

Hlapljivi ugljikovodici u graničnom sloju u Tikvešu, Park prirode Kopački rit

KUI – 13/2013
Prispjelo 17. prosinca 2012.
Prihvaćeno 17. siječnja 2013.

E. Kovač-Andrić,^{a*} G. Herjavić^b i H. Muharemović^b

^a Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku,
Cara Hadrijana 8/A, 31 000 Osijek

^b Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

Rad predstavlja jedno od prvih mjerenja koncentracija lako hlapljivih ugljikovodika u prizemnom sloju troposfere u Tikvešu, Park prirode Kopački rit. Park prirode Kopački rit, udaljen 20-tak kilometara od grada Osijeka zanimljiv je primjer međusobnog utjecaja urbanog i ruralnog (močvarnog) područja, te je iz tog razloga mjesto Tikveš odabrano za mjernu postaju.

Mjereni su ugljikovodici s dva do sedam ugljikovih atoma te su analizirani plinskim kromatografom s plamenoionizacijskim detektorom, odnosno masenim spektrometrom. Osim ugljikovodika mjeren je i udjel ozona u zraku. Dobiveni podatci preračunati su u satne prosjeke koncentracija lako hlapljivih ugljikovodika i obujamskih udjela ozona, te su iz toga dobivene njihove dnevne vrijednosti. Najznačajnije promjene koncentracija tijekom mjenjenog razdoblja imaju etan, propan i butan. Dnevni hod koncentracija mjerenih ugljikovodika u Tikvešu različito se ponaša od dnevnog hoda koncentracija ozona, iznimku čini izopren čiji dnevni hod koncentracija prati dnevni hod koncentracija ozona. Spearmanov test je pokazao kako nema značajnih negativnih korelacija između mjerenih ugljikovodika, odnosno povećanje koncentracije pojedinog mjerenog ugljikovodika ne utječe na smanjivanje koncentracije nekog drugog mjerenog ugljikovodika.

Ključne riječi: *Lako hlapljivi ugljikovodici, ozon, fotokemijske reakcije, Spearmanov test*

Uvod

Lako hlapljivi ugljikovodici prisutni su u atmosferi u niskim koncentracijama te su podložni raznim antropogenim utjecajima. Antropogeno djelovanje utječe na prirodnu ravnotežu te tako i na koncentraciju ugljikovodika u zraku. Pojedini lako hlapljivi ugljikovodici djeluju toksično i karcinogeno na čovjekovo zdravlje te destruktivno na biljni svijet (izravan utjecaj izoprena na stablašice ili neizravno s dušikovim oksidima djeluju na fotokemijski nastanak ozona koji negativno utječe na biljke). Antropogeni i prirodni hlapljivi ugljikovodici značajni su za fotokemijske reakcije u atmosferi te su podložni procesima razgradnje putem reakcija s hidroksilnim radikalom, pri čemu pretežno nastaje troposferski ozon u urbanim sredinama.¹ Naime, ozon nastaje fotolizom dušikova dioksida sunčevim svjetlom kad se pritom oslobode kisikov atom veže s molekulom kisika. Pri fotolizi nastali dušikov monoksid izrazito je reaktivan s ozonom pa nastajanje ozona bez prisutnosti ugljikovodika postaje ravnotežna reakcija koja ovisi o količini svjetla i dušikova dioksida. Hlapljivi ugljikovodici kojima hidroksilni radikal može oduzeti vodikov atom koče povrtnu reakciju jer nastali ugljikovodični radikali s atmosferskim kisikom prelaze u peroksidradikale koji mogu dušikov monoksid vratiti u dioksid bez trošenja ozona, čiji obujamski udjel tako može rasti.

Za istraživanje njihova utjecaja na reakcije stvaranja ozona potrebno je identificirati hlapljive ugljikovodike i znati njihovu koncentraciju u zraku koristeći se nekom od analitičkih metoda.^{1,2,3}

Fotokemijsko onečišćenje u atmosferi djeluje nepovoljno na ljudsko zdravlje, a zamijećeni su bitni padovi u prinosu nekih biljnih kultura i različiti efekti na materijalima. Među glavnim iritirajućim tvarima fotokemijskog onečišćenja je ozon, no u kemizam njegova nastajanja uz primarni fotolitički korak uključene su mnoge reakcije, ponajprije s ugljikovodicima. Pritom nastaju aldehidi, peroksidi i drugi spojevi s izrazito štetnim djelovanjem.⁴⁻⁷ Hidroksilni radikal je najvažnija vrsta u krugu reakcija koje vode nastanku ozona u troposferi. Pri tome reakcija između hidroksilnog radikala i ugljikovodika pokreće taj ciklus, dok reakcija disocijacije dušikova dioksida vodi nastanku ozona. Ove dvije reakcije odvijaju se jednakom brzinom samo pri određenom množinskom omjeru ugljikovodika i dušikovih oksida, koji ovisi o vrsti ugljikovodika prisutnih u zraku. Povećana koncentracija dušikovih oksida djeluje na stvaranje troposferskog ozona, a nastajanje ozona povećava se povećanjem koncentracije ugljikovodika.⁸ Izvori dušikovih oksida središta su velikih gradova i izgaranje različitih vrsta fosilnih goriva. Nastajanje ozona u ruralnom području osjetljivo je na koncentracije hlapljivih ugljikovodika.^{9,10}

Za poboljšanje kvalitete zraka posljednjih godina posvećuje se velika pažnja uzorkovanju hlapljivih ugljikovodika u atmosferi. Nastoje se razjasniti mehanizmi i produkti reakcija hidroksilnih radikala s ugljikovodicima, mehanizmi reakcija ozona s alkenima, unapređuju se metode za identifikaciju i kvantifikaciju ugljikovodika.¹¹

* Autor za dopisivanje: dr. sc. Elvira Kovač-Andrić
e-pošta: eakovac@kemija.unios.hr

U Hrvatskoj se već dulje vrijeme mjeri udjel troposferskog ozona, no znatno se manje zna o prekursorima njegova nastajanja, odnosno o dušikovim oksidima i lako hlapljivim ugljikovodicima. Cilj rada bio je dobiti uvid u stanju zraka u prizemnom sloju atmosfere u istočnom dijelu kontinentalne Hrvatske s obzirom na hlapljive ugljikovodike. Iz tog razloga za mjernu postaju izabran je Park prirode Kopački rit, koji je udaljen 20-ak kilometara od grada Osijeka te predstavlja zanimljiv primjer međusobnog utjecaja urbanog i ruralnog (močvarnog) područja.

Eksperimentalni dio

Park prirode Kopački rit nalazi se u sjeveroistočnom dijelu Republike Hrvatske. Dio je geografske cjeline Baranje, pretežito niskog područja između rijeka Drave i Dunava. Naselje Tikveš nalazi se u središtu sjevernog dijela Parka prirode, N 45° 40' 19" i E 18° 50' 59", na nadmorskoj visini 82 m. Instrumenti za uzorkovanje lako hlapljivih ugljikovodika i ozona bili su smješteni u zgradi Bioekološke stanice, a uzorak zraka uziman je na visini oko 5 m od tla za ozon, te na visini oko 10 m iznad tla za lako hlapljive ugljikovodike. Uzorkovalo se tijekom ljetne sezone 2008. godine (od 31. svibnja do 29. rujna) svakih osam dana (osim prva dva mjerenja; prvo se uzorkovalo u nedjelju, a zatim odmah u ponedjeljak) kako bi se dobio uvid u kretanje koncentracija lako hlapljivih ugljikovodika kroz tjedan. Uzorak zraka uziman je svaki sat određenog dana u vremenu od 8 do 18 sati. Nakon toga uzorkovalo se još tri dana pred kraj mjeseca rujna kada započinje mirovanje vegetacije.

Lako hlapljivi ugljikovodici uzorkovani su u cjevčice od nehrđajućeg čelika napunjene adsorbensima: Tenax TA, Carbotrap, Carbosieve S-III. Ugljikovodici su određivani plinskim kromatografom, Varian Star 3400 CX s ugrađenim plamenoionizacijskim detektorom (FID) i plinskim kromatografom, Varian Star 3600 CX, povezanim sa spektrometrom masa (MS, Varian Saturn 2000). Detektori su umjereni ugljikovodicima iz standardnih smjesa plinova. Obujamski udjel ozona u zraku mjenen je spektrofotometrijskim ozonometrom Dasibi model 1008 AH i Environnement S.A.¹²

Rezultati i diskusija

Vegetacija je velik prirodni izvor lako hlapljivih ugljikovodika; ugljikovodici prisutni u biljnim uljnim stanicama luče se kao para kroz mezofil i epidermu. Najčešće emitirani ugljikovodici iz biljnog svijeta su izopren, terpeni, alkoholi, karbonili i esteri.^{13,14}

Tijekom mjerenja lako hlapljivih ugljikovodika u sezoni proljeće/jesen 2008. godine u Tikvešu uvijek su identificirani etan, propan, butan, pentan, izopren, heksan i benzen te su prosječne dnevne koncentracije istih prikazane histogramom (slika 1) i grupirani prema svojim glavnim izvorima i fizikalnim svojstvima (tablica 1).

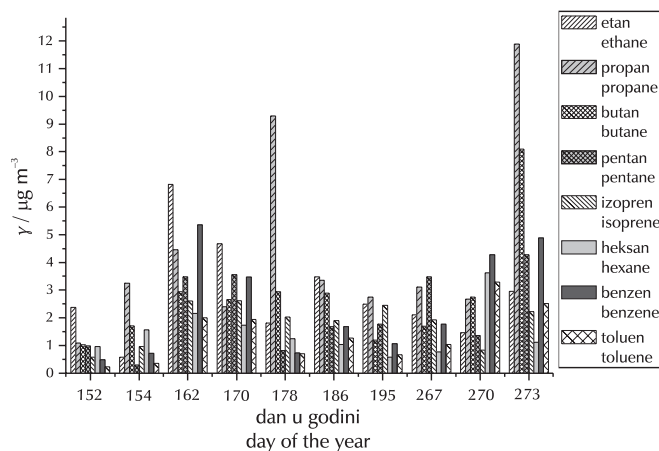
Tijekom prvih dvaju mjerenja (31. svibnja i 2. lipnja 2008. godine) dnevne koncentracije ugljikovodika nešto su niže nego u kasnijim mjerenjima, a nakon toga tijekom lipnja koncentracije su u porastu. Ističu se koncentracije etana i propana, čije dnevno ponašanje koncentracija inače karak-

Tablica 1 – Fizikalna svojstva i glavni izvori mjerenih lako hlapljivih ugljikovodika¹⁵

Table 1 – Physical properties and major sources of measured volatile organic compounds¹⁵

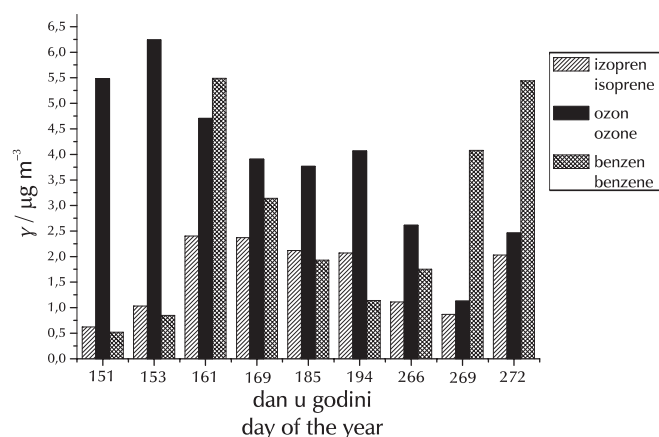
Lako hlapljivi ugljikovodik Volatile hydrocarbon	M_r	$t_v / ^\circ\text{C}$	Glavni izvor Main source
etan ethane	30,07	-89	prirodni plin natural gas
propan propane	44,1	-42,09	prirodni plin natural gas
butan butane	58,12	0,5	prirodni plin natural gas
izopren isoprene	68,12	34,07	vegetacija vegetation
pentan pentane	72,15	36,1	promet traffic
heksan hexane	86,18	68,7	promet traffic
benzen benzene	78,11	80,1	promet traffic
toluen toluene	92,14	110,6	promet traffic

terizira rani jutarnji maksimum i podnevni minimum, a to se može objasniti akumuliranjem njihovih koncentracija noću u nižoj razini graničnog sloja zraka te posebno dugim vremenom zadržavanja u atmosferi (nekoliko dana).¹⁶ Tijekom mjerenja od 26. lipnja do 26. rujna 2008. promjene dnevnih koncentracija ugljikovodika nisu izražene, osim za propan čija je dnevna koncentracija značajno visoka dana 26. lipnja 2008. (178. dan). Tijekom posljednjeg mjerenja u mjesecu rujnu, kada je niža koncentracija hidroksilnih radikala i slabije UV zračenje, produljuje se kemijski život lako hlapljivih ugljikovodika u atmosferi te su koncentracije svih ugljikovodika porasle u odnosu na mjerenja tijekom



Slika 1 – Prosječne dnevne vrijednosti masenih koncentracija izmjerenih hlapljivih ugljikovodika u Tikvešu od 31. svibnja do 29. rujna 2008. godine

Fig. 1 – Average daily values of the mass concentration of volatile hydrocarbons measured in Tikveš May 31 to September 29, 2008

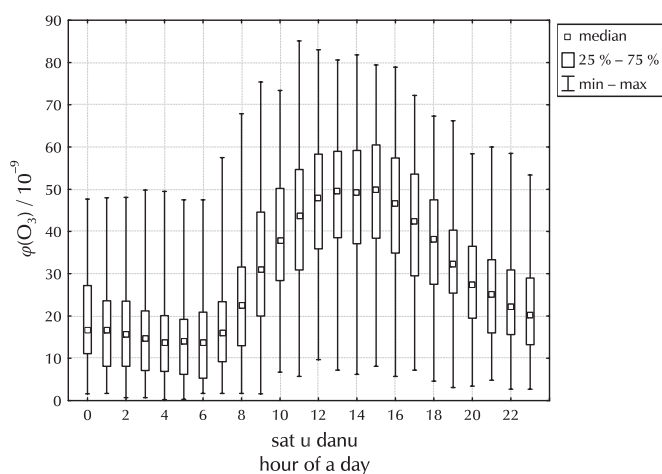


Slika 2 – Prosječne dnevne vrijednosti masenih koncentracija ozona (koncentracija ozona podijeljena je s 10), izoprena i benzena izmjerenih u uzorcima iz Tikveša, Kopački rit

Fig. 2 – Average daily values of the mass concentration of ozone (divided by 10), isoprene and benzene measured in Tikveš, Kopački rit

ljetnih mjeseci, a izražene dnevne vrijednosti koncentracije osim propana imaju i butan, pentan i benzen. Povišene vrijednosti njihovih koncentracija mogu biti i posljedica početka radnog tjedna, s obzirom na to da su butan, pentan i benzen najčešće podrijetlom iz ispušnih automobilskih plinova.^{17,18}

Izopren se pretežno emitira iz listopadnog drveća: hrasta, topole i vrbe tijekom fotosinteze.¹⁸ Koncentracije izoprena tijekom dana imaju sličan hod koncentracijama ozona (slika 2). Najviše vrijednosti koncentracije izoprena su od 10 do 16 sati, razlog tome može biti biogeno podrijetlo izoprena, čija emisija ovisi o temperaturi zraka i insolaciji.¹⁸ Koncentracije izoprena rastu od svibnja prema srpnju (bujanje vegetacije), a poslije opadaju. Dnevni hod koncentracija ostalih mjenjenih ugljikovodika ponaša se različito od dnevnog hoda koncentracija ozona.



Slika 3 – Prosječni dnevni hod obujmskih udjela ozona za Tikveš, proljeće – jesen 2008.

Fig. 3 – Diurnal distribution of ozone volume fractions in Tikveš, spring–autumn 2008

Promjene dnevnih koncentracija ozona i izoprena, odnosno benzena tijekom mjernog razdoblja prikazane su histogramom (slika 2). Dok se prosječna dnevna koncentracija izoprena mijenja slično prosječnoj dnevnoj koncentraciji ozona, dnevni hod koncentracije benzena razlikuje se od dnevnog hoda koncentracije ozona; kada su koncentracije ozona visoke, koncentracije benzena su niske i obrnuto. Emisija biogenih ugljikovodika najintenzivnija je u podnevnim satima, tada je naglašen doprinos biogenih spojeva u ukupnim hlapljivim ugljikovodicima. Općenito govoreći hlapljivi ugljikovodici podložni su reakcijama razgradnje s hidroksilnim radikalom što pomaže stvaranju troposferskog ozona. Nastajanje ozona u ruralnom području osjetljivo je na koncentracije hlapljivih ugljikovodika biološkog podrijetla, posebno u jutarnjim satima kada udjel ozona može porasti i za $10 \cdot 10^{-9}$.^{14,16,20}

Dnevni hod obujmskog udjela ozona doseže najviše vrijednosti (iznad $70 \cdot 10^{-9}$) od 11 do 17 sati, a najniže vrijednosti, manje od $10 \cdot 10^{-9}$, izmjerene su u ranim jutarnjim satima (od 3 do 6 sati). Dnevni hod je dosta izražen, što može biti posljedica utjecaja emisije iz grada Osijeka, a to se može pripisati i prisutnim ugljikovodicima u zraku koji utječu na stvaranje i razgradnju ozona. U troposferi ozon nastaje fotokemijskim reakcijama i udjel ozona ima maksimum oko podneva jer je tada najintenzivnija insolacija koja uzrokuje fotokemijske reakcije. Noćni minimum uvjetuju reakcije razgradnje ozona, što je izrazitije u onečišćenim područjima, gdje prisutna zagađivala zagađuju ozon. Razlike u dnevnom hodu udjela ozona mogu se vidjeti i u različitim godišnjim dobima; zimi je udjel ozona znatno smanjen i nema izražen dnevni hod, za razliku od ljeta kada je zbog brojnih fotokemijskih reakcija razlika između dnevnog i noćnog udjela ozona izraženija.

Statistička metoda Spearmanov neparametarski test primijenjena je na podatke o satnoj koncentraciji hlapljivih ugljikovodika i ozona.²¹ Istaknute su značajne pozitivne i negativne korelacije između varijabli u tablici 2. Nema negativnih značajnih korelacija između koncentracija mjenjenih ugljikovodika u Tikvešu, što znači da povećana koncentracija pojedinog izmjerenog ugljikovodika ne utječe na smanjenje koncentracije nekog drugog izmjerenog ugljikovodika. Koncentracija benzena u zraku najjače pozitivno korelira s koncentracijom toluena, te koncentracije ovih dvaju ugljikovodika pozitivno koreliraju sa svim koncentracijama ostalih mjenjenih ugljikovodika. Satne koncentracije ozona značajno negativno koreliraju sa satnim koncentracijama pentana, benzena i toluena.

Zaključak

Rad predstavlja jedno od prvih mjerenja koncentracija lako hlapljivih ugljikovodika u zraku u Hrvatskoj. Osim ugljikovodika mjenjen je i udjel ozona u zraku.

Najznačajnije promjene koncentracije ugljikovodika tijekom mjerne sezone 2008. godine u Tikvešu imaju etan, propan i butan. Identificiran je biogeni ugljikovodik izopren, čiji dnevni hod koncentracija slijedi dnevni hod koncentracije ozona tijekom ljeta. Rezultati Spearmanova neparametarskog testa ($p < 0,05$) pokazali su da nema negativnih značajnih korelacija između koncentracija mjenjenih ugljikovodika. Značajne negativne korelacije s

T a b l i c a 2 – Koeficijenti korelacije satnih koncentracija ugljikovodika i ozona mjerenih u Tikvešu 2008. godine izračunati Spearmanovim testom ($p < 0,05$)

T a b l e 2 – Correlation coefficients of hourly average concentrations of hydrocarbons and ozone measured in Tikveš in 2008 and calculated by means of the Spearman test ($p < 0.05$)

	etan ethane	propan propane	butan butane	pentan pentane	izopren isoprene	heksan hexane	benzen benzene	toluen toluene	ozon ozone
etan ethane	1	0,1	–0,03	0,1	0,13	–0,05	0,21	0,18	–0,05
propan propane	0,1	1	0,49	0,32	–0,14	0,19	0,26	0,17	0,14
butan butane	–0,03	0,49	1	0,46	0,09	0,33	0,26	0,3	–0,1
pentan pentane	0,1	0,32	0,46	1	0,35	0,29	0,36	0,28	–0,3
izopren isoprene	0,13	–0,14	0,09	0,35	1	0,03	0,4	0,28	–0,18
heksan hexane	–0,05	0,19	0,33	0,29	0,03	1	0,31	0,34	–0,05
benzen benzene	0,21	0,26	0,26	0,36	0,4	0,31	1	0,64	–0,34
toluen toluene	0,18	0,17	0,3	0,28	0,28	0,34	0,64	1	–0,35
ozon ozone	–0,05	0,14	–0,1	–0,3	–0,18	–0,05	–0,34	–0,35	1

ozonom imaju koncentracije pentana, benzena i toluena. Dnevni hod udjela ozona dosta je izražen, sa srednjom vrijednošću $29,45 \cdot 10^{-9}$ i najvećom vrijednošću $85,1 \cdot 10^{-9}$.

Klimatski uvjeti, naseljenost, promet i industrijske emisije utječu na koncentraciju ugljikovodika u zraku. Potrebna su kontinuirana dugoročnija mjerenja kako bi se mogle ustanoviti tipične razine ugljikovodika u zraku, te tako imati uvid u njihove sezonske varijacije.

ZAHVALA

Autori zahvaljuju Ministarstvu znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske na financijskoj potpori projekta 0098030 i 0.982.915–2947.

Popis simbola i kratica

List of symbols and abbreviations

- M_r – relativna molekularna masa
– relative molecular mass
- p – p -vrijednost, empirijska razina značajnosti
– p -value, significance
- t_v – vrelište, °C
– boiling point, °C
- γ – masena koncentracija, $\mu\text{g m}^{-3}$
– mass concentration, $\mu\text{g m}^{-3}$
- φ – objamski udjel
– volume fraction
- FID – plamenoionizacijski detektor
– flame ionization detector
- MS – spektrometar masa
– mass spectrometer

Literatura References

1. R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x , *Atmos. Environ.* **34** (2000) 2063–2101.
2. C. Badol, A. Borbon, N. Locoge, T. Léonardis, J. C. Galloo, An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis, *Anal. Bioanal. Chem.* **378** (2004) 1815–1824.
3. M. V. Toro, L. V. Cremades, J. Calbo, Relationship between VOC and NO_x emissions and chemical production of tropospheric ozone in the Aburra Valley (Colombia), *Chemosphere* **65** (2006) 881–888.
4. P. Ciccioli, VOCs and air pollution, u H. J. Th. Bloemen, J. Burn (ur.), *Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment*, Chapman & Hall, 1993., str. 92–174.
5. M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environ. Pollution* **151** (2008) 362–367.
6. H. Guo, S. C. Lee, L. Y. Chan, W. M. Li, Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in the indoor environments, *Environ. Res.* **94** (2004) 57–66.
7. C. Lee, Y. Dai, C. Chien, D. Hsu, Characteristic and health impacts of volatile organic compounds in photocopy centers, *Environ. Res.* **100** (2006) 139–149.
8. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, 2. izd., Wiley Publishers, New York, 1998.
9. R. G. Derwent, M. E. Jenkin, S. M. Saunders, M. J. Pilling, P. G. Simmonds, N. R. Passant, G. J. Dollard, P. Dumitrescu, A. Kent, Photochemical ozone formation in north west Europe and its control, *Atmos. Environ.* **37** (2003) 1983–1991.
10. D. Kley, Tropospheric chemistry and transport, *Science* **276** (1997) 1043–1044.

11. A. J. Haagen-Smit, M. M. Fox, Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances, *Indust. Eng. Chem.* **48** (1956) 1484–1487.
12. E. Kovač-Andrić, Kvalitativna i kvantitativna analiza lako hlapljivih ugljikovodika u zraku nad Hrvatskom, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
13. A. Guenther, C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamaraju, J. Taylor, P. Zimmerman, A global model for natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* **100** (1995) 8873–8892.
14. J. Kesselmeier, M. Staudt, Biogenic volatile organic compounds (BVOC): an overview on emission, physiology and ecology, *J. Atmos. Chem.* **33** (1999) 23–88.
15. D. R. Lide (ur.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88. izd., Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2008.
16. R. Atkinson, J. Arey, Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmos. Environ.* **37** (2003) 197–219.
17. R. G. Derwent, T. J. Davies, M. Delaney, G. J. Dollard, R. A. Field, P. Dumitrean, P. D. Nason, P. M. R. Jones, S. A. Pepler, Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C₂–C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996, *Atmos. Environ.* **34** (2000) 297–312.
18. A. Borbon, P. Codeville, N. Locoge, J. C. Galloo, Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France, *Chemosphere* **57** (2004) 931–942.
19. A. Kiendler-Scharr, J. Wildt, M. Dal Maso, T. Hohaus, E. Kleist, T. F. Mentel, R. Tillmann, R. Uerlings, U. Schurr, A. Wahner, New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions, *Nature* **461** (2009) 381–384.
20. G. Li, R. Zhang, J. Fan, X. Tie, Impacts of biogenic emissions on photochemical ozone production in Houston, Texas, *J. Geophys. Res. Atmos.* **112** (2007).
21. C. B. Borkowf, A new nonparametric method for variance estimation and confidence interval construction for Spearman's rank correlation, *Comput. Stat. Data An.* **34** (2000) 219–241.

SUMMARY

Volatile Organic Compounds in the Boundary Layer in Tikveš, Kopački Rit Nature Park

E. Kovač-Andrić,^{a*} G. Herjavić,^b and H. Muharemović^b

This paper represents one of the first measurements of volatile hydrocarbon concentrations within the surface layer of the troposphere in Tikveš, Kopački Rit Nature Park. This Nature Park is situated about 20 kilometres from the city of Osijek and represents an interesting example of the interaction of the urban and rural (wetland) areas, which is also the reason for selecting the Tikveš site as the measurement station.

Volatile organic compounds with two to seven carbon atoms were measured and analysed on a gas chromatograph with flame ionization (FID) and mass-selective detector (MSD). The results for the hydrocarbons with 2 to 7 carbon atoms are shown. Ozone volume fractions in the air were also measured. All data obtained are given as hourly averages: for volatile hydrocarbons of concentrations and for ozone of volume fractions. The most significant changes in the concentration were found for ethane, propane and butane. With the exception of isoprene, whose daily concentration changes similarly as found for ozone, the daily variations of the measured hydrocarbons in Tikveš differ from the observed ozone diurnal variation. The Spearman's test showed no significant negative correlation between the measured hydrocarbons.

^a Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Cara Hadrijana 8/A, 31 000, Osijek, Croatia

^b Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Croatia

Received December 17, 2012

Accepted January 17, 2013