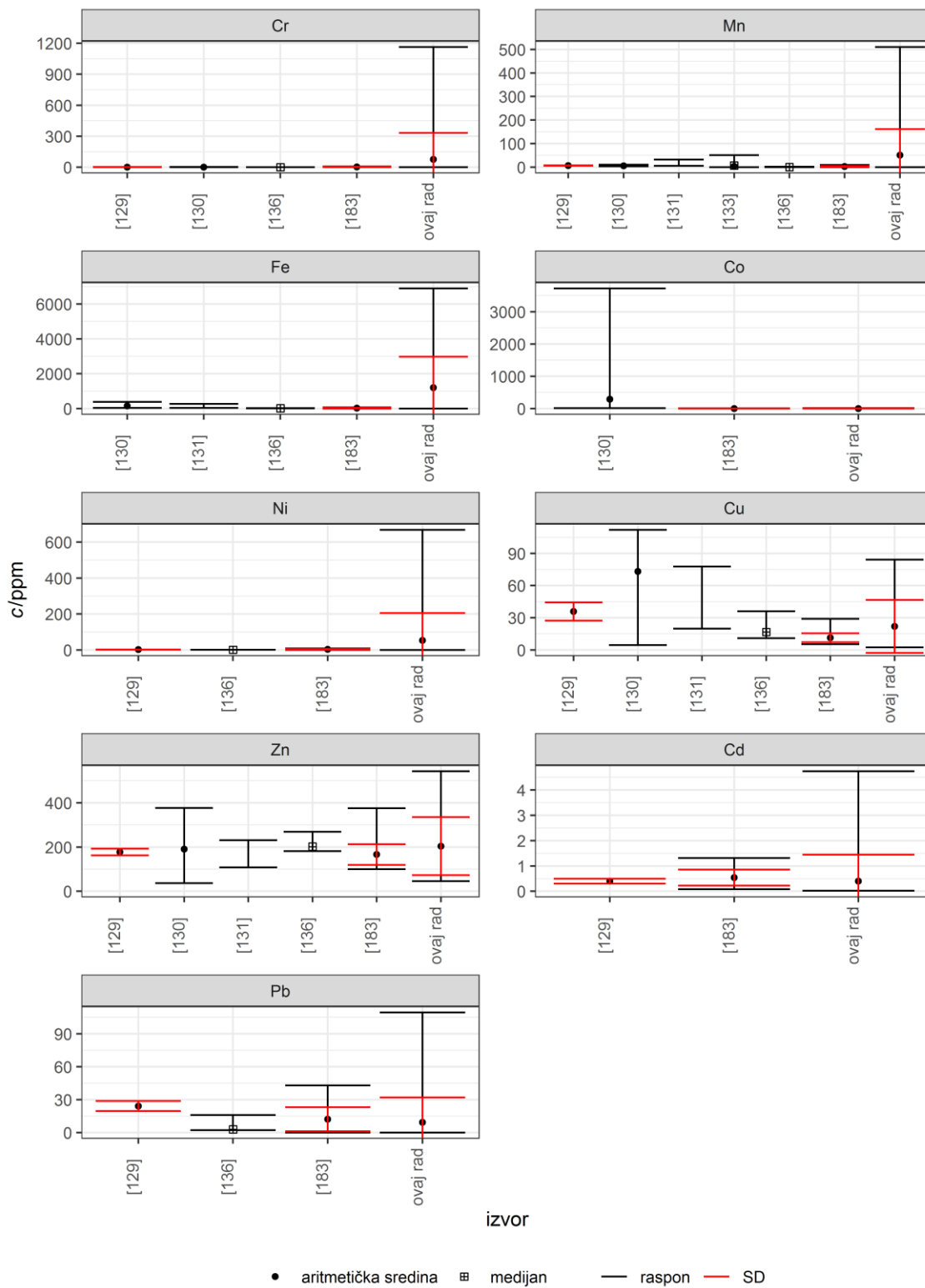
Kako bi se napravila dodatna validacija dobivenih koncentracija, rezultati analize uzoraka kose uspoređeni su s rezultatima koji se mogu pronaći u literaturi. Tablice s koncentracijama metala u kosi za izložene i kontrolne skupine nalaze se u Prilozima 3-6, a usporedba je prikazana i na slikama 3.36. – 3.37. Koncentracije metala u uzorcima kose iz kontrolne skupine ne razlikuju se značajno od rezultata iz literature, osim za V i Mn (slika 3.36.). Koncentracije V i Mn su u kontrolnoj skupini manje od granice detekcije za više od polovice uzoraka, no koncentracije koje su veće od granice detekcije višestruko premašuju koncentracije iz literature. Može se zaključiti da su uzorci iz kontrolne skupine tipični, s V i Mn kao mogućim iznimkama.

U literaturi su pronađeni radovi u kojima su u uzorcima kose određene koncentracije Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb te je usporedba tih podataka s rezultatima iz ovog rada prikazana na slici 3.37. Uočava se vrlo značajno odstupanje od podataka iz literature za Cr, Mn, Fe i Ni. Koncentracije Co, Cu i Zn su približno unutar objavljenih raspona, dok su koncentracije Cd i Pb premašile objavljene vrijednosti samo u nekoliko uzoraka. Uzorci iz ovog rada se, dakle, značajno razlikuju od onih iz literature za metale vrlo karakteristične za obradu metala. Razlog tome može biti veće onečišćenje unutar istraživanih radionica, no od svih navedenih izvora, samo su u jednom [133] navedeni rezultati analize lebdećih čestica. U tom radu su mjerene koncentracije Mn osobnim uzorkivačima i aritmetička sredina 8-satnih prosječnih koncentracija Mn je iznosila $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Može se pretpostaviti da bi koncentracije iz stacionarnim mjerenja bile manje nego u ovom istraživanju.

Treba imati na umu da je broj ispitanika u ovom istraživanju relativno malen i da je, za pouzdan zaključak o deponiranju metala u tkivima, potrebno prikupiti više podataka te obuhvatiti više radionica. U budućem, proširenom istraživanju bilo bi dobro ispitati zdravstveno stanje ispitanika te eventualno provesti još neka ispitivanja koja bi predložila medicinska struka, a koja bi pomogla u procjeni utjecaja lebdećih čestica na zdravlje radnika.



Slika 3.36. Usporedba koncentracija metala u kosi kontrolne skupine u ovom radu i u izvorima iz literature [130], [131], [136], [174], [180]–[193]. Prikazane su aritmetičke sredine, medijani, rasponi, standardne devijacije i rasponi između 5. i 95. percentila, ovisno o dostupnosti u izvorima.



Slika 3.37. Usporedba koncentracija metala u kosi svih radnika u ovom radu i u izvorima iz literature [129]–[131], [133], [136], [183]. Prikazane su aritmetičke sredine, medijani, rasponi i standardne devijacije, ovisno o dostupnosti u izvorima.

3.3.2. Uzorci noktiju

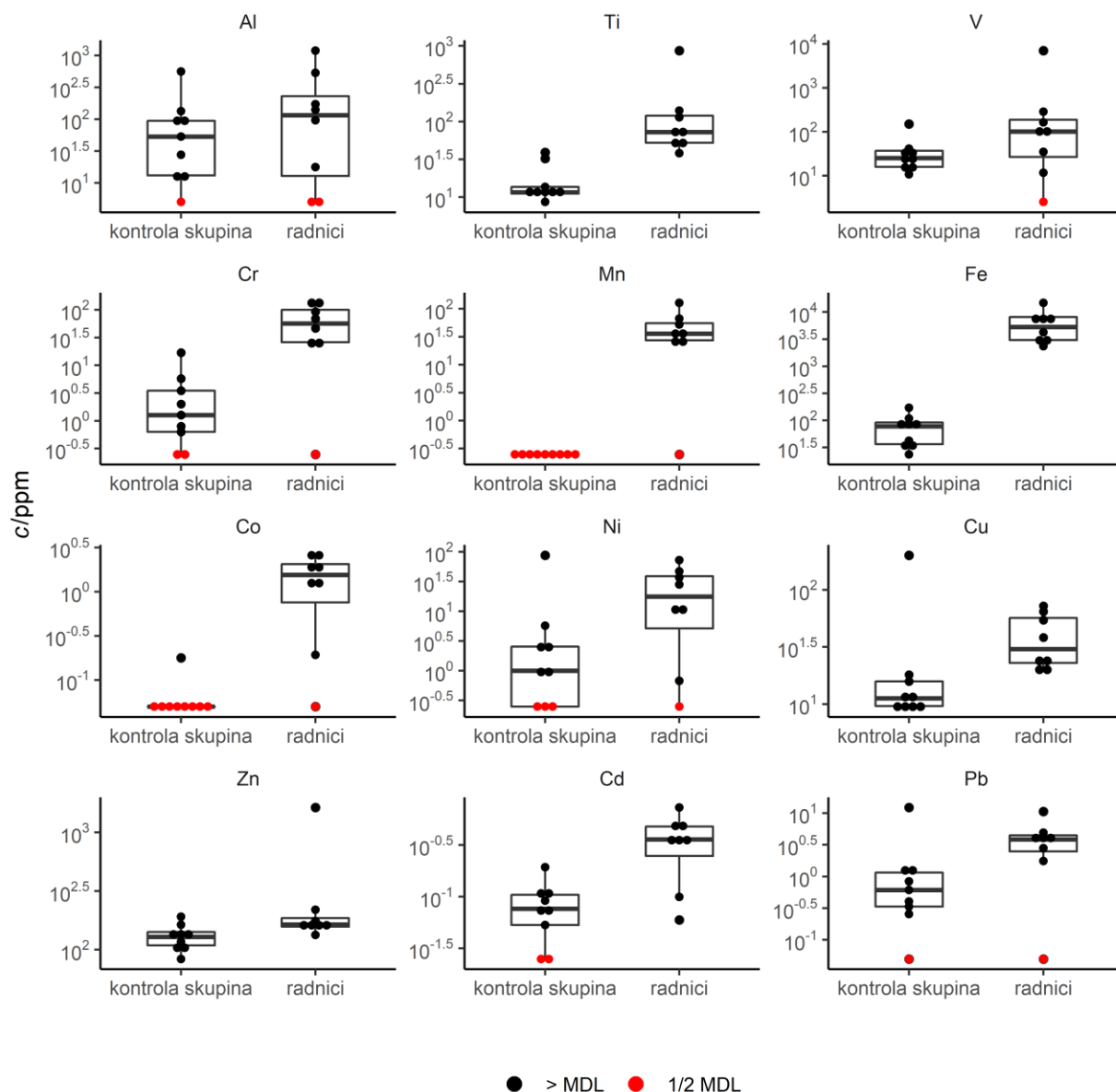
Analizirani su nokti samo 8 radnika iz prve radionice te 9 članova kontrolne skupine. Koncentracije metala su prikazane u tablici 3.11., zajedno s p -vrijednostima koje su dobivene usporedbom skupina Mann-Whitney testom. Slika 3.38. također prikazuje koncentracije metala u noktima, zajedno s medijanima te prvim i trećim kvartilima. Koncentracije manje od MDL-a zamijenjene su s $\frac{1}{2}$ MDL pri računanju medijana i kvartila te pri provedbi testova.

Usporedbe skupina Mann-Whitney testom pokazale su da su koncentracije Ti, Mn i Fe značajno veće u uzorcima radnika nego u uzorcima iz kontrolne skupine ($p < 0,001$). Isto se može zaključiti i iz slike 3.38, gdje se vidi da se rasponi koncentracija za navedene metale gotovo uopće ne preklapaju među skupinama, pa se može zaključiti da su se ovi metali deponirali u noktima nakon udisanja lebdećih čestica. Sličan zaključak bi se mogao izvesti i za Cr i Co.

Međutim, treba biti svjestan da je analiziran vrlo mali uzorak od samo 8 radnika i 9 članova kontrolne skupine, pa sve ove zaključke treba uzeti s oprezom. Potrebno je provesti analizu mnogo većeg broja uzoraka kako bi se izveo čvrst zaključak o deponiranju metala u noktima.

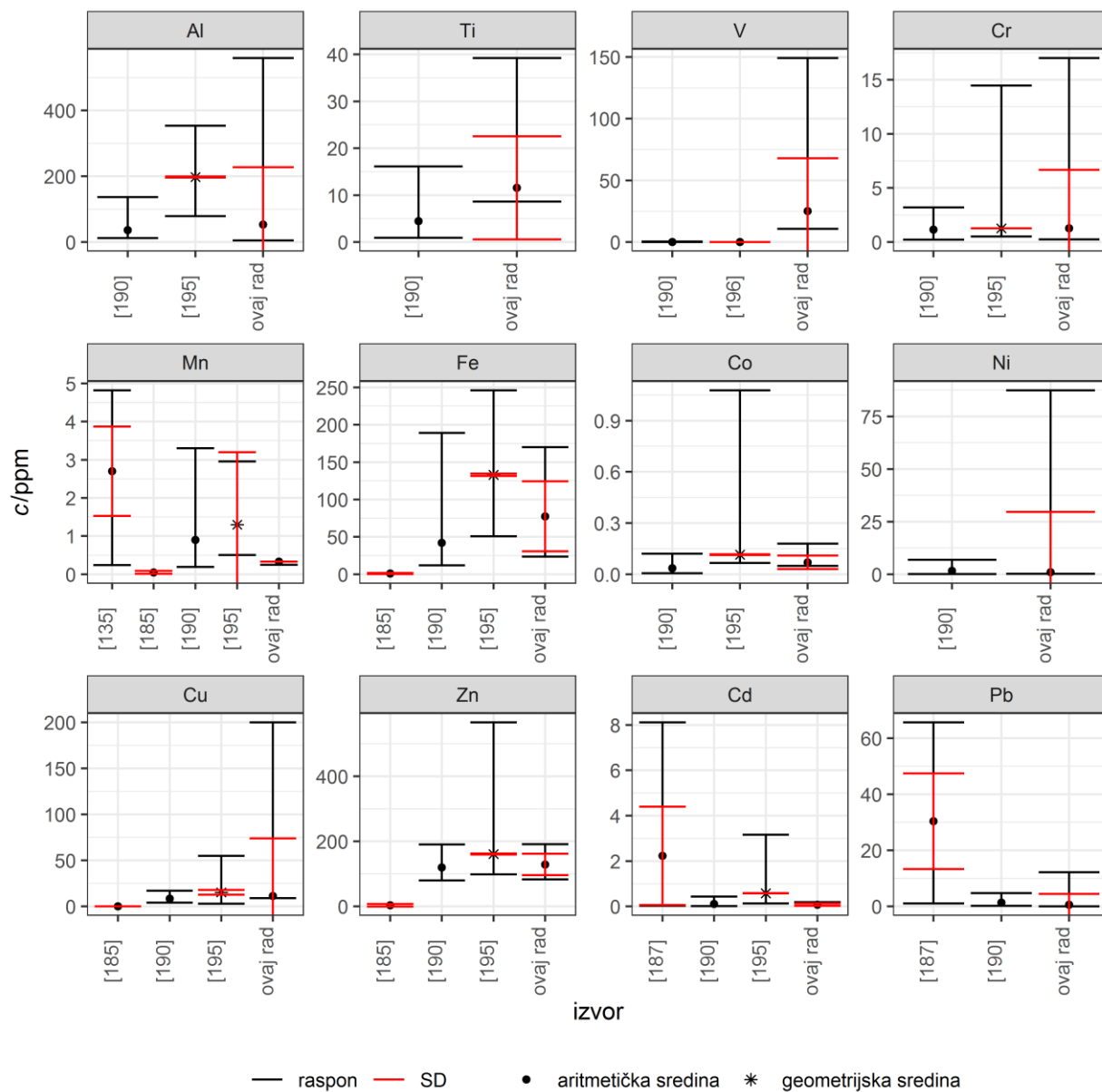
Tablica 3.11. Medijani (c_{med}), minimalne (c_{min}) i maksimalne (c_{max}) vrijednosti koncentracija elemenata u kosi radnika prve radionice te članova kontrolne skupine. Također su dane i p vrijednosti iz Mann-Whitney testa usporedbe koncentracija kose radnika i kontrolne skupine. Sve koncentracije izražene su u ppm, tj. mg/kg.

	radnici prve radionice ($n = 8$)			kontrolna skupina ($n = 9$)			p
	c_{min}	c_{med}	c_{max}	c_{min}	c_{med}	c_{max}	
Al	<10	120	1200	<10	53	560	0,596
Ti	38	73	870	8,6	12	39	<0,001
V	<5	100	7000	11	25	150	0,340
Cr	<0,5	58	140	<0,5	1,3	17	0,010
Mn	<0,5	36	130	<0,5	<0,5	<0,5	<0,001
Fe	2300	5500	15000	24	78	170	<0,001
Co	<0,1	1,6	2,7	<0,1	0,050	0,18	0,001
Ni	<0,5	20	72	<0,5	1,0	87	0,083
Cu	20	31	72	9,1	11	200	0,008
Zn	130	160	1600	83	130	190	0,040
Cd	0,060	0,36	0,73	<0,05	0,076	0,19	0,006
Pb	<0,1	3,8	11	<0,1	0,61	12	0,038

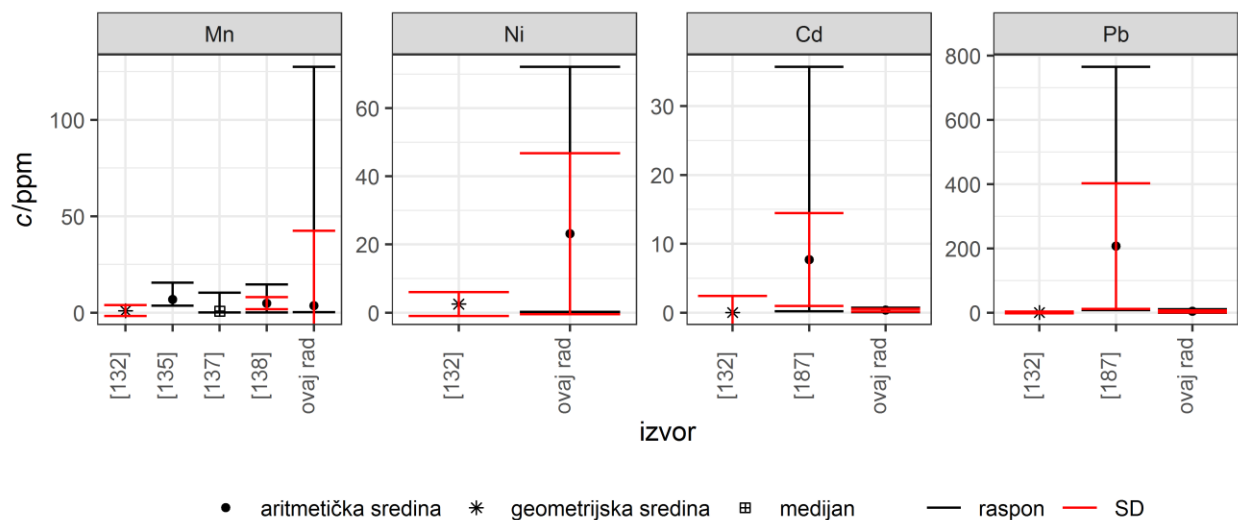


Slika 3.38. Usporedba koncentracija metala u noktima pripadnika kontrolne skupine i radnika prve radionice. Prikazane su koncentracije, medijani te prvi i treći kvartil.

Koncentracije metala u noktima uspoređene su s rezultatima istraživanja objavljenih u literaturi [132], [135], [137], [138], [185], [187], [190], [194], [195]. Usporedba rezultata prikazana je na slikama 3.39. i 3.40, a detaljnije informacije o podacima iz literature mogu se naći u Prilozima 5 i 6. Koncentracije metala u uzorcima kontrolne skupine iz ovog rada usporedive su s podacima iz literature, osim za V, čije su koncentracije izvan raspona iz literature za sve uzorke. Koncentracije Ni i Cu premašuju objavljene raspone samo u jednom uzorku, pa se može zaključiti da su njihove koncentracije približno unutar objavljenih raspona.



Slika 3.39. Usporedba koncentracija metala u noktima kontrolne skupine u ovom radu i u izvorima iz literature [135], [185], [187], [190], [194], [195]. Prikazane su aritmetičke sredine, geometrijski srednjaci, standardne devijacije i rasponi, ovisno o dostupnosti u izvorima.



Slika 3.40. Usporedba koncentracija metala u noktima izloženih radnika u ovom radu i u izvorima iz literature [132], [135], [137], [138], [187]. Prikazane su aritmetičke sredine, geometrijski srednjaci, standardne devijacije, rasponi i medijani, ovisno o dostupnosti u izvorima.

U literaturi su pronađeni sam rijetki radovi u kojima su analizirani uzorci noktiju, i to samo za Mn, Ni, Cd i Pb. Koncentracije Mn i Ni nađene u ovom radu značajno odstupaju od objavljenih raspona, slično kao i kod uzoraka kose. No, izloženost lebdećim česticama je u literaturi mnogo veća nego u ovom radu, pa je tako u [135] izmjerena prosječna koncentracija Mn u $PM_{2,5}$ od $129 \mu g/m^3$ (raspon: $2,02 - 137,4 \mu g/m^3$), dok je u [137] medijan koncentracija Mn u $PM_{2,5}$ bio $12,89 \mu g/m^3$ (raspon: $8 - 477 \mu g/m^3$). U oba ova izvora lebdeće čestice su mjerene osobnim uzorkivačima koji redovito mjere veće koncentracije od stacionarnih. Budući da je u ovom radu analizirano vrlo malo uzoraka noktiju, detaljniju usporedbu s literaturom bit će moguće napraviti kada se analiziraju dodatni uzorci.

Treba imati na umu da odrezani vrhovi noktiju mogu dati informaciju o metalima koji su deponirani nekoliko mjeseci prije uzorkovanja, budući da je potrebno neko vrijeme da nokat naraste od korijena do vrha. Zbog toga povezanost koncentracija metala u noktima s onečišćenjem izmjerenim na radnom mjestu može biti manja nego u slučaju uzorkovanja kose. Također, nokti sadržavaju veće količine površinske prljavštine nego kosa te je tu nečistoću često vrlo teško ukloniti, a nije propisan ni standardizirani postupak čišćenja uzoraka. Sve ovo otežava pouzdanu analizu uzoraka noktiju pa je u budućim istraživanjima potrebno detaljnije istražiti povezanost sastava noktiju i ostalih tkiva te standardizirati postupak kvantitativne analize.

4. ZAKLJUČAK

Ovaj rad, po mojim saznanjima, predstavlja prvo istraživanje u radionicama Hrvatskoj u kojem su istovremeno procijenjeni izloženost radnika onečišćenju finim lebdećim česticama i deponiranje metala u biološkim uzorcima (kosa i nokti).

Uzorci finih lebdećih čestica prikupljeni su u šest radionica za obradu metala te u dva kontrolna prostora, u vremenskoj rezoluciji od 1 do 12 h. Ciklonskim uzorkivačem prikupljeno je 228 uzoraka u radionicama za obradu metala te 6 uzoraka u kontrolnim prostorima. Na svakom uzorku je gravimetrijski određena masena koncentracija čestica te je elementna analiza provedena metodama XRF i PIXE. Optičkim brojačima čestica prikupljeni su podaci od oko 1200 sati u radionicama te od oko 600 sati u kontrolnim prostorima. U prvoj radionici optički je brojač prikupljao podatke na vremenskoj rezoluciji od 4 min, dok je u ostalim radionicama korištena vremenska rezolucija od 5 s.

U radionicama u kojima se pretežno vrši obrada čelika, uočena je jasna povezanost elementnih i $PM_{2,5}$ koncentracija s radnim tempom. Satne koncentracije $PM_{2,5}$ su dosizale vrijednosti i do $2900 \mu g/m^3$, što je oko 400 puta veće od koncentracija izmjerenih u kontrolnim prostorima i tipičnih koncentracija u vanjskom zraku u Rijeci. Najprisutniji elementi bili su Fe, koje je sačinjavalo oko 50 % ukupne mase, te Mn, Zn i Cu. Iz ovoga se može zaključiti da su značajne količine lebdećih čestica producirane zavarivanjem, rezanjem i ostalim radnim procesima u obradi čelika.

U radionicama za izradu aluminijskih profila koncentracije lebdećih čestica su bile značajno manje nego u ostalim radionicama. U drugoj radionici je koncentracija $PM_{2,5}$ postigla maksimalnu vrijednost od $300 \mu g/m^3$, što je oko 40 puta veće od koncentracija u kontrolnim prostorima. U trećoj radionici maksimalna koncentracija je bila samo $38 \mu g/m^3$, dok su prosječne koncentracije i sastav čestica bili usporedivi s onima mjerenima u kontrolnim prostorima i u vanjskom zraku u centru grada Rijeke.

Istraživanje je pokazalo da se najveće količine lebdećih čestica u radionicama za obradu metala produciraju prvenstveno onim radnim procesima kojima se zagrijava metal, kao što su zavarivanje i rezanje plazmom. U radionicama za aluminijsku stolariju je dominantan radni proces bio rezanje aluminijskih profila, a iz relativno malih koncentracija koje su izmjerene, može se

zaključiti da se rezanjem ne producira značajna količina čestica, ili da su producirane čestice toliko krupne da se vrlo brzo istalože.

U istraživanju je sudjelovalo 34 radnika iz radionica te 34 člana kontrolne skupine koji su donirali uzorke kose i noktiju. Analizirano je 30 uzoraka kose radnika (25 uzoraka radnika koji obrađuju čelik te 5 radnika koji obrađuju aluminij) te 8 uzoraka noktiju radnika iz prve radionice. Iz kontrolne skupine su analizirana 32 uzorka kose te 9 uzoraka noktiju.

Analiza je pokazala da su koncentracije Al, Ti, Mn, Fe i Pb u uzorcima kose radnika iz radionica za obradu čelika značajno veće od koncentracija u uzorcima iz kontrolne skupine, dok su u uzorcima noktiju radnika značajno veće koncentracije Ti, Mn i Fe. Prema tome se može zaključiti da se navedeni elementi deponiraju u tkivima nakon udisanja lebdećih čestica. Najveće koncentracije ovih metala u kosi pronađene su kod radnika u prvoj, četvrtoj i petoj radionici, gdje su izmjerene i najveće koncentracije lebdećih čestica. Koncentracije elemenata u biološkim uzorcima radnika ne ovise o dobi, radnom stažu i navikama pušenja.

Deponiranje metala u biološkim uzorcima je zabilježeno iako se prosječne 8-satne (ili u slučaju šeste radionice, 10-satne) koncentracije elemenata u česticama nisu ni približile propisanim graničnim vrijednostima izloženosti. Kako trenutna regulativa ne prepoznaje značaj finih lebdećih čestica, kao ni opasnost od visokih koncentracija Mn za zdravlje radnika, vrlo vjerojatno bi je trebalo revidirati u skladu s novijim znanstvenim spoznajama. Buduća istraživanja trebala bi obuhvatiti veći broj radionica i ispitanika kako bi medicinska struka na sveobuhvatniji način mogla procijeniti utjecaj finih lebdećih čestica i njihovog sastava na zdravlje radnika. Ukoliko se zaključi da postoji štetan utjecaj lebdećih čestica na zdravlje radnika pri nižim koncentracijama od propisanih, postojeću regulativu vezanu uz koncentracije onečišćujućih tvari u zatvorenim prostorima trebalo bi revidirati.

5. LITERATURA

- [1] C. A. Pope III, D. W. Dockery, “Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect,” *Journal of the Air and Waste Management Association*, **56** ; 6, 707–708, (2006), doi: 10.1080/10473289.2006.10464484.
- [2] J. D. Stanaway *et al.*, “Global, regional, and national comparative risk assessment of 84 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks for 195 countries and territories, 1990–2017: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study,” *The Lancet*, **392** ; 10159, 1923–1994, (2018), doi: 10.1016/S0140-6736(18)32225-6.
- [3] D. J. Jacob, *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, 1999.
- [4] M. O. Andreae, A. Gelencsér, “Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6** ; 10, 3131–3148, (2006), doi: 10.5194/acp-6-3131-2006.
- [5] G. Ramachandran, J. L. Adgate, N. Hill, K. Sexton, G. C. Pratt, D. Bock, “Comparison of Short-Term Variations (15-Minute Averages) in Outdoor and Indoor PM 2.5 Concentrations,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, **50** ; 7, 1157–1166, (2000), doi: 10.1080/10473289.2000.10464160.
- [6] H. Fromme *et al.*, “Particulate matter in the indoor air of classrooms—exploratory results from Munich and surrounding area,” *Atmospheric Environment*, **41** ; 4, 854–866, (2007), doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.08.053.
- [7] I. Bešlić, K. Šega, M. Čačković, Z. B. Klaić, V. Vučetić, “Influence of weather types on concentrations of metallic components in airborne PM10 in,” *Geofizika*, **24** ; 4, (2007).
- [8] T. Hussein *et al.*, “Meteorological dependence of size-fractionated number concentrations of urban aerosol particles,” *Atmospheric Environment*, **40** ; 8, 1427–1440, (2006), doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.10.061.
- [9] R. Toro A, M. Kvakić, Z. B. Klaić, D. Koračin, R. G. E. Morales S, M. A. Leiva G, “Exploring atmospheric stagnation during a severe particulate matter air pollution episode over complex terrain in Santiago, Chile,” *Environmental Pollution*, **244**, 705–714, (2019), doi: 10.1016/j.envpol.2018.10.067.
- [10] V. Mukund, D. K. Singh, V. K. Ponnulakshmi, G. Subramanian, K. R. Sreenivas, “Field

- and laboratory experiments on aerosol-induced cooling in the nocturnal boundary layer,” *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **140** ; 678, 151–169, (2014), doi: 10.1002/qj.2113.
- [11] D. D. Cohen, J. Crawford, E. Stelcer, V. T. Bac, “Characterisation and source apportionment of fine particulate sources at Hanoi from 2001 to 2008,” *Atmospheric Environment*, **44** ; 3, 320–328, (2010), doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.10.037.
- [12] F. Marenco *et al.*, “Characterization of atmospheric aerosols at Monte Cimone, Italy, during summer 2004: Source apportionment and transport mechanisms,” *Journal of Geophysical Research*, **111** ; D24, D24202, (2006), doi: 10.1029/2006JD007145.
- [13] D. D. Cohen, E. Stelcer, F. L. Santos, M. Prior, C. Thompson, P. C. B. Pabroa, “Fingerprinting and source apportionment of fine particle pollution in Manila by IBA and PMF techniques: A 7-year study,” *X-Ray Spectrometry*, **38** ; 1, 18–25, (2009), doi: 10.1002/xrs.1112.
- [14] M. Manousakas *et al.*, “Source apportionment by PMF on elemental concentrations obtained by PIXE analysis of PM10 samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in Megalopolis, Greece,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **349**, 114–124, (2015), doi: 10.1016/j.nimb.2015.02.037.
- [15] E. Yubero *et al.*, “PM10 source apportionment in the surroundings of the San Vicente del Raspeig cement plant complex in southeastern Spain,” *Environmental Science and Pollution Research*, **18** ; 1, 64–74, (2011), doi: 10.1007/s11356-010-0352-9.
- [16] L. Y. Alleman, L. Lamaison, E. Perdrix, A. Robache, J. Galloo, “PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone,” *Atmospheric Research*, **96** ; 4, 612–625, (2010), doi: 10.1016/j.atmosres.2010.02.008.
- [17] S. C. Barman, R. Singh, M. P. S. Negi, S. K. Bhargava, “Ambient air quality of Lucknow City (India) during use of fireworks on Diwali Festival,” *Environmental Monitoring and Assessment*, **137** ; 1–3, 495–504, (2008), doi: 10.1007/s10661-007-9784-1.
- [18] R. Vecchi *et al.*, “The impact of fireworks on airborne particles,” *Atmospheric Environment*, **42** ; 6, 1121–1132, (2008), doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.10.047.
- [19] C. L. McConnell *et al.*, “Seasonal variations of the physical and optical characteristics of

- Saharan dust: Results from the Dust Outflow and Deposition to the Ocean (DODO) experiment,” *Journal of Geophysical Research*, **113** ; D14, D14S05, (2008), doi: 10.1029/2007JD009606.
- [20] M. Masiol, S. Squizzato, D. Ceccato, G. Rampazzo, B. Pavoni, “A chemometric approach to determine local and regional sources of PM10 and its geochemical composition in a coastal area,” *Atmospheric Environment*, **54**, 127–133, (2012), doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.02.089.
- [21] K. S. Johnson *et al.*, “Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6** ; 12, 4591–4600, (2006), doi: 10.5194/acp-6-4591-2006.
- [22] E. Kim, P. K. Hopke, E. S. Edgerton, “Improving source identification of Atlanta aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization,” *Atmospheric Environment*, **38** ; 20, 3349–3362, (2004), doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.03.012.
- [23] G. Gašparac, A. Jeričević, P. Kumar, B. Grisogono, “Regional-scale modelling for the assessment of atmospheric particulate matter concentrations at rural background locations in Europe,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, **20** ; 11, 6395–6415, (2020), doi: 10.5194/acp-20-6395-2020.
- [24] *Zakon o zaštiti zraka*. Republika Hrvatska, 2020.
- [25] Europski Parlament i Vijeće Europske Unije, *DIREKTIVA 2008/50/EZ EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 21. svibnja 2008. o kvaliteti zraka i čišćem zraku za Europu*. 2008.
- [26] Europski Parlament i Vijeće Europske Unije, *DIREKTIVA 2004/107/EZ EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 15. prosinca 2004. o arsenu, kadmiju, živi, niklu i policikličkim aromatskim ugljikovodicima u zraku*. 2004.
- [27] Europska Komisija, *DIREKTIVA KOMISIJE (EU) 2015/1480 od 28. kolovoza 2015. o izmjeni određenih priloga direktivama 2004/107/EZ i 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o utvrđivanju pravila za referentne metode, validaciju podataka i lokaciju točaka uzorkovanja za ocjenji*. 2015.
- [28] Europska Komisija, *PROVEDBENA ODLUKA KOMISIJE od 12. prosinca 2011. o utvrđivanju pravila za direktive 2004/107/EZ i 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća u pogledu uzajamne razmjene informacija i izvješćivanja o kvaliteti zraka*. 2011.

- [29] Vlada Republike Hrvatske, *Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku*. Hrvatska, 2020.
- [30] WHO, “WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment,” (2005).
- [31] WHO, “WHO air quality guidelines for Europe, 2nd edition,” Kopenhagen, (1999).
- [32] U. S. EPA, “United States Environmental Protection Agency: NAAQS Table,” 2020. .
- [33] C. A. Pope III, “Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution,” *Journal of the American Medical Association*, **287** ; 9, 1132, (2002), doi: 10.1001/jama.287.9.1132.
- [34] Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, “Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj.” <http://iszz.azo.hr/iskzl/index.html>.
- [35] Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, “Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj - Europski indeks kvalitete zraka.” <http://iszz.azo.hr/iskzl/help.htm> (pristupljeno: May 18, 2020).
- [36] J. Rinkovec, G. Pehnec, R. Godec, S. Davila, I. Bešlić, “Spatial and temporal distribution of platinum, palladium and rhodium in Zagreb air,” *Science of The Total Environment*, **636**, 456–463, (2018), doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.295.
- [37] R. Godec, M. Čačković, K. Šega, I. Bešlić, “Winter Mass Concentrations of Carbon Species in PM10, PM2.5 and PM1 in Zagreb Air, Croatia,” *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **89** ; 5, 1087–1090, (2012), doi: 10.1007/s00128-012-0787-4.
- [38] Z. B. Klaić, K. Ružman, I. Smiljanić, M. Stojnić, P. Erbe, “The influence of meteorological conditions and weak to moderate traffic density on PM1 levels in a residential area of Zagreb, Croatia,” *Geofizika*, **29** ; 1, 69–102, (2012).
- [39] A. Cvitešić Kušan, A. Kroflič, I. Grgić, I. Ciglencečki, S. Frka, “Chemical characterization of fine aerosols in respect to water-soluble ions at the eastern Middle Adriatic coast,” *Environmental Science and Pollution Research*, **27** ; 10, 10249–10264, (2020), doi: 10.1007/s11356-020-07617-7.
- [40] N. Periš, M. Buljac, M. Bralić, M. Buzuk, S. Brinić, I. Plazibat, “Characterization of the Air Quality in Split, Croatia Focusing Upon Fine and Coarse Particulate Matter Analysis,” *Analytical Letters*, **48** ; 3, 553–565, (2015), doi: 10.1080/00032719.2014.951448.
- [41] A. Jeričević, G. Gašparac, M. M. Mikulec, P. Kumar, M. T. Prtenjak, “Identification of

- diverse air pollution sources in a complex urban area of Croatia,” *Journal of Environmental Management*, **243** ; May, 67–77, (2019), doi: 10.1016/j.jenvman.2019.04.024.
- [42] T. Ivošević, L. Mandić, I. Orlić, E. Stelcer, D. D. Cohen, “Comparison between XRF and IBA techniques in analysis of fine aerosols collected in Rijeka, Croatia,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **337**, 83–89, (2014), doi: 10.1016/j.nimb.2014.07.020.
- [43] T. Ivošević, I. Orlić, I. B. Radović, “Long term fine aerosol analysis by XRF and PIXE techniques in the city of Rijeka, Croatia,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **363**, 119–123, (2015), doi: 10.1016/j.nimb.2015.08.030.
- [44] T. Ivošević, E. Stelcer, I. Orlić, I. Bogdanović Radović, D. Cohen, “Characterization and source apportionment of fine particulate sources at Rijeka, Croatia from 2013 to 2015,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **371**, 376–380, (2016), doi: 10.1016/j.nimb.2015.10.023.
- [45] T. Ivošević, I. Orlić, I. Bogdanović Radović, M. Čargonja, E. Stelcer, “Composition and source apportionment of fine particulate matter during extended calm periods in the city of Rijeka, Croatia,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **406** ; March, 82–86, (2017), doi: 10.1016/j.nimb.2017.02.084.
- [46] E. Merico *et al.*, “Atmospheric impact of ship traffic in four Adriatic-Ionian port-cities: Comparison and harmonization of different approaches,” *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, **50**, 431–445, (2017), doi: 10.1016/j.trd.2016.11.016.
- [47] M. Čargonja, D. Mekterović, D. Mance, G. Žauhar, I. Bogdanović Radović, I. Zamboni, “Characteristics of aerosol pollution in the vicinity of an oil refinery near Rijeka, Croatia,” *X-Ray Spectrometry*, **48** ; 5, 561–568, (2019), doi: 10.1002/xrs.3052.
- [48] N. E. Klepeis *et al.*, “The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants,” *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, **11** ; 3, 231–252, (2001), doi: 10.1038/sj.jea.7500165.
- [49] T. L. Thatcher, D. W. Layton, “Deposition, resuspension, and penetration of particles within a residence,” *Atmospheric Environment*, **29** ; 13, 1487–1497, (1995), doi:

10.1016/1352-2310(95)00016-R.

- [50] A. Polidori *et al.*, “Fine organic particulate matter dominates indoor-generated PM_{2.5} in RIOPA homes,” *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, **16** ; 4, 321–331, (2006), doi: 10.1038/sj.jes.7500476.
- [51] L. Rojas-Bracho, H. H. Suh, P. Koutrakis, “Relationships among personal, indoor, and outdoor fine and coarse particle concentrations for individuals with COPD,” *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, **10** ; 3, 294–306, (2000), doi: 10.1038/sj.jea.7500092.
- [52] E. Wigzell, M. Kendall, M. J. Nieuwenhuijsen, “The spatial and temporal variation of particulate matter within the home,” *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, **10** ; 3, 307–314, (2000), doi: 10.1038/sj.jea.7500091.
- [53] R. Williams *et al.*, “The 1998 Baltimore Particulate Matter Epidemiology–Exposure Study: Part 1. Comparison of ambient, residential outdoor, indoor and apartment particulate matter monitoring,” *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, **10** ; 6, 518–532, (2000), doi: 10.1038/sj.jea.7500107.
- [54] T. L. Conner, G. A. Norris, M. S. Landis, R. W. Williams, “Individual particle analysis of indoor, outdoor, and community samples from the 1998 Baltimore particulate matter study,” *Atmospheric Environment*, **35** ; 23, 3935–3946, (2001), doi: 10.1016/S1352-2310(01)00191-1.
- [55] D. Martuzevicius *et al.*, “Traffic-related PM_{2.5} aerosol in residential houses located near major highways: Indoor versus outdoor concentrations,” *Atmospheric Environment*, **42** ; 27, 6575–6585, (2008), doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.05.009.
- [56] H. Fromme *et al.*, “Chemical and morphological properties of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5}) in school classrooms and outdoor air,” *Atmospheric Environment*, **42** ; 27, 6597–6605, (2008), doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.04.047.
- [57] A. Castro *et al.*, “Indoor aerosol size distributions in a gymnasium,” *Science of The Total Environment*, **524–525**, 178–186, (2015), doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.03.118.
- [58] H. R. Bohanon, J. J. Piadé, M. K. Schorp, Y. Saint-Jalm, “An international survey of indoor air quality, ventilation, and smoking activity in restaurants: A pilot study,” *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, **13** ; 5, 378–392, (2003), doi: 10.1038/sj.jea.7500284.

- [59] M. P. Maskarinec, R. A. Jenkins, R. W. Counts, A. B. Dindal, "Determination of exposure to environmental tobacco smoke in restaurant and tavern workers in one US city," *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, **10** ; 1, 36–49, (2000), doi: 10.1038/sj.jea.7500069.
- [60] I. K. Koponen, A. Asmi, P. Keronen, K. Puhto, M. Kulmala, "Indoor air measurement campaign in Helsinki, Finland 1999 - The effect of outdoor air pollution on indoor air," *Atmospheric Environment*, **35** ; 8, 1465–1477, (2001), doi: 10.1016/S1352-2310(00)00338-1.
- [61] J. I. Levy, T. Dumyahn, J. D. Spengler, "Particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in indoor and outdoor microenvironments in Boston, Massachusetts," *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, **12** ; 2, 104–114, (2002), doi: 10.1038/sj.jea.7500203.
- [62] M. Vallejo, C. Lerma, O. Infante, A. G. Hermosillo, H. Riojas-Rodriguez, M. Cárdenas, "Personal exposure to particulate matter less than 2.5 µm in Mexico City: a pilot study," *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, **14** ; 4, 323–329, (2004), doi: 10.1038/sj.jea.7500328.
- [63] Z. B. Klaić, S. J. Ollier, K. Babić, I. Bešlić, "Influences of outdoor meteorological conditions on indoor wintertime short-term PM1 levels," *Geofizika*, **32** ; 2, 237–264, (2015), doi: 10.15233/gfz.2015.32.12.
- [64] V. M. Varnai, J. Macan, D. Plavec, D. Jureša, "Endotoxin Measurement in House Dust Using the End-point Limulus Amoebocyte Lysate Method," *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, **55** ; 2–3, 175–181, (2004).
- [65] A. Šišović, M. Fugaš, K. Šega, "Assessment of human inhalation exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons," *Journal of exposure analysis and environmental epidemiology*, **6** ; 4, 439–447, (1996).
- [66] A. Antabak *et al.*, "Analysis of airborne dust as a result of plaster cast sawing," *Acta Clinica Croatica*, **56** ; 4, 600–608, (2017), doi: 10.20471/acc.2017.56.04.04.
- [67] M. Gomzi, "Indoor air and respiratory health in preadolescent children," *Atmospheric Environment*, **33** ; 24–25, 4081–4086, (1999), doi: 10.1016/S1352-2310(99)00149-1.
- [68] M. Fugaš, V. Vadić, K. Šega, J. Hršak, N. Kalinić, A. Šišović, "Air Pollution Studies," *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, **50** ; 2, 211–222, (1999).

- [69] Narodne Novine 13/09 i 75/13, "Pravilnik o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima," *Narodne Novine 13/09 i 75/13*, (2009).
- [70] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, "GESTIS International Limit Values." https://limitvalue.ifa.dguv.de/WebForm_gw2.aspx (pristupljeno: Jun. 15, 2020).
- [71] *CONTROL OF EXPOSURE TO BIOLOGICAL OR CHEMICAL AGENTS*. Kanada, 2018.
- [72] *AGENTS CHIMIQUES, CANCÉRIGÈNES OU MUTAGÈNES AU TRAVAIL*. Luksemburg, 2002.
- [73] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, "Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte," (2018).
- [74] *OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMITS FOR AIRBORNE TOXIC SUBSTANCES*. Poljska, 2010.
- [75] *ОБЩИЕ САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВОЗДУХУ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ*. Ruska Federacija, 1989.
- [76] OSHA, "OSHA Annotated Table Z-1," 2020. <https://www.osha.gov/dsg/annotated-pels/tablez-1.html>.
- [77] *Valeurs limites d'exposition aux postes de travail*. Švicarska, 2009.
- [78] *EH40/2005 Workplace exposure limits*. Ujedinjeno Kraljevstvo Velike Britanije i Sjeverne Irske, 2020.
- [79] Europska Komisija, *DIREKTIVA VIJEĆA 98/24/EZ od 7. travnja 1998. o zaštiti zdravlja i sigurnosti radnika na radu od rizika povezanih s kemijskim sredstvima (četрнаesta pojedinačna direktiva u smislu članka 16. stavka 1. Direktive 89/391/EEZ)*. 1998.
- [80] Europska Komisija, *DIREKTIVA KOMISIJE 2006/15/EZ od 7. veljače 2006. o utvrđivanju drugog popisa indikativnih graničnih vrijednosti profesionalne izloženosti u provedbi Direktive Vijeća 98/24/EZ i o izmjeni direktiva 91/322/EEZ i 2000/39/EZ*. 2006.
- [81] Europska Komisija, *DIREKTIVA KOMISIJE (EU) 2017/164 od 31. siječnja 2017. o utvrđivanju četvrtog popisa indikativnih graničnih vrijednosti profesionalne izloženosti na temelju Direktive Vijeća 98/24/EZ i o izmjeni direktiva 91/322/EEZ, 2000/39/EZ i 2009/161/EU*. 2017.
- [82] WHO, "Welding, molybdenum trioxide, and indium tin oxide," Lyon, Francuska, (2018).
- [83] B. Berlinger *et al.*, "Physicochemical characterisation of different welding aerosols,"

- Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **399** ; 5, 1773–1780, (2011), doi: 10.1007/s00216-010-4185-7.
- [84] R. Khettabi, V. Songmene, J. Masounave, “Effects of speeds, materials, and tool rake angles on metallic particle emission during orthogonal cutting,” *Journal of Materials Engineering and Performance*, **19** ; 6, 767–775, (2010), doi: 10.1007/s11665-009-9551-2.
 - [85] J. Dasch, J. D’Arcy, “Physical and chemical characterization of airborne particles from welding operations in automotive plants,” *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, **5** ; 7, 444–454, (2008), doi: 10.1080/15459620802122720.
 - [86] S. Matsuyama *et al.*, “Microbeam analysis of individual particles in indoor working environment,” *X-Ray Spectrometry*, **40** ; 3, 172–175, (2011), doi: 10.1002/xrs.1311.
 - [87] M. Oprya *et al.*, “Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles,” *Journal of Aerosol Science*, **45**, 50–57, (2012), doi: 10.1016/j.jaerosci.2011.10.004.
 - [88] D. G. Ellingsen *et al.*, “Air exposure assessment and biological monitoring of manganese and other major welding fume components in welders,” *Journal of Environmental Monitoring*, **8** ; 10, 1078–1086, (2006), doi: 10.1039/b605549d.
 - [89] M. R. Flynn, P. Susi, “Modeling mixed exposures: An application to welding fumes in the construction trades,” *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, **24** ; 3, 377–388, (2010), doi: 10.1007/s00477-009-0327-x.
 - [90] R. E. Korczynski, “Occupational Health Concerns in the Welding Industry,” *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, **15** ; 12, 936–945, (2000), doi: 10.1080/104732200750051175.
 - [91] M. Lehnert *et al.*, “Exposure to inhalable, respirable, and ultrafine particles in welding fume,” *Annals of Occupational Hygiene*, **56** ; 5, 557–567, (2012), doi: 10.1093/annhyg/mes025.
 - [92] G. Lidén, J. Surakka, “A headset-mounted mini sampler for measuring exposure to welding aerosol in the breathing zone,” *Annals of Occupational Hygiene*, **53** ; 2, 99–116, (2009), doi: 10.1093/annhyg/mep001.
 - [93] D. Mattorano, J. Harney, C. Cook, K. Roegner, “Metal exposure during ship repair and shipbreaking procedures,” *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, **16** ; 3, 339–349, (2001), doi: 10.1080/10473220117911.

- [94] B. Pesch *et al.*, “Levels and predictors of airborne and internal exposure to manganese and iron among welders,” *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, **22** ; 3, 291–298, (2012), doi: 10.1038/jes.2012.9.
- [95] A. Smargiassi, M. Baldwin, S. Savard, G. Kennedy, D. Mergler, J. Zayed, “Assessment of exposure to manganese in welding operations during the assembly of heavy excavation machinery accessories,” *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, **15** ; 10, 746–750, (2000), doi: 10.1080/10473220050129383.
- [96] M. Wallace, S. Shulman, J. Sheehy, “Case studies: Comparing exposure levels by type of welding operation and evaluating the effectiveness of fume extraction guns,” *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, **16** ; 8, 771–779, (2001), doi: 10.1080/10473220117155.
- [97] F. Coyle, *Chemical Analysis of Metals*, June. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1987.
- [98] N. T. Jenkins, W. M. G. Pierce, T. W. Eagar, “Particle size distribution of gas metal and flux cored arc welding fumes,” *Welding Journal (Miami, Fla)*, **84** ; 10, (2005).
- [99] J. M. Antonini, “Health Effects Welding,” *Critical Reviews in Toxicology*, **33** ; 1, 61–103, (2003), doi: 10.1080/713611032.
- [100] J. M. Antonini, M. D. Taylor, A. T. Zimmer, J. R. Roberts, “Pulmonary responses to welding fumes: Role of metal constituents,” *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A*, **67** ; 3, 233–249, (2004), doi: 10.1080/15287390490266909.
- [101] WHO, “Environmental Health Criteria 234. Elemental speciation in human health risk assessment,” (2006).
- [102] WHO, “Manganese (Environmental Health Criteria 17),” Ženeva, (1981).
- [103] H. A. Schroeder, J. J. Balassa, I. H. Tipton, “Essential trace metals in man: Manganese,” *Journal of Chronic Diseases*, **19** ; 5, 545–571, (1966), doi: 10.1016/0021-9681(66)90094-4.
- [104] J. L. Aschner, M. Aschner, “Nutritional aspects of manganese homeostasis,” *Molecular Aspects of Medicine*, **26** ; 4–5, 353–362, (2005), doi: 10.1016/j.mam.2005.07.003.
- [105] K. M. Erikson, K. Thompson, J. Aschner, M. Aschner, “Manganese neurotoxicity: A focus on the neonate,” *Pharmacology & Therapeutics*, **113** ; 2, 369–377, (2007), doi: 10.1016/j.pharmthera.2006.09.002.

- [106] L. Li, X. Yang, “The Essential Element Manganese, Oxidative Stress, and Metabolic Diseases: Links and Interactions,” *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, **2018**, 1–11, (2018), doi: 10.1155/2018/7580707.
- [107] S. L. O’Neal, W. Zheng, “Manganese Toxicity Upon Overexposure: a Decade in Review,” *Current Environmental Health Reports*, **2** ; 3, 315–328, (2015), doi: 10.1007/s40572-015-0056-x.
- [108] A. C. Pfalzer, A. B. Bowman, “Relationships Between Essential Manganese Biology and Manganese Toxicity in Neurological Disease,” *Current Environmental Health Reports*, **4** ; 2, 223–228, (2017), doi: 10.1007/s40572-017-0136-1.
- [109] P. K. Pal, A. Samii, D. B. Calne, “Manganese neurotoxicity: a review of clinical features, imaging and pathology,” *Neurotoxicology*, **20** ; 2–3, 227—238, (1999).
- [110] Y. Li *et al.*, “Biometal Dyshomeostasis and Toxic Metal Accumulations in the Development of Alzheimer’s Disease,” *Frontiers in Molecular Neuroscience*, **10**, (2017), doi: 10.3389/fnmol.2017.00339.
- [111] H. Gunshin *et al.*, “Cloning and characterization of a mammalian proton-coupled metal-ion transporter,” *Nature*, **388** ; 6641, 482–488, (1997), doi: 10.1038/41343.
- [112] E. A. Heilig, K. J. Thompson, R. M. Molina, A. R. Ivanov, J. D. Brain, M. Wessling-Resnick, “Manganese and iron transport across pulmonary epithelium,” *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, **290** ; 6, L1247–L1259, (2006), doi: 10.1152/ajplung.00450.2005.
- [113] L. A. Davidson, B. Lonnerdal, “Fe-saturation and proteolysis of human lactoferrin: effect on brush-border receptor-mediated uptake of Fe and Mn,” *American Journal of Physiology-Gastrointestinal and Liver Physiology*, **257** ; 6, G930–G934, (1989), doi: 10.1152/ajpgi.1989.257.6.G930.
- [114] T. E. Gunter *et al.*, “Manganese transport via the transferrin mechanism,” *NeuroToxicology*, **34**, 118–127, (2013), doi: 10.1016/j.neuro.2012.10.018.
- [115] A. Donovan *et al.*, “Positional cloning of zebrafish ferroportin1 identifies a conserved vertebrate iron exporter,” *Nature*, **403** ; 6771, 776–781, (2000), doi: 10.1038/35001596.
- [116] Y. A. Seo, Y. Li, M. Wessling-Resnick, “Iron depletion increases manganese uptake and potentiates apoptosis through ER stress,” *NeuroToxicology*, **38**, 67–73, (2013), doi: 10.1016/j.neuro.2013.06.002.

- [117] A. C. G. Chua, E. H. Morgan, “Effects of iron deficiency and iron overload on manganese uptake and deposition in the brain and other organs of the rat,” *Biological Trace Element Research*, **55** ; 1–2, 39–54, (1996), doi: 10.1007/BF02784167.
- [118] K. Sriram *et al.*, “Manganese accumulation in nail clippings as a biomarker of welding fume exposure and neurotoxicity,” *Toxicology*, **291** ; 1–3, 73–82, (2012), doi: 10.1016/j.tox.2011.10.021.
- [119] P. Hewett, “Estimation of Regional Pulmonary Deposition and Exposure for Fumes from SMAW and GMAW Mild and Stainless Steel Consumables,” *American Industrial Hygiene Association Journal*, **56** ; 2, 136–142, (1995), doi: 10.1080/15428119591017169.
- [120] M. Sarić, S. Lucić-Palaić, “Possible synergism of exposure to airborne manganese and smoking habit in occurrence of respiratory symptoms,” *Inhaled Particles*, **4**, 773–779, (1977).
- [121] J. M. Antonini *et al.*, “Effect of short-term stainless steel welding fume inhalation exposure on lung inflammation, injury, and defense responses in rats,” *Toxicology and Applied Pharmacology*, **223** ; 3, 234–245, (2007), doi: 10.1016/j.taap.2007.06.020.
- [122] J. M. Cavallari, S. C. Fang, E. A. Eisen, M. A. Mittleman, D. C. Christiani, “Environmental and occupational particulate matter exposures and ectopic heart beats in welders,” *Occupational and Environmental Medicine*, **73** ; 7, 435–441, (2016), doi: 10.1136/oemed-2015-103256.
- [123] P. E. Naslund, S. Andreasson, R. Bergstrom, L. Smith, B. Risberg, “Effects of exposure to welding fume: An experimental study in sheep,” *European Respiratory Journal*, **3** ; 7, 800–806, (1990).
- [124] J. M. Antonini, N. J. Lawr, G. G. Krishna Murthy, J. D. Brain, “Effect of weelding fume solubility on lung macrophage viability and function in vitro,” *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, **58** ; 6, 343–363, (1999), doi: 10.1080/009841099157205.
- [125] F. Hoffmeyer *et al.*, “Impact of Different Welding Techniques on Biological Effect Markers in Exhaled Breath Condensate of 58 Mild Steel Welders,” *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, **75** ; 8–10, 525–532, (2012), doi: 10.1080/15287394.2012.675303.
- [126] Q. Mahmood, J. Wang, A. Pervez, S. S. Meryem, M. Waseem, Z. Ullah, “Health risk assessment and oxidative stress in workers exposed to welding fumes,” *Toxicological &*

- Environmental Chemistry*, **97** ; 5, 634–639, (2015), doi: 10.1080/02772248.2015.1059639.
- [127] H. Roels *et al.*, “Influence of the route of administration and the chemical form (MnCl₂, MnO₂) on the absorption and cerebral distribution of manganese in rats,” *Archives of Toxicology*, **71** ; 4, 223–230, (1997), doi: 10.1007/s002040050380.
- [128] H. J. Clewell, Y. M. Tan, J. L. Campbell, M. E. Andersen, “Quantitative Interpretation of Human Biomonitoring Data,” *Toxicology and Applied Pharmacology*, **231** ; 1, 122–133, (2008), doi: 10.1016/j.taap.2008.04.021.
- [129] A. Sukumar, R. Subramanian, “Elements in the hair of workers at a workshop, foundry, and match factory,” *Biological Trace Element Research*, **77** ; 2, 139–147, (2000), doi: 10.1385/BTER:77:2:139.
- [130] V. V. S. Ramakrishna, V. Singh, A. N. Garg, “Occupational exposure amongst locomotive shed workers and welders using neutron activation analysis of scalp hair,” *Science of The Total Environment*, **192** ; 3, 259–267, (1996), doi: 10.1016/S0048-9697(96)05316-8.
- [131] M. C. Yebra-Biurrun, R. M. Cespón-Romero, “Fast ultrasound-assisted extraction of copper, iron, manganese and zinc from human hair samples prior to flow injection flame atomic absorption spectrometric detection,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **388** ; 3, 711–716, (2007), doi: 10.1007/s00216-007-1264-5.
- [132] R. Grashow, J. Zhang, S. C. Fang, M. G. Weisskopf, D. C. Christiani, J. M. Cavallari, “Toenail metal concentration as a biomarker of occupational welding fume exposure,” *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, **11** ; 6, 397–405, (2014), doi: 10.1080/15459624.2013.875182.
- [133] B. Reiss, C. D. Simpson, M. G. Baker, B. Stover, L. Sheppard, N. S. Seixas, “Hair Manganese as an Exposure Biomarker among Welders,” *Annals of Occupational Hygiene*, **60** ; 2, 139–149, (2016), doi: 10.1093/annhyg/mev064.
- [134] B. Sjogren, V. Lidums, M. Hakansson, L. Hedstrom, “Exposure and urinary excretion of aluminum during welding,” *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, **11** ; 1, 39–43, (1985), doi: 10.5271/sjweh.2255.
- [135] E. J. Ward, D. A. Edmondson, M. M. Nour, S. Snyder, F. S. Rosenthal, U. Dydak, “Toenail manganese: A sensitive and specific biomarker of exposure to manganese in career welders,” *Annals of Work Exposures and Health*, **62** ; 1, 101–111, (2018), doi: 10.1093/annweh/wxx091.

- [136] M. Teresa, S. D. Vasconcelos, H. M. F. Tavares, “Trace element concentrations in blood and hair of young apprentices of a technical-professional school,” *Science of The Total Environment*, **205** ; 2, 189–199, (1997), doi: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00208-8).
- [137] W. Laohaudomchok *et al.*, “Toenail, Blood, and Urine as Biomarkers of Manganese Exposure,” *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, **53** ; 5, 506–510, (2011), doi: [10.1097/JOM.0b013e31821854da](https://doi.org/10.1097/JOM.0b013e31821854da).
- [138] W. Wongwit, J. Keawkungwal, Y. Chantachum, V. Visermanee, “Comparison of Biological Specimens for Manganese Determination among Highly Exposed Welders,” *Southeast Asian J Trop Med Publ Health*, **35** ; 3, 764–769, (2004).
- [139] M. Čargonja, G. Žauhar, I. Orlić, “Analysis of Aerosols in Indoor Working Environment By X-Ray Fluorescence Technique (XRF),” *RAD Association Journal*, **2** ; 3, 220–225, (2017), doi: [10.21175/radj.2017.03.044](https://doi.org/10.21175/radj.2017.03.044).
- [140] M. Čargonja, D. Mekterović, P. Žurga, J. Ravlić-Gulan, I. Bogdanović Radović, G. Žauhar, “Elemental analysis of particulate matter in a metal workshop and of biological samples from exposed workers,” *X-Ray Spectrometry*, xrs.3197, (2020), doi: [10.1002/xrs.3197](https://doi.org/10.1002/xrs.3197).
- [141] W. Bambynek *et al.*, “X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities,” *Reviews of Modern Physics*, **44** ; 4, 716–813, (1972), doi: [10.1103/RevModPhys.44.716](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.44.716).
- [142] R. Jenkins, R. Manne, R. Robin, C. Senemaud, “Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - VIII. Nomenclature system for X-ray spectroscopy (Recommendations 1991),” *Pure and Applied Chemistry*, **63** ; 5, 735–746, (1991), doi: [10.1351/pac199163050735](https://doi.org/10.1351/pac199163050735).
- [143] I. Orlić, “Fizikalni efekti u kvantitativnoj analizi spektroskopijom karakterističnih x-zraka,” Sveučilište u Zagrebu, 1983.
- [144] International Atomic Energy Agency, *Instrumentation for PIXE and RBS*. Vienna, 2000.
- [145] M. L. Hildner, A. J. Antolak, G. S. Bench, “Improved fitting of PIXE spectra: the Voigt profile and Si(Li) detector modeling,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **373** ; 1, 124–130, (1996), doi: [10.1016/0168-9002\(95\)01388-1](https://doi.org/10.1016/0168-9002(95)01388-1).

- [146] “Wikipedia: X-ray fluorescence,” 2020. https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence (pristupljeno: Apr. 01, 2020).
- [147] R. Woldseth, *All you ever wanted to know about X-ray energy spectrometry*. Burlingame, California: Kevex Corporation, 1973.
- [148] “Wikipedia: Rendgenska cijev,” 2010. https://sh.m.wikipedia.org/wiki/Rendgenska_cijev (pristupljeno: Mar. 19, 2020).
- [149] T. B. Johansson, R. Akselsson, S. A. E. Johansson, “X-ray analysis: Elemental trace analysis at the 10–12 g level,” *Nuclear Instruments and Methods*, **84** ; 1, 141–143, (1970), doi: 10.1016/0029-554X(70)90751-2.
- [150] K. Ishii, “PIXE and Its Applications to Elemental Analysis,” *Quantum Beam Science*, **3** ; 2, 12, (2019), doi: 10.3390/qubs3020012.
- [151] M. Y. Amusia, ““Atomic Bremsstrahlung’: Retrospectives, current status and perspectives,” *Radiation Physics and Chemistry*, **75** ; 10, 1232–1250, (2006), doi: 10.1016/j.radphyschem.2006.04.009.
- [152] J. L. Campbell, K. G. Malmqvist, S. A. E. Johansson, *Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE)*. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [153] S. C. Wilschefski, M. R. Baxter, “Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects,” *Clinical Biochemist Reviews*, **40** ; 3, 115–133, (2019), doi: 10.33176/AACB-19-00024.
- [154] W. Mick, “Wikimedia Commons: File:ICP-MS1.jpg.” <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ICP-MS1.jpg> (pristupljeno: Sep. 01, 2020).
- [155] Nikob7, “Wikimedia Commons: File:Discrete and Continuous Dynode Systems.jpg,” 2019. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Discrete_and_Continuous_Dynode_Systems.jpg (pristupljeno: Sep. 01, 2020).
- [156] D. D. Cohen, E. Stelcer, D. Garton, J. Crawford, “Fine particle characterisation , source apportionment and long - range dust transport into the Sydney Basin : a long term study between 1998 and 2009,” *Atmospheric Pollution Research*, **2**, 182–189, (2011), doi: 10.5094/APR.2011.023.
- [157] C. M. L. Burnett, “Wikimedia Commons: Cyclonic separator,” 2007. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1887330> (pristupljeno: Mar. 09,

- 2020).
- [158] “Wikipedia: Particle counter.” https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_counter (pristupljeno: Mar. 09, 2020).
 - [159] J. Binnig, J. Meyer, G. Kasper, “Calibration of an optical particle counter to provide mass for well-defined particle materials,” *Journal of Aerosol Science*, **38** ; 3, 325–332, (2007), doi: 10.1016/j.jaerosci.2006.12.001.
 - [160] Amptek Inc., “X-123SDD Complete X-Ray Spectrometer with Silicon Drift Detector (SDD),” 2019. <https://www.amptek.com/products/sdd-x-ray-detectors-for-xrf-eds/x-123sdd-complete-x-ray-spectrometer-with-silicon-drift-detector-sdd#Description> (pristupljeno: Apr. 02, 2020).
 - [161] P. Van Espen, K. Janssens, J. Nobels, “AXIL-PC, software for the analysis of complex X-ray spectra,” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1** ; 1, 109–114, (1986), doi: 10.1016/0169-7439(86)80031-4.
 - [162] IAEA, “QXAS - Quantitative X-ray analysis system (User’s manual and guide to X-ray fluorescence technique).”
 - [163] M. Jakšić *et al.*, “New capabilities of the Zagreb ion microbeam system,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **260** ; 1, 114–118, (2007), doi: 10.1016/j.nimb.2007.01.252.
 - [164] Institut Ruđer Bošković, “Institut Ruđer Bošković: Accelerators,” 2019. <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-eksperimentalnu-fiziku/Laboratorij-za-interakcije-ionskih-snopova/Clanci/Akceleratori> (pristupljeno: Mar. 24, 2020).
 - [165] National Electrostatics Corp., “National electrostatics Corp.: Source of Negative Ions by Cesium Sputtering (SNICS),” 2020. <https://www.pelletron.com/products/snics/> (pristupljeno: Mar. 26, 2020).
 - [166] Institut Ruđer Bošković, “Institut Ruđer Bošković: Facility equipment and experimental end stations,” 2019. <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-eksperimentalnu-fiziku/Laboratorij-za-interakcije-ionskih-snopova/Clanci/Eksperimentalne-linije> (pristupljeno: Mar. 19, 2020).
 - [167] “Vitus H20.” <https://www.ketek.net/sdd/vitus-sdd-modules/vitus-h20/> (pristupljeno: Mar. 19, 2020).
 - [168] J. L. Campbell, N. I. Boyd, N. Grassi, P. Bonnick, J. A. Maxwell, “The Guelph PIXE

- software package IV,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **268** ; 20, 3356–3363, (2010), doi: 10.1016/j.nimb.2010.07.012.
- [169] University of Guelph, “The GUIXWIN Manual and User-Guide.”
- [170] J. Bigler, “Mr. Bigler’s MOODLE Site - Customizeable Periodic Table & Element Data (Excel Spreadsheet),” 2020.
<https://www.mrbigler.com/moodle/mod/resource/view.php?id=1861&forceview=1>
 (pristupljeno: May 28, 2020).
- [171] V. Simeon, *Hrvatska nomenklatura anorganske kemije*. Zagreb: Školska knjiga, 1996.
- [172] A. Khalique *et al.*, “A Comparative Study Based on Gender and Age Dependence of Selected Metals in Scalp Hair,” *Environmental Monitoring and Assessment*, **104** ; 1–3, 45–57, (2005), doi: 10.1007/s10661-005-8813-1.
- [173] R. R. Eastman, T. P. Jursa, C. Benedetti, R. G. Lucchini, D. R. Smith, “Hair as a Biomarker of Environmental Manganese Exposure,” *Environmental Science & Technology*, 130117145235002, (2013), doi: 10.1021/es3035297.
- [174] K. Kono *et al.*, “Elemental analysis of hair among hydrofluoric acid exposed workers,” *International Archives of Occupational and Environmental Health*, **61** ; 8, 85–88, (1990), doi: 10.1007/BF00397853.
- [175] A. L. Insley *et al.*, “Occupational survey of airborne metal exposures to welders, metalworkers, and bystanders in small fabrication shops,” *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, **16** ; 6, 410–421, (2019), doi: 10.1080/15459624.2019.1603389.
- [176] A. Hariri, N. Mohamad Noor, N. A. Paiman, A. M. Ahmad Zaidi, S. F. Zainal Bakri, “Heavy metals found in the breathing zone, toenails and lung function of welders working in an air-conditioned welding workplace,” *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics*, **24** ; 4, 646–651, (2018), doi: 10.1080/10803548.2017.1368950.
- [177] J. L. Edmé *et al.*, “Assessment of biological chromium among stainless steel and mild steel welders in relation to welding processes,” *International Archives of Occupational and Environmental Health*, **70** ; 4, 237–242, (1997), doi: 10.1007/s004200050213.
- [178] J. Y. Kim, J.-C. Chen, P. D. Boyce, D. C. Christiani, “Exposure to welding fumes is associated with acute systemic inflammatory responses,” *Occupational and Environmental Medicine*, **62** ; 3, 157–163, (2005), doi: 10.1136/oem.2004.014795.

- [179] M. R. Flynn, P. Susi, "Manganese, iron, and total particulate exposures to welders," *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, **7** ; 2, 115–126, (2009), doi: 10.1080/15459620903454600.
- [180] B. Nowak, H. Kozłowski, "Heavy metals in human hair and teeth: The correlation with metal concentration in the environment," *Biological Trace Element Research*, **62** ; 3, 213–228, (1998), doi: 10.1007/BF02783972.
- [181] P. O. Onuwa, L. A. Nnamonu, I. S. Eneji, R. Sha'Ato, "Analysis of Heavy Metals in Human Scalp Hair Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Technique," *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, **02** ; 04, 187–193, (2012), doi: 10.4236/jasmi.2012.24029.
- [182] Z. F. Chai *et al.*, "Study of occupational health impact of atmospheric pollution on exposed workers at an iron and steel complex by using neutron activation analysis of scalp hair," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **259** ; 1, 153–156, (2004), doi: 10.1023/B:JRNC.0000015821.47501.bd.
- [183] A. Khaliq, M. H. Shah, M. Jaffar, N. Shaheen, S. R. Tariq, S. Manzoor, "Scalp hair metal analysis in the assessment of the occupational exposure of arc welders," *Toxicological and Environmental Chemistry*, **88** ; 4, 697–704, (2006), doi: 10.1080/02772240600883627.
- [184] I. Baranowska, L. Barchański, M. Bąk, B. Smolec, Z. Mzyk, "X-ray fluorescence spectrometry in multielemental analysis of hair and teeth," *Polish Journal of Environmental Studies*, **13** ; 6, 639–646, (2004).
- [185] G. Karimi, S. Shahar, N. Homayouni, R. Rajikan, N. F. A. Bakar, M. S. Othman, "Association between trace element and heavy metal levels in hair and nail with prostate cancer," *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, **13** ; 9, 4249–4253, (2012), doi: 10.7314/APJCP.2012.13.9.4249.
- [186] A. Massadeh, A.-W. El-Rjoob, H. Smadi, "Lead, cadmium, copper, zinc, iron, and calcium in human hair as a function of gender, age, smoking, and hair dyeing," *Toxicological & Environmental Chemistry*, **93** ; 3, 494–503, (2011), doi: 10.1080/02772248.2010.532797.
- [187] R. Mehra, M. Juneja, "Biological monitoring of lead and cadmium in human hair and nail and their correlations with biopsy materials, age and exposure," *Indian Journal of Biochemistry and Biophysics*, **41** ; 1, 53–56, (2004).

- [188] J. P. Goullé *et al.*, “Metal and metalloid multi-elementary ICP-MS validation in whole blood, plasma, urine and hair: Reference values,” *Forensic Science International*, **153** ; 1, 39–44, (2005), doi: 10.1016/j.forsciint.2005.04.020.
- [189] H. Faghihian, H. Rahbarnia, “Determination of trace elements in hair of some local population in Iran by instrumental neutron activation analysis,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **251** ; 3, 427–430, (2002), doi: 10.1023/A:1014882125256.
- [190] I. Rodushkin, M. D. Axelsson, “Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part II. A study of the inhabitants of northern Sweden,” *Science of the Total Environment*, **262** ; 1–2, 21–36, (2000), doi: 10.1016/S0048-9697(00)00531-3.
- [191] K. Gellein *et al.*, “Trace element profiles in single strands of human hair determined by HR-ICP-MS,” *Biological Trace Element Research*, **123** ; 1–3, 250–260, (2008), doi: 10.1007/s12011-008-8104-0.
- [192] M. Jergović, “Prisutnost metala i drugih rijetkih elemenata i utjecaj na zdravlje stanovništva Istočne Hrvatske,” 2011.
- [193] R. W. Goldblum, S. Derby, A. B. Lerner, “The metal content of skin, nails and hair.,” *The Journal of investigative dermatology*, **20** ; 1, 13–18, (1953), doi: 10.1038/jid.1953.3.
- [194] A. R. Aguiar, M. Saiki, “Determination of trace elements in human nail clippings by neutron activation analysis,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **249** ; 2, 413–416, (2001), doi: 10.1023/A:1013235123875.
- [195] R. Masironi, S. R. Koirtyohann, J. O. Pierce, R. G. Schamschula, “Calcium content of river water, trace element concentrations in toenails, and blood pressure in village populations in New Guinea,” *Science of The Total Environment*, **6** ; 1, 41–53, (1976), doi: 10.1016/0048-9697(76)90005-X.

6. PRILOG 1

Tablica graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u Hrvatskoj [69], Australiji [70], Austriji [70], Belgiji [70], Danskoj [70], Estoniji [70], Finskoj [70], Francuskoj [70], Irskoj [70], Italiji [70], Izraelu [70], Japanu [70], Južnoj Koreji [70], Kanadi [70], [71], Latviji [70], Luksemburgu [72], Mađarskoj [70], Narodnoj Republici Kini [70], Novom Zelandu [70], Njemačkoj [70], [73], Poljskoj [74], Rumunjskoj [70], Rusiji [75], SAD-u [76], Singapuru [70], Španjolskoj [70], Švedskoj [70], Švicarskoj [77], Turskoj [70], Ujedinjenom Kraljevstvu Velike Britanije i Sjeverne Irske [70], [78] te prema Direktivama Europske Unije [79]–[81].

U mnogim slučajevima nije naznačena frakcija za koju GV vrijedi pa je takva GV ovdje stavljena pod ukupnu prašinu. Dim od zavarivanja, međutim, većinom spada pod respirabilnu prašinu pa se u tom slučaju GV može promatrati kao za respirabilnu frakciju.

U SAD-u vrijedi regulativa kojom su propisane granične vrijednosti izloženosti, no istovremeno, agencije NIOSH (*The National Institute for Occupational Safety and Health*) i ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*) postavljaju preporučene granične vrijednosti izloženosti. Posebna regulativa vrijedi u saveznoj državi Kaliforniji [76].

U nekim pravilnicima propisane su i kratkotrajne granične vrijednosti izloženosti, obično u trajanju do 15 min.

	GVI(U)/ mg/m³	GVI(R)/ mg/m³	KGVI(U)/ mg/m³	KGVI(R)/ mg/m³	država
AI	10	4			Hrvatska
	10				Australija
	10	5	20 (1 h)	10 (1 h)	Austrija
	5	2	10	4	Danska
	10	4			Estonija
	10	5			Francuska
		1			Irska
	2	0,5			Japan
	10				Južna Koreja
	10				Kanada, Quebec
	2				Latvija
		6			Mađarska
	10				Novi Zeland
	3				NR Kina

	4	1,5			Njemačka (DFG)
	2,5	5			Poljska
	2				Rusija
	15	5			SAD
	10	5			SAD (NIOSH)
		1			SAD (ACGIH)
	10	5			SAD, Kalifornija
	10				Singapur
	10	5			Španjolska
		3		24	Švicarska
	10	4			U. K.
Si	10	4			Hrvatska
	10				Australija
	10				Belgija
	10		20		Danska
	10	5			Estonija
		10			Francuska
	10	4			Irska
	10				Južna Koreja
	10				Kanada, Ontario
	10				Kanada, Quebec
	10				Novi Zeland
	15	5			SAD
	10	5			SAD (NIOSH)
	10	5			SAD, Kalifornija
	10				Singapur
		3			Švicarska
	10	4			U. K.
P	0,1		0,3		Hrvatska
	0,1				Australija
	0,1				Belgija

	0,1		0,2		Danska
	0,1		0,3 (15 min)		Irska
	0,1				Japan
	0,1				Južna Koreja
	0,1				Kanada, Quebec
	0,03				Latvija
	0,1		0,1		Mađarska
	0,1				Novi Zeland
	0,05		0,1 (15 min)		NR Kina
	0,01		0,02 (15 min)		Njemačka (AGS)
	0,01		0,02 (15 min)		Njemačka (DFG)
	0,05		0,15 (15 min)		Rumunjska
	0,03				Rusija
	0,1				SAD
	0,1				SAD (NIOSH)
	0,1				SAD (ACGIH)
	0,1				SAD, Kalifornija
	0,1				Singapur
	0,02		0,02		Švicarska
	0,1		0,3		U. K.
Ti	10				Latvija
	10		15 (15 min)		Poljska
	10		15 (15 min)		Rumunjska
TiO₂	10	4			Hrvatska
	10				Australija
	10				Belgija
	6		12		Danska
	11				Francuska
	10	4			Irska
	10				Južna Koreja
	10				Kanada, Ontario

	10				Kanada, Quebec
	10				Latvija
	10				Novi Zeland
	8				NR Kina
		0,3		2,4 (15 min)	Njemačka (DFG)
	10				Poljska
	10		15 (15 min)		Rumunjska
	10				Rusija
	15				SAD
	10				SAD (ACGIH)
	10				Singapur
	10				Španjolska
	5				Švedska
		3			Švicarska
	10	4			U. K.
Cr	2				Hrvatska
	2				Estonija
	2				Europska Unija
	0,05				Finska
	2				Francuska
	0,5				Italija
	0,5				Japan
	0,5				Kanada, Quebec
	2				Njemačka
	2				Mađarska
	0,5				Poljska
	1				SAD
	0,5				SAD (NIOSH)
	0,5				SAD (ACGIH)
	0,5				SAD, Kalifornija
	0,5				Singapur

	0,5				Švicarska
	0,5				U. K.
Mn	0,5				Hrvatska
	1				Australija
	0,2		1,6 (15 min)		Austrija
	0,2				Belgija
	0,2	0,05	0,4 (15 min)	0,1 (15 min)	Danska
	0,2	0,05			Europska Unija
	0,2	0,02			Finska
	0,2	0,05			Francuska
	0,2	0,5			Irska
	0,1	0,02			Izrael
	0,2				Japan
	1				Južna Koreja
	0,2				Kanada, Ontario
	0,2				Kanada, Quebec
	0,1				Latvija
	0,2	0,05			Mađarska
	0,2	0,02			Novi Zeland
	0,2	0,02	1,6 (15 min)	0,16 (15 min)	Njemačka
	0,3				Poljska
	0,2	0,05			Rumunjska
	0,2 (do 20% Mn) 0,1 (20-30% Mn)				Rusija
	5				SAD
	1				SAD (NIOSH)
	0,1	0,02			SAD (ACGIH)
	0,2				SAD, Kalifornija
	1				Singapur
	0,2	0,05			Španjolska
	0,2	0,05			Švedska

	0,5				Švicarska
	0,2	0,05			U. K.
Fe					Estonija
Fe(CO)₅	0,08				Hrvatska
	0,23		0,46 (15 min)		Belgija
			0,081 (15 min)		Finska
	0,1				Latvija
	0,81				Njemačka
	0,1				Rusija
	0,08				U. K.
Fe₂O₃	10	4			Hrvatska
	4	1			Japan
		6			Mađarska
	10				SAD
	5				SAD (NIOSH)
		5			SAD (ACGIH)
	5				SAD, Kalifornija
	0,8		1		Švicarska
	5		10		U. K.
Fe soli	1		2		Hrvatska
	1				Australija
	1				Belgija
	1		2		Danska
	1		2 (15 min)		Irska
	5				Južna Koreja
	1				Kanada, Ontario
	1				Kanada, Quebec
		6			Mađarska
	1				Novi Zeland
	1				SAD (NIOSH)
	1				SAD, Kalifornija

	1				Singapur
	1				Španjolska
	1				Švicarska
	1		2		U. K.
Ni	0,5				Hrvatska
	1				Australija
	0,5		2		Austrija
	1				Belgija
	0,05		0,1		Danska
	0,5				Estonija
		0,01			Finska
	1				Francuska
	0,5				Irska
	1,5				Izrael
	1				Japan
	1				Južna Koreja
	1				Kanada, Ontario
	1				Kanada, Quebec
	0,05				Latvija
	0,1		0,1		Mađarska
		0,005			Novi Zeland
	1				NR Kina
		0,006		0,048 (15 min)	Njemačka
	0,25				Poljska
	0,1		0,5 (15 min)		Rumunjska
	0,05				Rusija
	1				SAD
	0,015				SAD (NIOSH)
	1,5				SAD (ACGIH)
	0,5				SAD, Kalifornija
	1				Singapur
	1				Španjolska
	0,5				Švedska

	0,5				Švicarska
	0,5				U. K.
Cu	1		2		Hrvatska
	1	0,2			Australija
	1	0,1	4 (15 min)	0,4	Austrija
	1	0,2			Belgija
	1	0,1	2	0,2	Danska
		0,02			Finska
	1	0,2	2		Francuska
	1	0,2			Irska
	1	0,1	2		Južna Koreja
	1	0,2			Kanada, Ontario
	1	0,2			Kanada, Quebec
	0,5		1 (15 min)		Latvija
	1	0,1	4		Mađarska
	1	0,2			Novi Zeland
	0,1				Nizozemska
	1	0,2			NR Kina
	0,01		0,02 (15 min)		Njemačka
	0,2	0,1			Poljska
	0,5		1,5 (15 min)	0,2 (15 min)	Rumunjska
	1/0,5				Rusija
	0,1				SAD
	0,1				SAD (NIOSH)
	0,2				SAD (ACGIH)
	0,1				SAD, Kalifornija
	1	0,2			Singapur
		0,1			Španjolska
		0,01			Švedska
	0,1		0,2 (15 min)		Švicarska
	0,2				U. K.
Zn	2	0,1	4 (15 min)	0,4 (15 min)	Njemačka
		0,1		0,4	Švicarska
ZnO	5		10		Hrvatska

	10				Australija
	10	2		10 (15 min)	Belgija
	2		10 (15 min)		Finska
	10				Francuska
	4	1			Japan
		2		10	Kanada, Ontario
	10				Kanada, Quebec
	0,5				Latvija
		5			Mađarska
	10		10		Novi Zeland
	3		5 (15 min)		NR Kina
	5				Poljska
	0,5				Rusija
	15	5			SAD
	5				SAD (NIOSH)
		2			SAD (ACGIH)
	10	5			SAD, Kalifornija
	10				Singapur
	10				Španjolska
	5				Švedska
Pb		3		3 (15 min)	Švicarska
	0,15				Hrvatska
	0,05				Australija
	0,1		0,4 (15 min)		Austrija
	0,15				Belgija
	0,05		0,1		Danska
	0,1	0,05			Estonija
	0,15				Europska Unija
	0,1				Finska
	0,1				Francuska
	0,15				Irska
	0,15				Italija
	0,05				Izrael

	0,03				Japan
	0,05				Južna Koreja
	0,05				Kanada, Ontario
	0,05				Kanada, Quebec
	0,005		0,01 (15 min)		Latvija
	0,15				Luksemburg
	0,15	0,05	0,6	0,2	Mađarska
	0,05				Novi Zeland
	0,05	0,03			NR Kina
	0,15				Njemačka
	0,05				Poljska
	0,15				Rumunjska
	0,01/0,005				Rusija
	0,05				SAD
	0,05				SAD (NIOSH)
	0,05				SAD (ACGIH)
	0,05				SAD, Kalifornija
	0,15				Singapur
	0,15				Španjolska
	0,1	0,05			Švedska
	0,1		0,8 (15 min)		Švicarska
	0,15				Turska
	0,15				U. K.
dim od zavarivanja	5				Australija
		5			Austrija
	5				Belgija
	5				Francuska
	5				Irska
	5				Južna Koreja
	5				Kanada, Quebec
	4				Latvija
	1				Nizozemska
	5				Novi Zeland

	4				NR Kina
	5				Singapur
	5				Španjolska

7. PRILOG 2

Koncentracije lebdećih čestica i njihovih komponenti objavljene u literaturi. Sve koncentracije, osim posebno označenih (*), izmjerene su osobnim uzorkivačima tijekom radne smjene. Ovisno o izvoru, navedene su geometrijske sredine (g. s.), aritmetičke sredine (a. s.), medijani (med.), standardne devijacije (SD), rasponi (min–max), međukvartilni rasponi (IQR), broj uzoraka (*n*) te aktivnosti u radionici. Sljedeće kratice označavaju tipove zavarivanja:

FCAW – elektrolučno zavarivanje pod praškom (eng. *flux-cored arc welding*)

FCAW-DS – elektrolučno zavarivanje pod praškom s dvostrukim štitom (eng. *dual shield flux-cored arc welding*)

FCAW-IS – elektrolučno zavarivanje pod praškom s unutarnjim štitom (eng. *inner shield flux-cored arc welding*)

GMAW – elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti plina (eng. *gas metal arc welding*)

GTAW – elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom u zaštiti inertnog plina (eng. *gas tungsten arc welding*)

MAG – elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti aktivnog plina (eng. *metal active gas welding*)

MIG – elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti neutralnog plina (eng. *metal inert gas welding*)

OXY – plinsko zavarivanje (eng. *oxy-fuel welding*)

SMAW – ručno elektrolučno zavarivanje (eng. *shielded metal arc welding*)

	g. s./ μg/m ³	a. s./ μg/m ³	med./ μg/m ³	SD/ μg/m ³	min–max/ μg/m ³	IQR/ μg/m ³	<i>n</i>	aktivnost	izvor
Na	31				13–143		29	automatsko zavarivanje	[88]
	41				2–354		58	MIG	[88]
	177				7–8380		90	SMAW	[88]
	110			1,9	n.d.–310		8	FCAW	[175]
Mg	36				7–1160		29	automatsko zavarivanje	[88]
	11				3–175		58	MIG	[88]
	15				3–106		90	SMAW	[88]
	8,35			12,72			20	FCAW	[96]
	4,37			4,52			11	GMAW	[96]
	2,06			1,48			10	GTAW	[96]

	21			2,2	n.d.–69		8	FCAW	[175]
Al	79				13–2280		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	53				15–341		58	MIG	[88]
	48				12–290		90	SMAW	[88]
	9,13			18,17			20	FCAW	[96]
	4,60			3,78			11	GMAW	[96]
	2,18			1,83			10	GTAW	[96]
					125–193		3	GMAW	[176]
	14			2,1	n.d.–44		8	FCAW	[175]
Si	112				25–3460		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	194				40–939		58	MIG	[88]
	205				33–3300		90	SMAW	[88]
K	22				10–66		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	39				8–406		58	MIG	[88]
	149				5–9880		90	SMAW	[88]
	46			2,6	n.d.–160		8	FCAW	[175]
Ca	203				46–5450		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	100				26–343		58	MIG	[88]
	319				65–8630		90	SMAW	[88]
Ti	4				1–29		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	14				1–112		58	MIG	[88]
	23				1–787		90	SMAW	[88]
	69,89			96,15			20	FCAW	[96]
	1,12			10,80			11	GMAW	[96]
	0,27			0,74			10	GTAW	[96]
Cr	6				2–18		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	12				2–387		58	MIG	[88]
	16				1–976		90	SMAW	[88]
	12,61			15,86			20	FCAW	[96]
	89,67			64,62			11	GMAW	[96]
	2,74			0,86			10	GTAW	[96]
		201		263	16–1328		57	SMAW nehrđajućeg čelika	[177]
		185		235	13–1200		37	MIG nehrđajućeg čelika	[177]
		52		72	1–308		22	GTAW nehrđajućeg čelika	[177]
		8,1		6	1–20		14	SMAW	[177]
		7,3		5,3	1–18		16	MIG	[177]
					456–788		3	GMAW	[176]

Mn	19				3–265		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	131				7–1510		58	MIG	[88]
	121				4–4620		90	SMAW	[88]
			140			30–320	95	GMAW	[94]
	600				270–1100		47	FCAW	[94]
			8,45			4–22	66	GTAW	[94]
		114,6			19,6–257,5		20	zavarivanje	[95]
		1700					1	rezanje plazmom	[179]
		130					17	MIG/MAG/SMAW	[179]
		200					9	FCAW	[179]
		250					80	MIG/MAG	[179]
		170					16	SMAW	[179]
		5					3	OXY	[179]
		16					3	GTAW	[179]
		500			10–4930		42	razne tehnike zavarivanja	[90]
	556,46			1641,58			20	FCAW	[96]
	111,46			69,94			11	GMAW	[96]
	3,21			2,09			10	GTAW	[96]
		491,4			80–1801			zavarivanje u malom prostoru	[93]
	25,5			3,6			75	FCAW-DS	[133]
	23,6			3,0			32	FCAW-IS	[133]
	21,0			2,3			62	GMAW	[133]
	4,2			2,0			80	OXY	[133]
	22,8			3,0			315	SMAW	[133]
	4,0			2,3			36	GTAW	[133]
					1802–3937		3	GMAW	[176]
	160			2,6	31–580		8	FCAW čelika	[175]
			12,89		2,02–137,41			SMAW, GMAW	[137]
	129				8–477		119		[135]
Fe	297				110–2180		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	1165				106–6290		58	MIG	[88]
	1013				208–20300		90	SMAW	[88]
			550			110–1352	95	GMAW	[94]
			1200			480–2600	47	FCAW	[94]
			19			n.d.–67	66	GTAW	[94]
		14000					1	rezanje plazmom	[179]
		2000					48	MIG/MAG/SMAW	[179]
		2000					6	FCAW	[179]
		1850					123	MIG/MAG	[179]
		1790					19	SMAW	[179]
		220					5	OXY	[179]
		80					1	GTAW	[179]

		3000			40–16290		42	razne tehnike zavarivanja	[90]
	1511,72			3057,24			20	FCAW	[96]
	389,84			221,65			11	GMAW	[96]
	17,12			25,90				GTAW	[96]
					2952–4730		3	GMAW	[176]
Ni	6				1–29		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	15				1–270		58	MIG	[88]
	18				2–240		90	SMAW	[88]
	11,76			13,78			20	FCAW	[96]
	44,84			31,32			11	GMAW	[96]
	1,57			0,54			10	GTAW	[96]
					150–257		3	GMAW	[176]
	0,45			1,5	0,24–0,90		8	FCAW	[175]
Cu	3				2–31		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	16				2–127		58	MIG	[88]
	13				2–168		90	SMAW	[88]
	7,96			8,42			20	FCAW	[96]
	7,77			3,70			11	GMAW	[96]
	0,45			1,69			10	GTAW	[96]
		14,3			5–34			zavarivanje u malom prostoru	[93]
					32–66		3	GMAW	[176]
	3,0			1,9	1,6–12		8	FCAW	[175]
Zn	5				1–203		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	23				2–335		58	MIG	[88]
	25				1–2490		90	SMAW	[88]
	7,03			12,13			20	FCAW	[96]
	1,27			1,84			11	GMAW	[96]
	0,73			3,07			10	GTAW	[96]
Pb	1				<0,9–7		29	avtomatsko zavarivanje	[88]
	3				<0,9–10		58	MIG	[88]
	3				<0,9–79		90	SMAW	[88]
	3,50			5,12			20	FCAW	[96]
	2,07			2,65			11	GMAW	[96]
	1,33			1,19			10	GTAW	[96]
		168,2			22–467			zavarivanje u malom prostoru	[93]
	0,47			2,1	0,13–1,3		8	FCAW	[175]
PM_{2,5}			1000			740–1530	13	GMAW*	[91]
			1240			830–7420	20	FCAW*	[91]
			<310			<130–750	6	GTAW*	[91]
			<910			180–1630	2	SMAW*	[91]

		2080			1200–3780	78	GMAW	[91]
		7110			4530–10100	42	FCAW	[91]
		<420			<360–<510	66	GTAW	[91]
		<490			<450–1850	17	SMAW	[91]
		1640			n.d.–3340	95	GMAW	[94]
		6870			3360–10100	47	FCAW	[94]
		n.d.			n.d.–460	66	GTAW	[94]
197			3,5				blizu zavarivanja*	[175]
112			3,3				daleko od zavarivanja*	[175]
22			2,3				pozadina*	[175]
1660			910			24	zavarivanje*	[178]

* stacionarna mjerenja

8. PRILOG 3

Koncentracije metala u kosi neizloženih osoba iz literature. Ovisno o izvoru, navedene su aritmetičke sredine (a. s.), medijani (med.), standardne devijacije (SD), rasponi (min–max), rasponi između 5. i 95. percentila (5.–95. p.), broj uzoraka (*n*) i promatrana populacija.

	a. s./ µg/g	med./ µg/g	SD/ µg/g	min–max/ µg/g	5.–95. p./ µg/g	<i>n</i>	populacija	izvor
Al	1,63			0,26–5,30		45		[188]
	26		18	4,0–77,5		100	Iran	[189]
	8,2		4,8	2,7–25,6		114	Švedska	[190]
	8,6		2,4			3		[191]
	4,05		3,68			237		[174]
					2,28–110,850		Hrvatska	[192]
Ti	0,830		0,680	0,12–2,71		114	Švedska	[190]
					0,005–30,033		Hrvatska	[192]
				0,032–0,064		18	SAD	[193]
V	0,016			0,001–0,051		45		[188]
	0,13		0,09	0,02–0,54		100	Iran	[189]
	0,027		0,024	0,005–0,134		114	Švedska	[190]
	0,020		0,008			3		[191]
					0,000–1,252		Hrvatska	[192]
Cr	0,20			0,11–0,52		45		[188]
	0,167		0,118	0,046–0,527		114	Švedska	[190]
	0,7		0,6			23	Poljska, muškarci	[180]
	17,1		12,7			50	Nigerija	[181]
	0,38		0,15			35	Kina	[182]
	1,72		0,86	0,01–2,84			Pakistan	[183]
					0,136–5,434		Hrvatska	[192]
		0,23		0,12–0,90		8	Portugal	[136]
	3,1			0,05–9,6		21	Indija	[130]
	2,085		1,573	0,014–5,31		58	Pakistan, muškarci	[172]
Mn	0,067			0,016–0,57		45		[188]
	0,74		0,49	0,13–2,46		100	Iran	[189]
	0,560		0,550	0,080–2,41		114	Švedska	[190]
	0,36		0,26			3		[191]
	1,1		1,8			23	Poljska, muškarci	[180]
	3,57			1–6		62	Poljska	[184]
	3,11		0,5			50	Nigerija	[181]
	0,055		0,05				Malezija, muškarci	[185]
	1,65		1,19	0,30–5,64			Pakistan	[183]
					0,012–5,607		Hrvatska	[192]
		0,60		0,10–2,7		8	Portugal	[136]
	3,7			3,46–4,48		21	Indija	[130]
				1,1–6,8		3		[131]

	4,015		3,549	0,011–14,3		58	Pakistan, muškarci	[172]
Fe	9,6		4,4	4,9–23		114	Švedska	[190]
	13,3		6,7			3		[191]
	24,1		14,5			23	Poljska, muškarci	[180]
	36,3			15–54		62	Poljska	[184]
	43,8		33,6			237		[174]
	1,21		1,472				Malezija, muškarci	[185]
	21,0		4,0			35	Kina	[182]
	8,23		7,02	0,10–30,4			Pakistan	[183]
					4,226–77,540		Hrvatska	[192]
		2,9		29–84		8	Portugal	[136]
	177			15,9–480		21	Indija	[130]
				29,7–46,7		3		[131]
				0,84–11		18	SAD	[193]
	38,9					55	Jordan, muškarci	[186]
	82,661		230,73	3,29–1586,78		58	Pakistan, muškarci	[172]
Co	0,023			0,004–0,14		45		[188]
	0,013		0,011	0,002–0,063		114	Švedska	[190]
	0,036		0,024			3		[191]
	1,1		0,9			23	Poljska, muškarci	[180]
	0,015		0,007			35	Kina	[182]
	1,98		0,95	0,10–3,76			Pakistan	[183]
					0,001–0,092		Croatia	[192]
	214			14,3–584		21	Indija	[130]
	1,247		0,773	0,02–3,14		58	Pakistan, muškarci	[172]
Ni	0,23			0,08–0,90		45		[188]
	0,430		0,400	0,11–1,60		114	Švedska	[190]
	4,6		2,6			23	Poljska, muškarci	[180]
	0,52		0,28			237		[174]
	11,3		9,3			50	Nigerija	[181]
	2,24		1,78	0,09–6,99			Pakistan	[183]
					0,002–1,067		Hrvatska	[192]
		0,73		0,25–3,2		8	Portugal	[136]
	2,374		3,293	0,001–4,38		58	Pakistan, muškarci	[172]
Cu	20,3			9,0–61,3		45		[188]
	12		9	4,6–66,7		100	Iran	[189]
	25		21	8,5–96		114	Švedska	[190]
	76,5		10,3			3		[191]
	12,9		22,3			23	Poljska, muškarci	[180]
	7,95			2–15		62	Poljska	[184]
	83,3		35,8			50	Nigerija	[181]
	0,07		0,02				Malezija, muškarci	[185]
	12,9		2,66	8,08–19,9			Pakistan	[183]
					2,962–57,120		Hrvatska	[192]
		2,1		9,3–71		8	Portugal	[136]
	106			4,41–537		21	Indija	[130]
				7,8–34,2		3		[131]

				31,2–128		18	SAD	[193]
	12,1					55	Jordan, muškarci	[186]
	13,17		7,363	3,68–37,57		58	Pakistan, muškarci	[172]
Zn	162			129–209		45		[188]
	166		48	36–329		100	Iran	[189]
	142		29	68–198		114	Švedska	[190]
	190		22			3		[191]
	104,5		18,4			23	Poljska, muškarci	[180]
	162,1			45–246		62	Poljska	[184]
	165,4		25,5			237		[174]
	451		128			50	Nigerija	[181]
	4,29		2,53				Malezija, muškarci	[185]
	137		18,0	106–206			Pakistan	[183]
					20,408–137,042		Hrvatska	[192]
		204		159–265		8	Portugal	[136]
	234			136–396		21	Indija	[130]
				44,6–86,4		3		[131]
				64–562		18	SAD	[193]
	122					55	Jordan, muškarci	[186]
	207,919		151,575	64,37–1545,51		58	Pakistan, muškarci	[172]
Cd	0,011			0,004–0,17		45		[188]
	0,041		0,012			3		[191]
	0,3		0,2			23	Poljska, muškarci	[180]
	0,42		0,33	0,11–1,63				[187]
	0,45		0,17	0,05–0,74			Pakistan	[183]
					0,000–0,098		Hrvatska	[192]
	0,4					55	Jordan, muškarci	[186]
	1,154		1,72	0,012–7,96		58	Pakistan, muškarci	[172]
Pb	0,41			0,13–4,57		45		[188]
	0,960		0,850	0,22–7,26		114		[190]
	1,00		0,36			3		[191]
	18,3		68,7			23	Poljska, muškarci	[180]
	17,1			2–18		62	Poljska	[184]
	8,28		6,87	0,12–25,16				[187]
	7,90		7,57	0,18–27,8			Pakistan pop,	[183]
					0,228–10,820		Hrvatska	[192]
		4,2		0,99–9,0		8	Portugal	[136]
	8,2					55	Jordan, muškarci	[186]

9. PRILOG 4

Koncentracije elemenata u kosi izloženih radnika iz literature. Ovisno o izvoru, navedene su aritmetičke sredine (a. s.), medijani (med.), standardne devijacije (SD), rasponi koncentracija (min–max), broj uzoraka (*n*) te aktivnosti u promatranim radionicama.

	a. s./ µg/g	med./ µg/g	SD/ µg/g	min–max/ µg/g	<i>n</i>	aktivnost	izvor
Cr	1,4		0,1		32	obrada metala	[129]
	2,03		1,87	0,09–7,39		zavarivanje	[183]
		0,19		0,082–0,21	8	zavarivanje	[136]
	0,98			0,30–2,18	22	zavarivanje	[130]
Mn	6,7		1,1		32	obrada metala	[129]
	2,96		2,23	0,07–9,85		zavarivanje	[183]
	3,9		7,2	0,1–51,5	154	zavarivanje	[133]
		0,48		0,26–2,4	8	zavarivanje	[136]
	6,07			4,10–10,9	22	zavarivanje	[130]
				6,0–31,9	4	zavarivanje	[131]
Fe	19,4		13,1	4,35–61,1		zavarivanje	[183]
		19,2		15–27	8	zavarivanje	[136]
	151			32,0–380	22	zavarivanje	[130]
				42,9–268,2	4	zavarivanje	[131]
Co	0,90		0,90	0,05–3,49		zavarivanje	[183]
	292			16,1–3722	22	zavarivanje	[130]
Ni	1,8		0,5		32	obrada metala	[129]
	3,27		2,66	0,03–8,68		zavarivanje	[183]
		0,66		0,35–1,0	8	zavarivanje	[136]
Cu	35,8		8,5		32	obrada metala	[129]
	11,4		4,18	5,24–28,9		zavarivanje	[183]
		16,7		11–36	8	zavarivanje	[136]
	73,2			4,41–112	22	zavarivanje	[130]
				19,8 – 77,8	4	zavarivanje	[131]
Zn	177,3		15,2		32	obrada metala	[129]
	166		47,0	100–376		zavarivanje	[183]
		202		182–269	8	zavarivanje	[136]
	191			36,9–377	22	zavarivanje	[130]
				108,4–230,7	4	zavarivanje	[131]
Cd	0,4		0,1		32	obrada metala	[129]
	0,54		0,32	0,08–1,31		zavarivanje	[183]

Pb	24,2		4,5		32	obrada metala	[129]
	12,2		10,9	0,03–43,0		zavarivanje	[183]
		3,0		2,2–16	8	zavarivanje	[136]

10. PRILOG 5

Koncentracije metala u noktima neizloženih osoba iz literature. Svi nokti, osim posebno označenih (*), su s ruku. Ovisno o izvoru, navedene su aritmetičke sredine (a. s.), geometrijske sredine (g. s.), standardne devijacije (SD), rasponi (min–max), broj uzoraka (*n*) te promatrana populacija.

	a. s./ µg/g	g. s./ µg/g	SD/ µg/g	min–max/ µg/g	<i>n</i>	populacija	izvor
Al	36			12 –137	22	Švedska	[190]
		198,0	1,6	79–354	10	djeca u Brazilu	[194]
Ti	4,46			0,94–16,1	96	Švedska	[190]
V	0,079			0,018–0,476	96	Švedska	[190]
	0,04		0,05		50	Papua Nova Gvineja, muškarci*	[195]
Cr	1,16			0,224–3,20	96	Švedska	[190]
		1,2799	0,0027	0,523–14,455	10	djeca u Brazilu	[194]
Mn	0,900			0,19–3,30	96	Švedska	[190]
		1,3	1,9	0,503–2,954	10	djeca u Brazilu	[194]
	0,05		0,04			Malezija, muškarci	[185]
	2,70		1,17	0,24–4,82	35		[135]
Fe	42			12–189	96	Švedska	[190]
		133,0	1,7	50,7–246,1	10	djeca u Brazilu	[194]
	0,92		0,74			Malezija, muškarci	[185]
Co	0,035			0,006–0,120	96	Švedska	[190]
		0,1155	0,0023	0,066–1,078	10	djeca u Brazilu	[194]
Ni	1,65			0,14–6,95	96	Švedska	[190]
Cu	8,4			4,2–17	96	Švedska	[190]
		15,4	2,6	3,1–55,0	10	djeca u Brazilu	[194]
	0,06		0,02			Malezija, muškarci	[185]
Zn	120			80–191	96	Švedska	[190]
		161,4	1,7	99–566	10	djeca u Brazilu	[194]
	3,97		4,06			Malezija, muškarci	[185]
Cd	0,114			0,013–0,438	96	Švedska	[190]
		0,5833	0,0030	0,129–3,157	10	djeca u Brazilu	[194]
	2,23		2,17	0,03–8,11	31	Indija	[187]
Pb	1,38			0,27–4,75	96	Švedska	[190]
	30,38		17,07	1,08–65,61	31	Indija	[187]

* nokti na nogama

11. PRILOG 6

Koncentracije elemenata u noktima izloženih radnika iz literature. Svi nokti, osim posebno označenih, su s ruku. Ovisno o izvoru, prikazane su aritmetičke sredine (a. s.), geometrijske sredine (g. s.), medijani (med.), standardne devijacije (SD), rasponi koncentracija (min–max), broj uzoraka (*n*) te aktivnosti u promatranim radionicama. Sve koncentracije izražene su u µg/g.

	a. s./ µg/g	g. s./ µg/g	med./ µg/g	SD/ µg/g	min–max/ µg/g	<i>n</i>	aktivnost	izvor
Mn		1,03		2,84		48	zavarivanje*	[132]
			0,80		0,05– 0,41	27	SMAW, GMAW*	[137]
	6,87				3,53–15,56	45	*	[135]
	4,86			3,13	0,02–14,68	135	zavarivanje*	[138]
Ni		2,53		3,50		48	zavarivanje*	[132]
Cd	7,71			6,74	0,21–35,71	37	radionica, tvornica Pb-Cd baterija	[187]
		0,02		2,40		48	zavarivanje*	[132]
Pb	207,20			195,31	8,13–765,30	37	radionica, tvornica Pb-Cd baterija	[187]
		0,39		3,00		48	zavarivanje*	[132]

* nokti na nogama

12. PRILOG 7

INFORMIRANI PRISTANAK

Obrazac informiranog pristanka je sastavljen u skladu sa Zakonom o zdravstvenoj zaštiti Republike Hrvatske (NN 158/08, 71/10, 139/10, 22/11, 84/11, 12/12, 35/12, 70/12 i 82/13), Zakonom o pravima pacijenata Republike Hrvatske (NN 169/04, 37/08) i Općom uredbom o zaštiti osobnih podataka Europskog parlamenta i vijeća (2016/679).

1. PUNI NAZIV ZNANSTVENOG ISTRAŽIVANJA/PROJEKTA:

„Elementni sastav lebdećih čestica“

Voditelj projekta: doc. dr. sc. Darko Mekterović

Doktorska disertacija u sklopu projekta: „Elementna analiza lebdećih čestica u zraku i bioloških uzoraka radnika u radionicama za obradu metala“

Doktorandica: Marija Čargonja

Točan naziv ustanove u kojoj se provodi istraživanje: Sveučilište u Rijeci, Odjel za fiziku i Medicinski fakultet, Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko - goranske županije (NZZJZ)

Predviđeno trajanje istraživanja: 12 mjeseci

2. POZIV NA SUDJELOVANJE

Poštovana/poštovani,

pozivamo Vas da sudjelujete u znanstvenom istraživanju u kojem će se analizirati kemijski sastav uzoraka kose i noktiju radi određivanja izloženosti sitnim česticama metalne prašine u Vašoj radnoj sredini. Ova obavijest će Vam pružiti podatke čija je svrha pomoći Vam odlučiti želite li sudjelovati u ovom znanstvenom istraživanju. Zato Vas molimo da ju pažljivo pročitate. Za sva pitanja ili nedoumice, obratite se istraživaču koji Vam je uručio ovu obavijest, ili članu istraživačkog tima zaduženom za komunikaciju s ispitanicima.

3. CILJ /SVRHA I PLAN ZNANSTVENOG ISTRAŽIVANJA

Dosadašnje spoznaje o ovom problemu: Kao rezultat naših dosadašnjih istraživanja u sklopu odobrenog znanstvenog projekta otkrili smo povišene koncentracije pojedinih čestica metalne prašine u aerosolu zatvorenog radnog prostora metalne radionice u usporedbi s koncentracijama istih elemenata u uzorcima zraka iz centra grada.

Hipoteza i ciljevi: Pretpostavlja se da povećane koncentracije pojedinih kemijskih elemenata u zraku koji se svakodnevno udiše mogu imati štetne posljedice po zdravlje ljudi. Cilj nam je istražiti utjecaj udisanja čestica metalne prašine na kemijski sastav kose i noktiju osoba koje su svakodnevno izložene takvim utjecajima, kako bi se snažnije potaknula zaštita na radu i time prevenirala pojava štetnih posljedica po zdravlje zaposlenika.

Plan istraživanja: Svim zaposlenicima tvrtke jednokratno bi se uzimali uzorci kose i noktiju, koji bi se dostavljali Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci i NZZJZ-u. Za utvrđivanje vrlo niskih koncentracija različitih kemijskih elemenata u biološkim uzorcima koristit ćemo analitičke metode visoke osjetljivosti i specifičnosti: ICP-masenu spektrometriju i XRF spektrometriju.

4. VAŠA ULOGA KAO ISPITANIK U OVOM ISTRAŽIVANJU

Ispitanici uključeni u istraživanje imali bi obvezu jedanput dati uzorke kose i noktiju, koje će suradnici na projektu preuzeti i dostaviti Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci i NZZJZ-u.

5. KOJE SU MOGUĆE PREDNOSTI SUDJELOVANJA ZA VAS KAO ISPITANIK?

Postoji mogućnost da rezultati ovog ispitivanja ukažu na potrebu bolje zaštite na radu s ciljem izbjegavanja štetnih posljedica okolišnih čimbenika na zdravlje osoba.

6. KOJI SU MOGUĆI RIZICI SUDJELOVANJA U OVOM ISTRAŽIVANJU?

Sudjelovanje u ovom istraživanju ne nosi nikakve posebne rizike.

7. POSTOJE LI ALTERNATIVNE DIJAGNOSTIČKE ILI TERAPIJSKE METODE?

Kako se u ovom istraživanju želi ispitati izravan utjecaj čimbenika okoline (a za koje je dokazano da su povišene u radnoj sredini skupine ispitanika) na kemijski sastav pojedinih tkiva (kose i noktiju) istih osoba, ne postoji drugi način kojim bi se to ispitalo.

8. MORA LI SE SUDJELOVATI?

Vaše sudjelovanje u ovom istraživanju je dobrovoljno! Možete se slobodno i bez ikakvih posljedica povući u bilo koje vrijeme, bez navođenja razloga. Isključivo na Vama je da odlučite želite li sudjelovati u ovom istraživanju. Svoj pristanak na sudjelovanje dajete potpisivanjem posljednje stranice ovog obrasca (jedan primjerak). Ako u bilo kojem trenutku odlučite prekinuti sudjelovanje, molimo da o tome obavijestite glavnog istraživača i/ili njegove suradnike.

9. POVJERLJIVOST I UVID U MEDICINSKU DOKUMENTACIJU

Vaši će osobni/medicinski podaci biti prikupljeni u skladu s etičkim i bioetičkim principima, te će se osigurati Vaša privatnost (medicinska tajna) i zaštita tajnosti podataka. Podaci će se obrađivati elektronički, a glavni istraživač i njegovi suradnici pridržavat će se interne procedure za zaštitu osobnih/medicinskih podataka. U bazu podataka bit ćete uneseni pomoću koda. Vaše ime nikada neće biti otkriveno. Vašu medicinsku dokumentaciju će pregledavati glavni istraživač i njegovi suradnici. Pristup dokumentaciji mogu imati predstavnici etičkog povjerenstva ustanove u kojoj se istraživanje provodi (NZZJZ) i etičkog povjerenstva Medicinskog fakulteta.

10. ZA ŠTO ĆE SE KORISTITI PODACI DOBIVENI U OVOM ZNANSTVENOM ISTRAŽIVANJU?

Podaci iz ovog znanstvenog istraživanja mogu biti od praktične i/ili znanstvene koristi. Stoga će se objavljivati u znanstvenim i/ili stručnim publikacijama. Vaš identitet će ostati anoniman.

11. TKO ORGANIZIRA I FINANCIRA OVO ISTRAŽIVANJE?

Laboratorij za elementnu mikroanalizu Odjela za fiziku Sveučilišta u Rijeci.

12. TKO JE PREGLEDAO PRIJAVU OVOG ISTRAŽIVANJA?

Prijavu za ovo istraživanje pregledalo je Etičko povjerenstvo za biomedicinska istraživanja Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci, koje je nakon uvida u svu potrebnu dokumentaciju i odobrilo istraživanje.

13. KOGA KONTAKTIRATI ZA DALJNJE OBAVIJESTI

Ako imate bilo kakvih pitanja ili nedoumica, ili trebate dodatne podatke o ovom istraživanju, slobodno se obratite glavnom istraživaču ili njegovim suradnicima:

Ime i prezime glavnog istraživača: Doc. dr. sc. Darko Mekterović

Adresa: Radmile Matejčić 2, 51000 Rijeka

Broj telefona: +385 51 584-616

e-mail adresa: darko.mekterovic@phy.uniri.hr

Ime i prezime suradnika: Prof. dr. sc. Gordana Žauhar

Adresa: B. Branchetta 20, 51000 Rijeka

Broj telefona: +385 51 651 210
e-mail adresa: gordana.zauhar@medri.uniri.hr

Ime i prezime suradnika: Marija Čargonja
Adresa: Radmile Matejčić 2, 51000 Rijeka
Broj telefona: +385 51 584 620
e-mail adresa: mcargonja@uniri.hr

14. O PISMENOJ SUGLASNOSTI ZA SUDJELOVANJE U ISTRAŽIVANJU

Presliku obrasca koji ćete potpisati ako želite sudjelovati u istraživanju, dobit ćete Vi. Originalni primjerak obrasca Informiranog pristanka na sudjelovanje u istraživanju će zadržati i čuvati glavni istraživač.

15. ZAKONSKI OKVIRI

Ovo istraživanje se provodi u skladu sa svim primjenljivim smjernicama, čiji je cilj osigurati pravilno provođenje istraživanja i sigurnost osoba koje sudjeluju u ovom znanstvenom istraživanju poštujući osnove dobre kliničke prakse. Istraživanjem će biti osigurano poštivanje temeljnih etičkih i bioetičkih principa – osobni integritet (autonomnost), pravednost, dobročinstvo i neškodljivost – u skladu s Nürnberškim kodeksom, najnovijom revizijom Helsinške deklaracije te Općom uredbom o zaštiti osobnih podataka.

Potvrđujem da sam (datum)....., u, pročitao/pročitala Informirani pristanak, te sam imao/imala priliku postavljati pitanja.

Razumijem da je moj pristanak na predloženo istraživanje dobrovoljan, te se mogu povući u bilo koje vrijeme, bez navođenja razloga i bez ikakvih posljedica po zdravstvenom ili pravnom pitanju.

Razumijem da mojoj medicinskoj dokumentaciji imaju pristup odgovorni pojedinci, tj. glavni istraživač i njegovi suradnici, članovi Etičkog povjerenstva ustanove u kojoj se postupak obavlja, te članovi Etičkog povjerenstva koje je odobrilo ovo znanstveno istraživanje. Dajem dozvolu tim pojedincima za pristup mojoj medicinskoj dokumentaciji.

Pristajem na sudjelovanje u istraživanju.

Ime i prezime ispitanika:

Ime i prezime (tiskano) _____

Potpis: _____

Datum: _____

13. PRILOG 8

Upitnik

Ime i prezime:

1) Spol: M Ž

2) Godina rođenja:

3) Koliko dugo radite u ovoj tvrtci?

4) Jeste li prije radili u nekoj drugoj radionici za obradu metala? Ako jeste, koliko dugo?

5) U kojem postrojenju radite?

6) Materijali s kojima radite:

- a) čelik
- b) nehrđajući čelik
- c) aluminij
- d) ostalo: _____

7) Radni procesi u kojima sudjelujete u radionici:

- a) zavarivanje
- b) rezanje
- c) brušenje
- d) poliranje
- e) tokarenje
- f) ostalo: _____

8) U radionici za obradu metala radite:

- a) puno radno vrijeme.
- b) dio radnog vremena, _____ sati tjedno.

9) Molimo Vas da navedete, barem približno, svaki izostanak s posla u posljednjih 6 mjeseci koji je trajao dulje od tjedan dana (npr. zbog bolovanja ili godišnjeg odmora).

10) Jeste li pušač?

- a) Da, pušim više od 20 cigareta dnevno.
- b) Da, pušim manje od 20 cigareta dnevno.
- c) Ne, prestao/la sam pušiti prije _____.
- d) Ne, nikad nisam pušio/la.

11) Postoji li neki razlog koji bi mogao utjecati na razinu metala u Vašim tkivima (npr. uzimanje lijekova ili dodataka prehrani koji sadrže metale, obrada metala u slobodno vrijeme, metalne proteze, korištenje pesticida, umjetnih boja i lakova...)? Ako postoji, molimo da navedete.

14. ŽIVOTOPIS I POPIS JAVNO OBJAVLJENIH RADOVA

AUTORICE

Marija Čargonja rođena je u Rijeci, 7. srpnja 1991. godine. Nakon završene Osnovne škole Čavle i Prve sušačke hrvatske gimnazije u Rijeci, 2009. godine je upisala studij fizike na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci gdje je 2012. godine stekla zvanje prvostupnice fizike. Završni rad obranila je na temu „Nenjutnovski fluidi“ pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Rajke Jurdana Šepić.

Iste godine upisuje diplomski studij fizike i matematike, također na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci, gdje 2014. godine stječe zvanje magistre edukacije matematike i fizike, s temom diplomskog rada „Određivanje diferencijalne rotacija Sunca iz položaja Sunčevih pjega“, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Rajke Jurdana Šepić.

2014. godine Odjel za fiziku izabrao ju je u naslovno zvanje asistenta. U zimskom semestru akademske godine 2014./2015. održava vježbe iz kolegija Fizika i Fizika 1 na Tehničkom fakultetu u Rijeci te vježbe iz kolegija Medicinska fizika i biofizika na Medicinskom fakultetu u Rijeci.

U siječnju 2015. godine zapošljava se kao asistent na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci gdje radi u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu. Odjel za fiziku dodjeljuje joj kao mentora prof. dr. sc. Ivicu Orlića, tadašnjeg voditelja laboratorija. Nakon njegovog odlaska u mirovinu 2017. godine, za mentore joj se dodjeljuju prof. dr. sc. Zvezdana Bencetić Klaić s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te izv. prof. dr. sc. Gordana Žauhar s Odjela za fiziku Sveučilišta u Rijeci.

U akademskoj godini 2015./2016. upisuje poslijediplomski studij fizike, smjer geofizika na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Znanstveni radovi:

1. I. Poljančić Beljan, R. Jurdana-Šepić, M. Čargonja, R. Brajša, D. Hržina, W. Pötzi, A. Hanslmeier, “An analysis of the solar differential rotation from the Kanzelhöhe sunspot drawings”, *Central European Astrophysical Bulletin*, **38** ; 2, 87-93, (2014)
2. T. Ivošević, I. Orlić, M. Čargonja, “Fine Particulate Matter from Ship Emissions in the Port of Rijeka, Croatia”, *Pomorski zbornik, Journal of Maritime and Transportation Science, Posebno izdanje, 1*, 201-212, (2016)
3. M. Čargonja, T. Ivošević, I. Orlić, “Two years (2013 – 2015) of fine aerosol monitoring in Rijeka, Croatia”, *Energy and the Environment* (2016)
4. M. Čargonja, G. Žauhar, I. Orlić, “Analysis of aerosols in indoor working environment by X-Ray Fluorescence technique (XRF)”, *Radiation and Applications in Physics, Chemistry, Biology, Medical Sciences, Engineering and Environmental Sciences*, **2** ; 3, 220-225, (2017)
5. T. Ivošević, I. Orlić, I. Bogdanović Radović, M. Čargonja, E. Stelcer, “Composition and source apportionment of fine particulate matter during extended calm periods in the city of Rijeka, Croatia”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **406** ; Part A, 82-86, (2017)
6. M. Čargonja, D. Mekterović, D. Mance, G. Žauhar, I. Bogdanović Radović, I. Zamboni, “Characteristics of Aerosol Pollution in the Vicinity of an Oil Refinery near Rijeka, Croatia”, *X-Ray Spectrometry*, **48** ; 5, 561-568, (2019)
7. A. Palčić, B. M. Szyja, M. Mičetić, T. Čendak, M. Akouche, K. Juraić, M. Čargonja, D. Mekterović, V. Vušak, V. Valtchev, “Structure directing effect of zinc in zeolite formation”, *Inorganic Chemistry Frontiers*, **6** ; 6 (2019)
8. M. Čargonja, D. Mekterović, P. Žurga, J. Ravlić-Gulan, I. Bogdanović Radović, G. Žauhar, „Elemental analysis of particulate matter in a metal workshop and of biological samples from exposed workers“, *X-Ray Spectrometry*, u objavljivanju

Sveučilišni udžbenici:

1. G. Žauhar, M. Čargonja, M. Paulišić, D. Mance, B. Dresto-Alač, A. Lekić, M. Mandić, S. Cvejanović, „Laboratory Practicals“, Sveučilište u Rijeci, Rijeka, 2018.