ISBN 953-6609-00-2

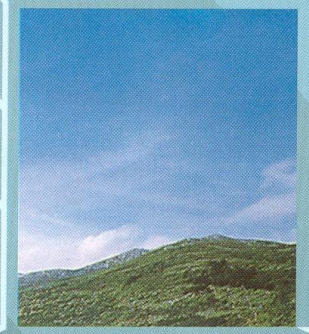
ZAŠTITA ZRAKA '97

HRVATSKO UDRUŽENJE
ZA ZAŠTITU ZRAKA

PRVI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP

ZAŠTITA ZRAKA '97

PRIOPĆENJA



CRIKVENICA
16.-18. listopad 1997.

Izdavač
HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA

Za izdavača
Dr.sc. Vladimira Vađić

Urednici
Dr.sc. Krešimir Šega
Dr.sc. Mirka Fugaš
Franjo Vančina

Tehnička priprema
AELA H.V.D. - Zagreb

Tehnički urednik
Franjo Vančina

Recenzenti
Prof.dr. Marko Šarić
Prof.dr. Fedor Valić

Likovno rješenje omota
Antun Paunović

Kompjutorski slog
Nikica Visković
Ramon Mavar
Goran Sladoljev

CIP – Katalogizacija u publikaciji
Nacionalna i sveučilišna knjižnica Zagreb
UDK 504.3.06(063)
HRVATSKI znanstveno-stručni skup: Zaštita zraka (10 ; Crikvenica)
Zaštita zraka '97 : priopćenja / Prvi hrvatski znanstveno-stručni skup Zaštita zraka '97, Crikvenica, 16.-18. listopada 1997. ; [Urednici Krešimir Šega... et al.] . Zagreb : Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 1997. – 540 str. ; ilustr. ; 24 cm
Bibliografija iza svakog rada.
– Summaries.
ISBN 953-6609-00-2
971010082

Tisak
TOPGRAF - Velika Gorica
Naklada: 400 primjeraka

Objavljeni radovi izvorno su autorski te nisu podlijegali lekturi.

Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka • Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada • Državni hidrometeorološki zavod • Ekonerg

PRVI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP

ZAŠTITA ZRAKA '97

PRIOPĆENJA

Crikvenica 16.-18. listopada 1997.

Pokrovitelji:

- **Ministarstvo znanosti i tehnologije**
- **Ministarstvo zdravstva**
- **Ministarstvo razvitka i obnove**
- **Ministarstvo gospodarstva**
- **Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo**
- **Hrvatska gospodarska komora**
- **Hrvatska elektroprivreda**

Znanstveno-stručni savjet:

Fedor Valić, predsjednik, Nikola Barbalić, Tomislav Cvitaš, Mirka Fugaš, Vladimir Jelavić, Jasenka Nećak, Krešimir Šega, dopredsjednik, Višnja Šojat, Tatjana Tomić, Vladimira Vađić, Gordana Valčić, Franjo Vančina, Sonja Vidič

Organizacijski odbor:

Vladimira Vađić, predsjednica, Janko Hršak, Vladimir Jelavić, Nataša Kalinić, Nada Matković, Mirta Pejčić, Višnja Šojat, Mira Šolić, dopredsjednica, Franjo Vančina, Ljerka Wilder

Tehnička organizacija:

AELA H.V.D. – Zagreb

KAZALO

Uvodna riječ 11

Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka 13

Uvodna izlaganja

Valić, F.
Monomedijski ili multimedijski pristup donošenju graničnih vrijednosti faktora okoliša 17

Fugaš, M.
Pregled aktivnosti na očuvanju i poboljšanju kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj 23

Nećak, J. i Jelavić, V.
Stanje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj i mogući pravci djelovanja 31

Barbalić, M. i Nećak, J.
Zaštita i poboljšanje kakvoće zraka u pravnom sustavu Republike Hrvatske 43

Vidič, S.
Globalni i regionalni aspekti onešišćenja zraka, međunarodne konvencije i programi 51

Tema 1 – Upravljanje kakvoćom zraka

Nećak, J. i Kanazir, V.
Provedba montrealskog protokola u Republici Hrvatskoj 61

Žuvanić, S.
Uklanjanje kontroliranih supstancija – freona iz Plivinih proizvoda 69

Barbalić, N. i Jelavić, V.
Temelji sustavne izgradnje i/ili poboljšanja postupka za ocjenu kakvoće zraka 75

Flegar, LJ.
Normizacija u području kakvoće zraka 83

Hadžiabdić, A. i Knežević, A.
Pristup očuvanju čistoće zraka kroz koncept održivog razvoja 95

Tema 2 – Emisije

Jelavić, V., Jurić, Ž. i Barbalić, N.
Analiza mogućnosti smanjenja emisije iz termoelektrana Hrvatske elektroprivrede . . . 103

Jelavić, V. i Črnjar, M.
Emisija onečišćujućih tvari s područja Županije primorsko-goranske . . . 109

Matković, N i Alebić-Juretić, A.
Imisija i emisija sumpor dioksida na području riječkog zaljeva . . . 115

Nikolić, O., Perišić, R. i Mikulić, J.
Tehnologije rasplinjavanja teških rafinerijskih ostataka i zaštita zraka na rafinerijskim lokacijama . . . 121

Matanić, M. i Jelavić, V.
Primjena modernih tehnologija na modulnom uređaju za termičku obradu tehnološkog otpada . . . 129

Eškinja, I. i Margeta, K.
Emisija metala iz smjese gline i metalnih hidroksida nastalih obradom otpadnih voda u procesu dekapiranja čelika . . . 137

Dobeic, M.
Reducing of Odour and Ammonia Emissions from Poultry and Pig Production (Smanjivanje emisija neugodnih mirisa i amonijaka iz živinarske i svinjogojske proizvodnje) . . . 143

Tema 3 – Onečišćenje vanjske atmosfere

Duran, F.
Specifičnosti zagađenosti zraka u gradu Zenica za period 1986.-1996. . . . 153

Vađić, V. i Jukić, J.
Trendovi kakvoće zraka u Zagrebu . . . 161

Šolić, M. i Tadić, L.
Mjerenje specifičnih onečišćujućih tvari na područnoj mreži u gradu Sisku . . . 169

Tomić, T., Periš, N. i Papak, B.
Onečišćenje zraka u Šibeniku prije i poslije domovinskog rata . . . 173

Butković,V., Cvitaš, T., Kezele, N., Klasinc, L., Vidič, S., Đuričić, V.
Mjerenje ozona na području Jadrana . . . 181

Krauthacker, B. i Milanović, Z.
Poliklorirani dibenzo-p-dioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF) u uzorcima zraka sakupljenog u Zagrebu . . . 187

Cesar, D., Senčar, J., Sokolović, E., Stampf, Đ., Marović, G.
Radioaktivne tvari u zraku Hrvatske od 1961. do 1996. godine . . . 191

Hršak, J.
Primjena pasivnih sakupljača za uzorkovanje onečišćenja zraka . . . 199

Đuričić, V. i Šojat, V.
Meteorološka karakterizacija kakvoće snijega i kiše na širem području Zagreba . . . 205

Pandžić, K. i Sijerković, M.
"Staklenički učinak", klima i klimatske promjene . . . 213

Tema 4 – Onečišćenje unutrašnje atmosfere

Šega, K. i Fugaš, M.
Pregled istraživanja onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima . . . 223

Kalinić, N., Šega, K. i Vađić, V.
Formaldehid u zraku zatvorenih prostora . . . 229

Tema 5 – Procjena izloženosti i učinci

Šarić, M.
Onečišćenja zraka - ocjena izloženosti i rizika . . . 239

Matković, V., Matković, N., Kontošić, I., Jonjić, A.,Matković, V.
Utjecaj onečišćenja zraka na ventilacijske funkcije pluća nepušačica . . . 243

Pavlović, M., Šimić, D., Jazbec, A., Kovač, S., Hršak, J.
Broj hitnih slučajeva kroničnih opstruktivnih bolesti pluća (KOPB) u odraslih i onečišćenje zraka u Zagrebu . . . 251

Tikvić, I., Šojat, V. i Seletković, Z.
Oštećenost šuma u Hrvatskoj kao posljedica onečišćenja zraka . . . 259

Čavrak, B.
Zaštita i spašavanje u stvarnom vremenu pri industrijskim nesrećama . . . 267

Tema 6 – Zaštita zraka u sustavu prostornog uređenja i zaštite okoliša

Jelić-Mück, V. i Odak, F.
Uloga procjene utjecaja na okoliš u zaštiti zraka u Hrvatskoj . . . 277

Vahtar-Jurković, K.
Zaštita zraka u prostornim planovima na području Županije primorsko-goranske . . . 285

Posteri

Avirović, G., Džajo, M., Božičević, K. i Vađić, V.
Opsežnost i razine informiranja javnosti o kakvoći zraka – primjer za industrijsko naselje . . . 291

Barbalić, N., Bandalović, M., Starman, Ž. i Marijan, G.
Vrednovanje mjerne skale ustanovljene "uredbom o preporučenim graničnim vrijednostima kakvoće zraka" u odnosu prema europskim i svjetskim mjerilima . . . 297

Čretnik, J.
New Slovenian Legislation on Air Emissions (Novi slovenski propisi u onečišćenju zraka) . . . 307

Avirović, G., Puškarić, I. i Džajo, M.
Taloženje amonijaka ($NH_3 + NH_4$) u urbano industrijskom području u blizini industrije gnojiva . . . 315

Božičević, K., Maren, M. i Avirović, G
Utjecaj petrokemijske industrije na kakvoću lokalnog zraka . . . 321

Borić, J., Božičević, K., Barta, D. i Sabljak, I.
Idejno rješenje za uklanjanje emisije toksičnih onečišćenja iz proizvodnje čađe spaljivanjem otpadnih plinova . . . 327

Božičević, M., Feretić,D., Tomšić, Ž. i Kovačević, T.
Napredne tehnologije za izgaranje ugljena u elektroenergetici i njihov utjecaj na okoliš . . . 333

Buljan, T. i Milošević, S.
Elektrostatski otprašivač – ESO (elektrofilter) kao glavni i nezamjenjivi uređaj za čišćenje plinova na velikim industrijskim postrojenjima – termoelektranama . . . 341

Dobeic, M.
Mjerenje i označavanje neugodnih mirisa iz stočarske proizvodnje . . . 351

Keliš, Ž., Ivanic, B., Dabo, T., Pejčić, M. i Matković, N.
Program ispitivanja kloriranih ugljikovodika na postrojenju VCM/EDC DINA Omišalj . . . 361

Mikulić, J. i Gracin, V.
Kontrola lakohlapivih organskih emisija (VOC) preprečnim barijerama i katalitičkim incineratorima . . . 367

Salkić, A. i Bosankić, F.
Nusproizvodi integralne željezare kao aditivi za odsumporavanje dimnih plinova . . . 375

Vađunec, J., Juranić, T. i Juranić, LJ.
Praktična iskustva u radu postrojenja za zaštitu zraka od H_2S u procesu pročišćavanja prirodnog plina . . . 381

Vrgoč, M.
Kontinuirani nadzor emisije otpadnih plinova u energetici i industriji . . . 389

Weiler, H. i Brueggendick, H.
STEAG's Flue Gas Cleaning Installations in Coal Fired Power Stations . . . 399

Alebić-Juretić, A. i Šojat, V.
Kemijski sastav oborina sa dvije postaje u Rijeci . . . 409

Bajić, A. i Vidič, S.
Primjena metode analize trajektorija za potrebe praćenja stanja okoliša u ovisnosti o atmosferskim strujanjima . . . 415

Cvitan, L.
Meteorološka osnova za potrebe planiranja termoelektrane u Lukovom Šugarju . . . 423

Čačković, M., Vađić , V. i Eškinja, I.
Odnos sumporova dioksida i sulfata u zraku u centru grada Zagreba . . . 431

Gajić-Čapka, M. i Zaninović, K.
Promjene ekstremnih temperatura zraka na visinskim i nizinskim lokacijama . . . 439

Habuš, Z., Butković, G. i Meixner, I.
Metalni karbonili u okolišu . . . 447

Horvat, M., Jeran, Z. i Špirić, Z.
Biomonitoring žive u zraku okoliša plinskog postrojenja CPS Molve . . . 455

Hrabak-Tumpa, G. i Gelo, B.
Meteorološki čimbenici, zagađenje zraka i dalekovodna mreža Hrvatske . . . 459

Lukšić, I.
Kopnenjak i onečišćenje zraka u Sutivanu . . . 467

David McNamara, J., Špirić, Z. i Vađunec, J.
Zaštita zraka od žive . . . 473

Mileta, M., Hrabak-Tumpa, G. i Šojat, V.
Vremenske prilike i onečišćenje zraka na riječkom području tijekom zime 1996/1997. . . . 479

Plavšić, M., Matković, N., Alebić-Juretić, A., Meixner, J.
Ispitivanje kakvoće zraka na području mogućeg utjecaja DINE . . . 487

Sijerković, M. i Pandžić, K.
Klimatske promjene i njihovi uzroci . . . 493

P.B. Stockwel, W.T. Corns, Špirić, Z., Vađunec, J. Dugonjivec, L.
Atomski fluorescentni spektrofotometar za mjerenje žive u zraku . . . 503

Šišović, A.
Omjeri policikličkih aromatskih ugljikovodika kao pokazatelji izvora emisija . . . 509

Špirić, Z.
Istraživanje žive u ekološkim, tehnološkim i geološkim sustavima Republike Hrvatske . . . 515

Špirić, Z., N.R. Mashyanov, V.V. Ryzhov i S.E. Pogarev
Mjerenje niskih koncentracija žive u zraku prijenosnim živinim spektrofotometrom - PA 915 521

Vidič, S., Šojat, V., Đuričić, V., Borovečki, D.
Monitoring fizikalnog i kemijskog sastava atmosfere na području Hrvatske 527

Wilder, LJ., Švel-Cerovečki, S., Pejčić, M., Bobić, V., Pančocha, D.
Mjerenje SO2 i dima u atmosferi industrijske zone Žitnjak u Zagrebu 537

Prilozi 543

UVODNA RIJEČ

Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka organizira Prvi znanstveno-stručni skup o zaštiti zraka u samostalnoj Hrvatskoj, da bi se ocijenilo promjene, a posebno sadašnje stanje kakvoće zraka u Hrvatskoj, te da bi se prikupilo informacije o dosadašnjim znanstvenim i stručnim dostignućima naših stručnjaka na tom području. Zato su pozvani svi znanstvenici i stručnjaci koji se bave tom problematikom da doprinesu tim ciljevima.

Za skup je izabrano vrijeme nakon donošenja Zakona o zaštiti okoliša, a posebno Zakona o zaštiti zraka i Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, kako bi se analiziralo poteškoće pri primjeni tih zakona i uredbi i razmotrilo najprihvatljivija rješenja.

Kao teme Skupa izabrani su problemi iz najznačajnijih i za praksu najvažnijih sadržaja za poboljšanje odnosno održavanje zadovoljavajuće kakvoće zraka: Upravljanje kakvoćom zraka, Emisije, Onečišćenje unutarnje atmosfere, Procjena izloženosti i učinci, te Zaštita zraka u sustavu prostornog uređenja i zaštite okoliša. Problem onečišćenja radnih prostora nije uključen zbog svojih posebnosti.

Primljen je velik broj priloga tako da je za predviđeno trajanje Skupa od tri dana bilo moguće prihvatiti samo jedan dio kao referate za usmenu prezentaciju, dok su preostali referati predviđeni u poster sekcijama s raspravom. Posebno je predviđeno šest uvodnih izlaganja naših uglednih stručnjaka o temeljnim temama Skupa. Sedamdesetak doprinosa od više od 115 autora ilustrira velik interes kao i intenzivnu djelatnost u Hrvatskoj na tom području. Među prihvaćenim temama ima i znanstveno temeljenih dilema kao i priloga za rješavanje tih dilema u budućnosti.

Prof. dr. Fedor Valić

Predsjednik Hrvatskog udruženja za zaštitu zraka i
Znanstveno-stručnog savjeta Skupa

HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA

Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka (Udruženje) je dobrovoljna stručna, znanstvena i društvena organizacija koja se bavi razvijanjem, unapređivanjem i popularizacijom zaštite zraka od onečišćenja, a u svrhu unapređenja i zaštite čovjekove okoline i zdravlja čovjeka. Udruženje danas ima oko 90 članova.

Udruženje je započelo s radom 1973. godine kad je u Zagrebu osnovano Jugoslavensko društvo za čistoću zraka sa sjedištem u Sarajevu. Članice Društva bile su republičke sekcije.

Godine 1983. došlo je do reorganizacije rada i republičke sekcije prerasle su u republička Društva za zaštitu zraka koja su se ujedinila u Savez društava za čistoću zraka Jugoslavije. Sjedište Saveza ostalo je u Sarajevu.

Zbog agresije na Republiku Hrvatsku, uz izazivanje ekoloških katastrofa, Društvo za zaštitu zraka Hrvatske usvojilo je odluku o raskidu sa Savezom društava za čistoću zraka Jugoslavije na sastanku predsjedništva Društva održanom 1991. godine te je pokrenulo postupak za promjenu imena u Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka koje će nastaviti sa samostalnim radom na zaštiti čistoće zraka na području naše domovine.

Godine 1992. Društvo za zaštitu zraka Hrvatske primljeno je, na 9. Svjetskom kongresu o čistom zraku, održanom u Montrealu u Kanadi, u Internacionalnu uniju za zaštitu zraka (International Union of Air Pollution Prevention Associations - IUAPPA) kao punopravni član, a AWMA, Američko-kanadsko udruženje za čistoću zraka, bilo je sponzor našem Udruženju prve tri godine i pokrivalo je naše materijalne obveze prema IUAPPA. Udruženje je sada sposobno da svoje obveze samostalno ispunjava.

Na Skupštini Društva za zaštitu zraka Hrvatske, 1993. godine, ime Društva promijenjeno je u Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka koje je u okviru svoje dosadašnje djelatnosti održalo više stručnih sastanaka u raznim gradovima Hrvatske (Zagreb, Sisak, Kutina, Rijeka, Đurđevac-Molve. Članovi Udruženja su se na tim skupovima upoznali sa specifičnim problemima onečišćenja zraka u spomenutim gradovima.

Članovi Udruženja pružali su stručnu pomoć pri izradi Zakona o zaštiti zraka te Uredbe o graničnim i preporučenim vrijednostima kakvoće zraka i Uredbe o graničnim vrijednostima emisije iz stacionarnih izvora.

Godine 1995. osnovan je TO-146 "Kakvoća zraka" pri Državnom zavodu za normizaciju i mjeriteljstvo koji je započeo s aktivnim radom na izradi hrvatskih normi. Osnovana su 4 pododbora, i to:

PO 1 - Emisije, PO 2 - Radna atmosfera, PO 3 - Vanjska atmosfera, PO 4 - Opća polazišta. Predsjednik TO-146 i predsjednici svih pododbora članovi su Udruženja.

Uvodna Izlaganja

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Valić, F.[1]

Monomedijski ili multimedijski pristup donošenju graničnih vrijednosti faktora okoliša

Sažetak: *Analizirani su nedostaci današnjeg monomedijskog pristupa donošenju graničnih koncentracija onečišćenja medija okoliša (zrak, voda, živežne namirnice). Na primjeru onečišćenja živom u dva geografska područja pokazana je nekonzistentnost i neekonomičnost ocjene ugroženosti stanovništva ako su granične vrijednosti donešene u postupku za svaki medij posebno, a na primjeru onečišćenja zraka, vode i hrane fenolom dokazuje se da se u različitim područjima mogu primjenjivati različite granične koncentracije za istu tvar u istom mediju uz primjenu multimedijskog pristupa donošenju graničnih vrijednosti. Nije bitno svuda primijeniti jednaku graničnu koncentraciju onečišćenja, bitno je ne prijeći maksimalno podnošljivi ukupni dnevni unos u organizam čovjeka.*

Monomedium or Multimedia Approach to The Setting of Environmental Exposure Limits

Summary: *Weaknesses of current monomedium aproach to the setting of environmental exposure limits of "threshold substances", independently for air, water and food, are analyzed. Using the examples of mercury pollution in two geographic areas, the inconsistency and ineffectiveness of the risk assessment for the general population is demonstrated if exposure limits are derived for each environmental medium independently. Using the example of air, water and food pollution by phenol in two areas, an attempt is made to prove that different exposure limits can be justifiably used for the same environmental pollutant in the same environmental medium if the multimedia approach is applied for deriving exposure limits. It is not necessary to apply the same exposure limit for a pollutant in an environmental medium neglecting exposure levels in other media; not to exceed the tolerable daily intake of the chemical in the human organism from all environmental media is essential.*

It is proposed to abandon the current setting of internationally recommended or nationally passed fixed exposure limits for each environmental medium separately. Internationally recommended tolerable daily intake of a chemical from all media should be used as a basis for establishing national or regional tolerable intakes from each environmental medium whereupon national or regional exposure limits for each medium can be derived.

1 Fedor Valić, Škola narodnog zdravlja "Andrija Štampar", Medicinski fakultet, Zagreb

Uvod

Cilj utvrđivanja najvećeg broja graničnih vrijednosti faktora okoliša je dati osnovicu za zaštitu zdravlja čovjeka od negativnih učinaka izloženosti tim faktorima. Te se granične vrijednosti, naime, odabiru tako da je mala vjerojatnost negativnih zdravstvenih učinaka uz razine izloženosti ispod tih vrijednosti. Negativni učinak na zdravlje se u tom kontekstu najčešće definira kao poremećaj fizioloških funkcija ili nastajanje patoloških promjena koje utječu na normalno funkcioniranje organizma, ili koje mogu doprinjeti smanjenoj sposobnosti organizma da se zaštiti od dodatnog opterećenja.

Granične vrijednosti se najčešće donose na osnovi pretpostavke zanemarivog ili prihvatljivog rizika za organizam čovjeka. Rizik je statistički koncept. Ocjenjuje se na temelju odnosa razine izloženosti i intenziteta učinka ("exposure-effect") ili razine izloženosti i učestalosti učinka ("exposure-response"), odnosno doze i učinka ("dose-response", "dose-effect").

Razlikuje se dvije vrste učinaka: 1. učinci s graničnim vrijednostima, ("threshold effects"), tj. učinci intenzitet, odnosno učestalost kojih pada sa smanjenjem izloženosti, odnosno doze, i koji se najčešće smanje na nulu prije nego je razina izloženosti, odnosno doza, došla do nule (razina izloženosti je postigla graničnu vrijednost ispod koje nema učinka); 2. učinci bez graničnih vrijednosti ("non-threshold effects"), tj. učinci kod kojih nema granične vrijednosti, tj. nema tako niske razine izloženosti koja ne bi mogla izazvati učinak (bilo koja izloženost može izazvati učinak; primjer su karcinogeni učinci na osnovi genotoksičnosti).

Granične vrijednosti za prvu vrstu učinaka dobivaju se iz krivulja izloženosti doze i učinka iz kojih se ocjenjuje NOAEL ("no-observed-adverse- effect-level", "razina izloženosti bez učinka"). Ta se razina najčešće dobiva na temelju pokusa na životinjama, ali se može dobiti i epidemiološkim ispitivanjima na ljudima. Danas se granične vrijednosti donose za svaki medij okoliša nezavisno, praktički ne uzimajući u obzir prisutnost iste onečišćujuće tvari u drugim medijima okoliša.

Rezultati i rasprava

Na primjeru žive u glavnim medijima okoliša pokazujem nekonzistentnost i neekonomičnost ocjene ugroženosti populacije od onečišćenja koja uzrokuju učinke s graničnim vrijednostima, ako su normativi donešeni u postupku za svaki medij posebno (monomedijski pristup). Pretpostavljen je standardni čovjek težine 64 kg (1) koji udiše prosječno 22 m^3 zraka (1) i pije prosječno 2 litre vode (2) dnevno. Najčešće upotrebljavane granične koncentracije za živu su 1 $\mu g/m^3$ za zrak (3,4), 1 $\mu g/L$ za pitku vodu (2) i 0,02-0,5 $\mu g/g$ za različite komponente hrane (5). Kako samo živa koja je ušla u organizam i koja je tamo zadržana može negativno djelovati, izračunata je količina žive koja se dnevno zadržava u organizmu čovjeka uz izloženost graničnim koncentracijama u medijima okoliša (dnevna retencija iz zraka, vode, hrane - R_{zrak}, R_{voda}, R_{hrana}).

$\mathbf{R_{zrak}}$ = granična koncentracija u zraku x dnevni obujam udahnutog zraka odraslog čovjeka x apsorpcija živine pare iz dišnog sustava (80%) (6) =

$$= 1\ \mu g/m^3 \times 22\ m^3 \times 0,8 = \mathbf{17,6}\ \mu g$$

$\mathbf{R_{voda}}$ = granična koncentracija u pitkoj vodi x prosječna dnevna količina potrošene pitke vode odraslog čovjeka x apsorpcija anorganske žive iz probavnog sustava (<10%) (7) =

$$= 1\ \mu g/L \times 2\ L \times 0,1 = \mathbf{0.2}\ \mu g$$

$\mathbf{R_{hrana}}$ = zbroj umnožaka prosječne dnevne potrošnje živežnih namirnica odrasle osobe (1) i graničnih koncentracija žive u tim namirnicama (5) x apsorpcija anorganski (7), odnosno organski (8) vezane žive (pretpostavlja se relativna količina anorganski vezane žive u namirnicama 80%).

U tablici 1 prikazan je način izračunavanja dopustivog dnevnog unosa hranom. Prosječna dnevna potrošnja uzeta je iz ocjene Međunarodne komisije za radiološku zaštitu (1) na temelju analiza populacija u sedam geografskih regija, a dopustive koncentracije u pojedinim namirnicama su naši normativi iz 1994. godine (5).

Apsorpcija anorganski vezane žive iz probavnog sustava je 10% (7), a organski vezane 95% (8).

$$\mathbf{R_{hrana}} = 52 \times 0,1 \times 0,8\ \text{(anorganska Hg)} + 52 \times 0,95 \times 0,2\ \text{(organska Hg)} = \mathbf{14,0}\ \mu g$$

Kako su R_{zrak}, R_{voda} i R_{hrana} izračunate vrijednosti zadržane količine žive u osoba izloženih graničnim koncentracijama žive u tim medijima, može se zaključiti da bi to trebale biti maksimalno podnošljive količine dnevno zadržane žive u organizmu, tj. one ispod kojih ne treba očekivati negativne učinke. Razlike između tih izračunatih vrijednosti (17,6 μg dan; 0,2 μg dan; 14,0 μg dan) nisu baš male, pa je teško prihvatiti da su i 0,2 μg d i 17,6 μg d, vrijednosti koje su u omjeru 1:88, prihvatljive maksimalno podnošljive zadržane količine žive u organizmu,tj. one iznad kojih se mogu očekivati negativni učinci. Ipak, ako se te vrijednosti prihvate, dobiva se da je ukupno dnevno podnošljivo zadržavanje žive u organizmu iz svih medija 17,6 + 0,2 + 14,0 = 31,8 μg dan (zaokruženo 32 μg d). Privremeni podnošljivi tjedni unos ('Provisional Tolerable Weekly Intake') utvrđen od FAO/WHO Joint Committee on Food Additives (JECFA) samo za aditive hrani je 5 μg/kg tjelesne težine (9); 5 μg/kg/tjedno = 320 μg/64 kg/tjedno = 46 μg/64 kg dan.

Tablica 1. Dopustivi dnevni unos žive u organizam hranom

Namirnica	Prosječna dnevna potrošnja (g dan)	Dopustiva koncentracija (μg/g)	Dopustivi dnevni unos (μg dan)
Meso	125	0,03	3,75
Masti i ulja	31	0,3	9,3
Riba	23	0,5	11,5
Jaja	19	0,05	0,95
Mlijeko i proizvodi	360	0,02	7,2
Žitarice, brašno, riža	323	0,04	12,9
Povrće, voće	325	0,02	6,5
Ukupno			52,1

U tablici 2 prikazane su konkretne situacije iz dva područja u kojima je dokazana izloženost živi iznad graničnih koncentracija.

U tim je područjima potrošnja ribe s relativno visokim koncentracijama žive značajna (prosječno 350 g ribe tjedno); u drugim namirnicama sadržaj žive je zanemariv.

Tablica 2. Koncentracija i zadržavanje žive iz medija okoliša u dva područja

Područje	Zrak	Voda	Riba (50g d)
Koncentracije			
A	1,5 μg/m^3	100 μg/L	0,5 μg/g
B	0,01 μg/m^3	10 μg/L	0,4 μg/g
Dnevno zadržavanje u organizmu			
A	20 m^3 x 1,5 μg/m^3 x 0,8 = 24 μg	2 L x 100 μg/L x 0,1 = 20 μg	50 g x 0,5 μg/g x 0,95 = 24 μg
B	=<0,16 μg	= 2 μg	= 19 μg
Ukupno dnevno zadržavanje (μg d)			
Područje A: 24 + 20 + 24 = 68 Područje B: 0,16 + 2 + 19 =21			

Prekomjerno dnevno zadržavanje u području A: ukupno dnevno zadržavanje - maksimalno podnošljivo dnevno zadržavanje = 68 - 32 = 36 μg dan. Uz zabranu upotrebe pitke vode koja sadrži živu smanjilo bi se prekomjerno zadržavanje na 36 - 20 = 16 μg d. Uz zadržavanje iste prosječne potrošnje ribe, trebalo bi iz prehrane isključiti ribu sadržaja žive iznad 0,15 μg/g (smanjenje: 50 g ribe x 0,35 x 0,95 = 16,6 μg d) usprkos normativnoj monomedijskoj graničnoj koncentraciji žive za ribu od 0,5 μg/g. Druga bi mogućnost bila smanjiti potrošnju ribe na jednu trećinu sadašnje (potrebno smanjenje potrošnje: 16 : /0,5 x 0,95/= 33,7 g, dakle na 50-34 = 16 g d, odnosno 112 g tjedno). Na taj način bi se smanjilo ukupno dnevno zadržavanje žive u organizmu na prihvatljivo, pa ne bi bilo neophodno postići tehnički kompliciranо i skupo smanjenje koncentracije žive u zraku ispod normativne granice od 1 μg/m^3.

Ukupno dnevno zadržavanje u području B mnogo je manje od maksimalno podnošljivog (21μg d < 32 μg d), pa je stanje u medijima okoliša prihvatljivo. Ipak, uz primjenu monomedijskog normativnog pristupa trebalo bi, neopravdano, značajno smanjiti koncentraciju žive u pitkoj vodi koja je 10 puta viša od normativno dopuštene (10 μg/L : 1 μg/L).

U multimedijskom pristupu donošenju normativa dopustilo bi se prekoračenje granične vrijednosti u jednom mediju, ako su koncentracije u drugima značajno niže od graničnih, a sve uz uvjet da nije prekoračeno maksimalno podnošljivo ukupno dnevno zadržavanje onečišćujuće tvari u organizmu iz svih medija okoliša.

Na primjeru fenola prikazujem kako se mogu izvesti i opravdano primjenjivati različite granične koncentracije za istu tvar u istom mediju uz primjenu multimedijskog pristupa donošenju normativa. U tablici 3. prikazane su pretpostavljene koncentracije fenola u tri medija okoliša u dva područja.

Tablica 3. Koncentracije fenola u dva područja

Područje	Atmosfera (μg/m^3)	Voda (μg/L)	Dimljeno meso (μg/g)
A	3[a]	1[b]	2[c]
B	104[d]	10[e]	18[f]

a - gradovi bez specifičnih izvora onečišćenja (10,11)
b - najčešće koncentracije u pitkoj vodi (12)
c - najniža koncentracija mjerena u dimljenoj šunki i kobasicama (13)
d - područje s izvorima emisije fenola (14)
e - onečišćena voda (15)
f - najviša koncentracija mjerena u dimljenoj šunki i kobasicama (13)

Tablica 4.
Izračunati dnevni unosi fenola iz pojedinih medija u organizam odrasle osobe izraženi u mikrogramima na kilogram tjelesne težine

Medij	Područje A	Područje B
Atmosfera	$\frac{3\ \mu g/m^3 \times 22\ m^3}{64\ kg} = 1,03\ \mu g/kg\ d$	$\frac{104\ \mu g/m^3 \times 22\ m^3}{64\ kg} = 35,8\ \mu g/kg\ d$
Voda	$\frac{1\ \mu g/L \times 2\ L/d}{64\ kg} = 0,03\ \mu g/kg\ d$	$\frac{10\ \mu g/L \times 2\ L/d}{64\ kg} = 0,3\ \mu g/kg\ d$
Dimljeno meso (200 g tjed)	$\frac{1/7 \times 200 \times 2\ \mu g/g}{64\ kg} = 0,89\ \mu g/kg\ d$	$\frac{1/7 \times 200 \times 2\ \mu g/g}{64\ kg} = 8,0\ \mu g/kg\ d$

U tablici 4. prikazani su izračunati prosječni dnevni unosi fenola u organizam odrasle osobe. Kako je apsorpcija fenola u organizmu iz svih medija visoka, brza i podjednaka, pretpostavljena je praktički potpuna apsorpcija.

Ukupni dnevni unos fenola u organizam u području A je 1,03 + 0,03 + 0,89 = 1,95 μg/kg d, a relativni dnevni unos iz pojedinih medija je 1,03/1,95 x 100 = 52,8% iz zraka, 0,03/1,95 x 100 = 1,5% iz vode, te 0,89/1,95 x 100 = 45,6% iz hrane.

Ukupni dnevni unos fenola u području B je 35,8 + 0,3 + 8,0 = 44,1 μg/kg d, a relativni dnevni unos je 35,8/44,1 x 100 = 81,2% iz zraka, 0,3/44,1 x 100 = 0,7% iz vode, te 8,0/44,1 x 100 = 18,1% iz hrane.

Maksimalno podnošljivi ukupni dnevni unos fenola za odrasla čovjeka (ocijenjen toksikološki na temelju ispitivanja na štakoru pa ekstrapoliran na čovjeka) je 60 μg/kg d (16). Maksimalno podnošljivi dnevni unos iz pojedinog medija može se izvesti dodjeljivanjem toj vrijednosti iste proporcije koja je dobivena izračunavanjem relativnog unosa na temelju analize prosječne izloženosti dotične populacije, kako je prikazano u tablici 5.

Tablica 5. Maksimalno podnošljivi dnevni unosi u područjima A i B izraženi na kilogram tjelesne težine

Medij	Područje A	Područje B
Atmosfera	60 μg/kg d x 0,528 = = 31,7 μg/kg d	60 μg/kg d x 0,812 = = 48,72 μg/kg d
Voda	60 μg/kg d x 0,015 = = 0,9 μg/kg d	60 μg/kg d x 0,007 = = 0,42 μg/kg d
Hrana	60 μg/kg d x 0,456 = = 27,4 μg/kg d	60 μg/kg d x 0,181 = = 10,86 μg/kg d

Iz tih vrijednosti podnošljivih relativnih unosa mogu se izračunati granične koncentracije fenola za pojedine medije, kako je prikazano u tablici 6.

Iz tablice 6. razabire se da granična koncentracija određene onečišćujuće tvari u pojedinim medijima okoliša ne mora biti jednaka u svim geografskim područjima, kao što je to danas kao posljedica monomedijskog pristupa donošenju tih vrijednosti. Takva granična koncentracija u jednom mediju može biti viša, ako su koncentracije istodobno u drugom ili ostalim medijima niže. To je važno ne samo pri ocjenjivanju ugroženosti stanovništva nego naročito pri suzbijanju ugroženosti. Može se izabrati sniženje koncentracije onečišćenja u mediju u kojem je to tehnički i ekonomski najlakše učiniti, ili bilo koju kombinaciju postupaka, uz uvjet da ukupni unos u organizam ne prijeđe unos toksikološki ocijenjen kao podnošljiv.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Fugaš, M.[1]

Pregled aktivnosti na očuvanju i poboljšanju kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj

Sažetak: *Prikazan je početak i razvoj praćenja kakvoće zraka u Hrvatskoj. Podaci o razinama onečišćenosti zraka u gradskim i industrijskim aglomeracijama poslužili su kao podloga za donošenje lokalnih propisa za suzbijanje onečišćavanja zraka, koji su bili na snazi do donošenja hrvatskog Zakona o zaštiti zraka (1995.). Navedeni su podaci o osnivanju i aktivnostima stručnog Društva za zaštitu zraka, o održavanju skupova i savjetovanja, te o poslijediplomskim studijima iz područja zaštite okoliša s posebnim naglaskom na kakvoću zraka. Analiza aktivnosti ukazuje da je svijest o potrebi zaštite i poboljšanja kakvoće zraka rano sazrela, zahvaljujući znanju i zalaganju stručnjaka. Kako bi se stečena znanja i doneseni zakonski propisi djelotvorno primjenjivali u svakodnevnom životu, potreban je učinkovit preventivni nadzor.*

A Review of Activities Related to Air Quality Protection and Improvement in Croatia

Summary: *Activities in the field of air quality started with air quality surveillance in Zagreb in 1961/62. After 1970, it was extended to other urban and industrial areas. The obtained data served as a basis for local regulations on abating air pollution. An important step forward was the obligation to prepare environmental impact assessment before obtaining approval for building or reconstructing a potential air pollution source (regulation issued in 1984 and renovated in 1990). In the absence of adequate legislation all these regulations were in force until 1995 when the Croatian Law on Protection of Air Quality was passed followed by pertaining bylaws.*

Simultaneously with surveillance and regulatory actions a professional Association on Prevention of Air Pollution (Association) was founded in 1971. Members of the Association participated at international congresses organized by the International Union of Air Pollution Prevention Associations (IUAPPA). In 1992, after Croatia was recognized as an independent state, the Association became a full member of IUAPPA. In the past, the Association organized several national meetings and prepared proposals for air quality guide and limit values as well as for a number of directives on sampling and determination of air pollutants in ambient air and in emissions.

In addition to continuous surveillance of air quality there were many measurements with a specific purpose or related to scientific research (such as verification of public complaints, dispersion of pollution from a single source, temporal and spacial distribution of air pollutants or exposure assessment).

1 Mirka Fugaš, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

Postgraduate study in environmental protection started as early as 1954 at the Andrija Štampar School of Public Health, Faculty of Medicine and in 1974 at the Faculty of Chemical Engineering and Technology, both within the Zagreb University.

Thus, as far as professional knowledge and engagement is concerned, air quality early became an issue of interest, but the lack of understanding by executive authorities resulted in an ineffective control system, reacting only to public complaints, instead of preventing them by regular control of potential air pollution sources.

The air quality in Croatia is no longer critical, partly due to replacement of coal with gas and light oil and partly due to a standstill in several large industries as a consequence of recent aggression on Croatia. In order to ensure sustained development, however, a special branch of Environmental Inspection should be established to control air pollution sources. The branch shall be able to suggest solutions for abating air pollution and for supervising its implementation.

Uvod

Svijest o problemima uzrokovanim onečišćenjem zraka sazrela je u većini naprednih zemalja kontinentalnog dijela zapadne Europe tijekom 50-tih godina ovog stoljeća (u Engleskoj još u prošlom stoljeću). "Industrijska revolucija", omogućena uporabom ugljena kao goriva (1), imala je za posljedicu nagli porast onečišćenja zraka, zbog toga su vrlo brzo organizirana i prva sustavna praćenja kakvoće zraka. Slijedilo je donošenje smjernica i zakonskih propisa, kao podloga za planiranje i provođenje mjera za poboljšanje kakvoće zraka. Ovaj rad daje pregled aktivnosti na očuvanju i poboljšanju kakvoće zraka u republici Hrvatskoj.

Praćenje kakvoće zraka u Hrvatskoj

Prva orjentacijska mjerenja kakvoće zraka započela su u Zagrebu još 1961. godine mjerenjem taložne tvari i radioaktivnosti (Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada: IMI). Godine 1962. uspostavljena je mjerna mreža za praćenje kretanja količine taložne tvari, sakupljene na 11 mjernih mjesta u gradu Zagrebu (2). Godine 1963. započinje praćenje prosječnih dnevnih koncentracija sumporovog dioksida i dima na tri postaje (3). Tijekom godina povećavao se broj mjernih mjesta i praćenih onečišćujućih tvari: lebdeće čestice (LČ), metali, NH_3, NO_x, O_3. Od 1968. mjerenje količine taložne tvari na području grada Zagreba provodi Zavod za zaštitu zdravlja grada Zagreba (4). Sezonsko praćenje dnevnog toka kratkotrajnih koncentracija SO_2 i dima započelo je u Zagrebu još 1966. godine (5), a kasnije i u drugim gradovima (6), kao i drugih onečišćujućih tvari (7,8). Tri postaje za praćenje dnevnih koncentracija SO_2 i LČ u Zagrebu uključene su od 1973. u Svjetski sustav praćenja okoliša (GEMS) koji koordinira Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) (9), a ista organizacija provodi i povremenu provjeru kakvoće mjerenja na međunarodnoj razini (10).

Nakon 1970. započela su i mjerenja u drugim gradovima te industrijskim i turističkim područjima Hrvatske: Split (1970.), Pula i Šibenik (1971.), Osijek (1972.), Rijeka (1973.), Bakarski zaljev (1974.), Karlovac i Sisak (1975.), Kutina (1976.), Labin (1991.), Opatija, Cres, Krk (1992.), Umag, Pazin, Rovinj (1993.), Delnice, Livdraga (1997.). Mjerenja provode Zavodi za javno zdravstvo. Prate se pokazatelji onečišćenja zraka od lokalnih izvora, a svi se rezultati objavljuju u godišnjim republičkim izvještajima, počevši od 1968. godine (11).

Tijekom 1974. godine započela su prva mjerenja Hidrometeorološkog zavoda sa ciljem utvrđivanja pozadinskog onečišćenja zraka i daljinskog prijenosa. Od 1981. na dalje ova se mjerenja obavljaju na dvadesetak postaja na području Hrvatske, a dvije su

postaje (Puntijarka i Zavižan) uključene u Europski program za praćenje i ocjenu daljinskog prijenosa onečišćujućih tvari (EMEP) (12). Godine 1975. započela su i ciljana mjerenja ozona u zraku (Institut "Ruđer Bošković"), a od 1988. ovi se rezultati uključuju u izvještaj Europskog pokusa na području prijenosa i pretvorbe sastojaka u tragovima, bitnim za okoliš u troposferi Europe (EUROTRAC) (13).

Osim sustavnog praćenja učestala su i ciljana mjerenja u okviru istraživačkih projekata kao npr. projekta o zaštiti čovjekove okoline u jadranskoj regiji (14) u okviru Programa razvoja Ujedinjenih naroda (UNDP); proučavanje pretvorbe SO_2 tijekom boravka u zraku unutar projekta "Istraživanje fizičko-kemijskog ponašanja SO_2 u atmosferi", Komisije za znanstveno-tehničko istraživanje Europske zajednice (30); proučavanje izloženosti ljudi štetnim tvarima u zraku: CO i LČ (6), Pb i Cd (15), NO_2 (16) u okviru projekta "Lokacije za ocjenu ljudske izloženosti" (HEALs), kao dio Programa okoliša Ujedinjenih naroda (UNEP) koji koordinira WHO. U suradnji s Američkom agencijom za zaštitu okoliša (US EPA) proučavano je biološko značenje olova i žive (17) te mangana (18) kao onečišćenja zraka; važnost kakvoće zraka u prostorijama pri procjeni izloženosti ljudi (19); izloženost česticama i na njih vezanim onečišćenjima (npr. policikličkim aromatskim ugljikovodicima) (20). S obzirom na posebni pristup mjerenju u prostorijama i pri praćenju izloženosti ljudi, razvijeni su pasivni sakupljači uzoraka (21,22). Kasnije se pokazalo da pasivni sakupljači mogu korisno poslužiti i za mjerenje prostorne raspodjele onečišćujućih tvari u vanjskom zraku, pa je u toku razvoj pasivnih sakupljača za veći broj plinovitih onečišćujućih tvari.

Detaljni pregled radova povezanih s izloženošću stanovnika štetnim tvarima u zraku dan je u nedavno objavljenoj publikaciji Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti (23).

Zakonodavstvo, odluke, smjernice, organi uprave

Osnovni zakon o zaštiti zraka od onečišćavanja donesen je na saveznoj razini još 1965. (Službeni list, 30/65), a 1971. je preuzet kao republički zakon Hrvatske (Narodne novine, 52/71). Ovaj je Zakon bio nedorečen, a podzakonski propisi, neophodni za njegovu primjenu, nisu nikada doneseni.

Nakon analize rezultata petogodišnjeg praćenja kakvoće zraka u Zagrebu, koja je pokazala da je onečišćenje zraka kritično, formirana je Komisija za zrak pri tadašnjem Sekretarijatu za zdravstvenu zaštitu Gradske skupštine, kao tijelo koje će koordinirati rad na ovoj problematici. IMI je 1970. organizirao "Savjetovanje o rješavanju problema onečišćenja atmosfere grada Zagreba proizvodima sagorijevanja goriva" s 8 ciljanih izlaganja koja su održali pozvani vodeći stručnjaci sa pojedinih područja (24). Zaključci sa Savjetovanja poslužili su kao podloga za donošenje Odluke o mjerama za zaštitu zraka od zagađenja produktima sagorijevanja (Službeni glasnik, 16/1971). Godine 1972. osnovan je pri Sekretarijatu za zdravstvenu zaštitu grada Zagreba Inicijativni odbor za zaštitu zraka od onečišćavanja koji je 1973., na temelju elaborata grupe stručnjaka "Stanje i problemi čovjekove okoline u gradu Zagrebu", prerastao u Odbor za zaštitu i unapređenje čovjekove okoline Skupštine grada. Podloge za rad Odbora pripremalo je šest stručnih radnih skupina od kojih je ona za zrak pripremila uputstva za primjenu Odluke.

Godine 1976. IMI je organizirao drugo Savjetovanje (25) sa ciljem da se ocijeni provođenje Odluke i da se provede stručna rasprava o mjerama koje bi trebalo provesti da bi se stanje popravilo. Koristeći zaključke Savjetovanja donesen je "Zaključak o mjerama za zaštitu zraka od zagađenja" (Službeni glasnik, 12/1977) u kojem se traži dopuna Odluke kako bi se uz ložišta uključili i proizvodni pogoni, površinski izvori i promet, te da se traži doslovna primjena Odluke. Donesena je druga Odluka o zaštiti

zraka od onečišćenja (Službeni glasnik, 21/1978) u kojoj su sadržane sve dopune, kao i strategija sprječavanja i suzbijanja onečišćenja zraka, te posebne mjere u kritičnim situacijama.

Kako je donošenje republičkog zakona stalno odgađano zbog čekanja da prvo bude donesen osuvremenjeni savezni zakon, to su i drugi hrvatski gradovi donijeli lokalne odluke: Rijeka 1977., Karlovac i Osijek 1978., Split 1982., Pula i Sisak 1984., Šibenik 1987., Labin 1990. i Pazin 1994. Ove su odluke, uz ranije navedene elemente, sadržavale još i specifične odredbe s obzirom na značajke područja. Odluke grada Splita, Pule, Siska i Labina sadrže i granične vrijednosti onečišćavajućih tvari u zraku, a Splita, Pule i Labina još i razine pri kojima se proglašavaju kritična stanja. Odluka grada Osijeka uključuje i zaštitu od buke. U Sisku je 1983. usvojen "Program dugoročnog nadzora i zaštite okoline u općini Sisak" koji sadrži strategiju za sustavno rješavanje zaštite svih elemenata gradskog okoliša. Ostvarivanje "Programske koncepcije" trebalo se odvijati u četiri faze koje su određene programski, a ne vremenski. U Rijeci je 1989. usvojen "Program mjera za poboljšanje kvalitete zraka na području Općine Rijeka" u kojem se traži zabrana daljnjeg rada Koksare.

Pravilnik o izradi studije o utjecaju na okolinu, donesen 1984. godine (Nar. novine, 31/84), a revidiran 1990. (Nar. novine, 14/90), omogućio je postavljanje uvjeta, u cilju zaštite stanovnika i okoliša, prije nego se izda odobrenje za izgradnju novih ili rekonstrukciju postojećih izvora onečišćenja zraka.

Konačno je, nakon uspostavljanja Hrvatske države i Državne uprave za zaštitu okoliša, donesen Zakon o zaštiti okoliša (Nar. novine 82/1994), godinu dana kasnije i Zakon o zaštiti zraka (Nar. novine 48/1995), a postupno se donose i popratni propisi (Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (Nar. novine, 101/96), Uredba o procjeni utjecaja na okoliš (Nar. novine, 34/97).

Godine 1995. osnovan je pri Državnom zavodu za normizaciju i mjeriteljstvo, u skladu s utrojem Međunarodne organizacije za normizaciju (ISO), Tehnički odbor 146 "Kakvoća zraka", sa zadatkom da pripremi za prihvaćanje norme koje se odnose na praćenje kakvoće zraka i emisija.

Organizacija udruženje za zaštitu zraka i stručnih skupova

Društvo za zaštitu zraka Hrvatske osnovano je kao sekcija Saveznog društva 1971. godine, a 1983. je postalo samostalno društvo. Nakon osamostaljenja Hrvatske registrirano je kao Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka. Članovi Društva su već od 1970. aktivno sudjelovali u kongresima Međunarodne zajednice udruženja za sprječavanje onečišćavanja zraka (IUAPPA), a godine 1992. Udruženje je postalo redovitim članom IUAPPA (26).

Društvo za zaštitu zraka Hrvatske je godine 1987., u sklopu tadašnjeg Saveza društava pripremilo prijedlog graničnih vrijednosti kakvoće zraka, a od 1985. do 1990. veći broj smjernica za praćenje kakvoće zraka i emisija (27). Ovi su se prijedlozi, u pomanjkanju provedbenih propisa uz tadašnji Zakon o zaštiti zraka, primjenjivali u praksi.

Društvo je bilo organizator dva stručna skupa: simpozija "Utjecaj onečišćenja zraka na čovjeka - granične koncentracije" (1977.) i "Savjetovanje o kvaliteti zraka i mogućnostima smanjenja onečišćenja zraka na području SRH" (1982.). Sada je u tijeku i Prvi hrvatski znanstveno-stručni skup AZaštita zraka 97" u organizaciji Hrvatskog udruženja za zaštitu zraka.

Društvo je također organiziralo obilazak hrvatskih gradova u kojima je provedena stručna rasprava o lokalnim problemima zaštite kakvoće zraka.

Osim skupova, koje je organiziralo Društvo, te dva ranije spomenuta Savjetovanja u Zagrebu, IMI je 1976. organizirao u Dubrovniku međunarodni skup "Zdravstveno istraživanje stanovništva izloženog olovu" (28), a godine 1977. je bio domaćin međunarodnog Simpozija o sumporu u atmosferi, također u Dubrovniku (29) - kao sudionik u projektu Europske unije COST 61a o pretvorbi sumporovog dioksida u zraku (30) -, te 1985. domaćin sastanka radne skupine WHO koja je pripremila priručnik "Formaldehid i radon u zraku prostorija" (31).

Poslijediplomska izobrazba

Škola narodnog zdravlja "Andrija Štampar" pri Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (Škola) organizirala je još 1954. postdiplomski studij iz komunalne higijene i sanitacije okoline kojemu je kasnije naziv promijenjen u poslijediplomski studij iz zdravstvene ekologije. Studij je do sada upisalo 236 studenata, od kojih je 57 steklo stupanj magistra znanosti (preko polovice obranjenih radova bilo je iz područja zaštite zraka). Na Školi su bila održana i tri međunarodna studija koja je završilo 37 stranih studenata iz 15 zemalja.

Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu poslijedoplomski studij iz ekološkog inženjerstva započeo je 1974. godine. Studij je upisalo 249 studenata, od kojih je 86 steklo stupanj magistra znanosti.

Zaključak

Kao što se vidi iz ovog pregleda, u Hrvatskoj su aktivnosti na očuvanju i poboljšanju kakvoće zraka započele rano, zahvaljujući stručnjacima i institucijama koje su imale "sluha" za te probleme. Provođenje mjera nije, međutim, bilo zadovoljavajuće prije svega zbog neučinkovitog nadzora, odnosno pomanjkanja razumijevanja organa izvršnih vlasti.

Iako se kakvoća zraka, prvo u Zagrebu, a posljednjih godina i u drugim dijelovima Hrvatske, znatno poboljšala, to nije bila zasluga smišljene strategije, već stjecaja okolnosti: u Zagrebu se koncentracija SO_2 i dima značajno smanjila nakon što je (1970-80.) širenjem plinske i toplinske mreže (iz gospodarskih razloga) radikalno smanjena potrošnja ugljena kao goriva; u drugim dijelovima Hrvatske (primjerice Split, Šibenik, Sisak) kakvoća zraka se poboljšala nakon što su - kao posljedica agresije - prestali radom glavni izvori onečišćenja zraka. Prema tome sadašnja situacija u Hrvatskoj ne traži uspostavu posebnih mjera zaštite, jer se ne javljaju kritične situacije, već preventivnih mjera. Uzrok povremenom povećanom ili vidljivom onečišćenju zraka su: nemar, loše održavanje i neispunjavanje osnovnih mjera za suzbijanje širenja onečišćenja zraka. Mjere za suzbijanje onečišćavanja zraka ne samo da ne zahtjevaju velike troškove, već često znače i uštedu (npr. manja potrošnja goriva za isti učinak, zbog potpunijeg sagorijevanja goriva na ispravno izgrađenom i dobro održavanom ložištu).

Studija utjecaja na okoliš, koja se obvezatno morala izraditi prije nego je izdano dopuštenje za izgradnju novih ili rekonstrukciju postojećih izvora onečišćavanja zraka, sadržavala je uvjete kojih je cilj bio zaštita kakvoće zraka. Ovi su se uvjeti morali ispuniti da bi se moglo započeti radom, ali kasnije se nije više sustavno nadziralo da li se propisane mjere sprovode tijekom uporabe. Inspekcija uglavnom djeluje na temelju pritužbi, umjesto da redovitim nadzorom nad radom mogućih izvora spriječi da dođe do pritužbi. Da bi se ostvario preventivni nadzor, neophodno je da se - s obzirom na posebnost ponašanja onečišćenja u zraku - unutar Inspekcije za zaštitu

okoliša uspostavi posebni odsjek za zrak. Budući da se ne radi o utvrđivanju, već o sprječavanju štetnog djelovanja na čovjeka i okoliš, inspektor može biti samo onda uspješan ako je stručno osposobljen da može ravnopravno raspravljati s osobama odgovornim za izvor onečišćavanja zraka i predlagati suvremene, učinkovite i gospodarski prihvatljive mjere sanacije, te pratiti njihovu djelotvornost u primjeni - u skladu s definicijom "najboljih mogućih mjera" u članku 5. Zakona o čistom zraku.

Literatura

1. Thring, M.W.: Air Pollution, Butterworth Scientific Publications, London 1957, pp. 31-35.
2. Fugaš, M., Gentilizza, M., Valić, F. i Verhovnik, S.: Proučavanje onečišćenja atmosfere na području grada Zagreba: I. Analiza sedimenta, Arh. hig. rada toksikol. 16 (1965) 215-226.
3. Fugaš, M., Gentilizza, M., Valić, F. i Verhovnik, S.: Proučavanje onečišćenja atmosfere na području grada Zagreba. II. Određivanje koncentracije sumpornog dioksida i dima, Arh. hig. rada toksikol. 16 (1965) 227-249.
4. Soukup, V.: Kretanje količina taložnih tvari u atmosferi grada Zagreba u 12-godišnjem razdoblju (1968-1979). Zašt. atm. 10 (1982) 71-76.
5. Wilder, B., Fugaš, M. i Valić, F.: Estimation of Maximum and Man Daily Concentrations of Sulphur Dioxide based on Two Samples of Short Duration. Sci. Total Environ. 1 (1972) 165-171.
6. Matković, N.: Proučavanje zakonitosti u pojavljivanju kratkotrajnih povišenih koncentracija sumpor dioksida na jednom priobalnom industrijskom području. Magistarski rad, Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 1986.
7. WHO: Human exposure to carbon monoxide and suspended particulate matter in Zagreb (Principal investigator: Fugaš M.) WHO Int. Doc. No EFP/82.33, pp. 78, WHO, Geneva 1982.
8. Pauković, R.: Karakteristike i sezonske razlike dnevnog hoda koncentracija dušikovih oksida u zraku. Zašt. atm. (1984) 59-62.
9. Air quality in selected urban areas - 1973-1974, WHO Offset Publication No. 30, 1976, 1975-1976, No 41, 1978 etc.
10. Mücke, H.G., Manns, H., Turowsky, E. and Nitz, G.: Intercomparison workshop on air quality monitoring. Measuring of SO_2, NO and NO_2. Air Hygiene Report 7, WHO Collaborative Centre for Air Quality Management and Air Pollution Control at the Institute for Water, Soil and Air Hygiene. Federal Environmental Agency, Berlin 1995.
11. Izvješća o praćenju onečišćenaj atmosfere na području Republike Hrvatske Ministarstva zdravstva Republike Hrvatske. IMI, Zagreb 1968-1995.
12. EMEP/CCC, Data reports, Lillestrom, Norvegian Institute for Air Research, 1980-1995.
13. EUROTRAC, Ann. Rep. 1993, Part 9 (TOR) EUROTRAC ISS Garmisch-Partenkirchen, 1994.
14. Ujedinjeni narodi - Program razvoja/Vlada SFRJ: Projekt o zaštiti čovjekove okoline u jadranskoj regiji Jugoslavije: Istraživanje kvalitete zraka i zaštite zraka od zagađivanja, Uprava projekta, Rijeka 1978.

15. Vahter, M., Slorach, S. eds. Exposure monitoring of lead and cadmium: an international pilot study within the WHO/UNEP Human Exposure Assessment Location (HEAL) Programme. Nairobi: United Nations Environment Programme, 1990.
16. Matsushita, H. i Tanabe, K.: Exposure Monitoring of Nitrogen Dioxide, an International pilot study within the WHO/UNEP Human Exposure Assessment Locations (HEAL) Programme, WHO/UNEP, Nairobi 1991.
17. Fugaš, M. (principal investigator) Biological significance of some metals as air pollutants (1970-1974). Final report EPA-600/1-77-041. Research Triangle Park: Environmental Protection Agency, 1977.
18. Šarić, M.: Biological effects of manganese, EPA-600/1-78-001. Research Triangle Park: U.S. Environmental Protection Agency, 1978.
19. Fugaš, M., Šega, K.: Indoor air pollution as a relevant factor in human exposure. Final report EPA-JFP 573. Zagreb: Institute for Medical Research and Occupational Health, 1989.
20. Šega, K.: Exposure to particles and particle associated pollutants. Final report. EPA-YU JFP 869. Zagreb: Institute for Medical Research and Occupational Health, 1992.
21. Pauković, R.: Određivanje dušik dioksida u zraku primjenom pasivnih sakupljača. Arh. hig. rada toksikol. 38 (1987) 17-23.
22. Hršak, J. (principal investigator): Passive Samplers in a Human Exposure Study. Final Report. EPA/RH Joint foundation project 907, IMI, Zagreb 1994.
23. Šarić, M. and collaborators: Environmental Exposure Assessment and Health Effect Studies in the Republic of Croatia (1980-1995). Prilozi za stategiju hrvatskog razvoja. Svezak 9. Posebna izdanja Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti Zagreb, Hrvatska, 1996.
24. Savjetovanje o rješavanju problema onečišćenja atmosfere grada Zagreba proizvodima sagorijevanja goriva. Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb 1970.
25. Drugo Savjetovanje o rješavanju problema onečišćenja atmosfere grada Zagreba proizvodima sagorijevanja goriva. Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb 1976.
26. IUAPPA Handbook, 1993., str. 91.
27. Zaštita atmosfere 19 (1991).
28. International Symposium on Environmental Lead Research, Dubrovnik 1975. Sponsored by the International Lead and Zinc Research Organization, convened by Institute for Medical Research and Occupational Health, Zagreb.
29. International Symposium on Sulphur in the Atmosphere, Dubrovnik 1977, Proceedings published as Volume 12, Number 1/3 of the journal "Atmospheric Environment", Pergamon Press 1978.
30. COST project 61a "Research into the physico-chemical behaviour of SO_2 in the atmosphere" (1974-1977). Final report. Bruxelles: European Cooperation and Coordination on the Field Scientific and Technical Research Commission of the European Communities, 1977.
31. Indoor Air Quality: Radon and Formaldehyde, Report on a WHO Meeting in Dubrovnik 1985, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen 1986.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Nećak, J.[1] **i Jelavić, V.**[2]

Stanje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj i mogući pravci djelovanja

Sažetak: *Kakvoća se zraka u naseljima posljednjih deset godina poboljšavala, zahvaljujući plinifikaciji, uvođenju daljinskog grijanja iz toplana, supstituciji ugljena drugim vrstama goriva te postupnom restrukturiranju hrvatskog gospodarstva prema tehnologijama manje štetnima za okoliš. U većini naselja postignuta je prva ili druga kategorija kakvoće zraka. Koncentracije onečišćujućih tvari na razini mogućeg akutnog štetnog djelovanja na zdravlje ljudi posljednjih pet godina nisu zabilježene. Emisija onečišćujućih tvari, promatrano po stanovniku i površini, relativno je manja nego u nizu europskih zemalja, međutim, stanje se ne može okarakterizirati zadovoljavajućim.*

Podaci o kakvoći zraka, emisijama onečišćujućih tvari u zrak i stanju gospodarstva osnova su za sustavni pristup zaštiti i poboljšanju kakvoće zraka, a koji se planira ostvariti donošenjem potrebnih propisa i njihovom djelotvornom primjenom te strategijom zaštite zraka.

State of Air Quality in the Republic of Croatia and Possible Activities

Summary: *Air quality in settlements has been improving in the last ten years, the reasons of which could be found in the introduction of gas-system, introduction of heating facilities operated from heating plants, substitution of coal with other fuel types, and gradual reconstruction of Croatian economy towards environmentally cleaner technologies. Majority of settlements have achieved the first or the second category air quality; no pollutant concentrations at levels causing possible acute harmful impacts on human health were detected in the last five years; and pollutant emissions, per capita and per acreage, are relatively smaller then in a number of European countries. However, the situation is not yet satisfactory.*

Data on air quality, pollutant emissions into the air and economic situation form the basis of a systematic approach to air quality protection and improvement, which is to be realised by passing necessary regulations and an air quality protection strategy, and by their effective application.

1 Jasenka Nećak, Državna uprava za zaštitu okoliša, Zagreb
2 Vladimir Jelavić, EKONERG HOLDING, Zagreb

Uvod

Zrak se onečišćuje ispuštanjem štetnih tvari iz prirodnih i čovjekom stvorenih izvora. Od čovjekom stvorenih izvora najveći emiteri su ložišta, promet, industrija i neke poljoprivredne aktivnosti. Broj onečićujućih tvari svakim danom je sve veći pa se i problemi onečišćenja pomiču s tzv. tradicionalnih onečišćujućih tvari (sumpor dioksid, dim i čestice) prema tvarima visoke otrovnosti (teški metali, aromatski ugljikovodici, klorirani ugljikovodici i drugi).

Kada se govori o zaštiti zraka obično se razdvajaju tri razine utjecaja: lokalna, regionalna i globalna. Lokalna onečišćenja vezana su uglavnom za štetni utjecaj na zdravlje i vegetaciju, smanjenje vidljivosti i utjecaj na materijalna i kulturna dobra, a posljedica su visokih koncentracija onečišćujućih tvari u prizemnom sloju atmosfere. Problemi regionalnog onečišćenja vezani su za pojave kiselih kiša, zakiseljavanja površinskih i podzemnih voda, eutrofikaciju, onečišćenja teškim metalima i postojanim organskim spojevima te pojavu ozona i ostalih fotoksidativnih plinova. Globalni problemi odnose se na oštećenje ozonskog omotača i pojavu efekta staklenika.

U Hrvatskoj se zaštita zraka provodila isključivo u sprezi sa zaštitom zdravlja stanovništva dok se o ostalim učincima onečišćenja gotovo i nije vodilo računa. U odnosu na ostale sastavnice okoliša, područje zaštite zraka bilo je najmanje zakonski regulirano. Gradovi s većim onečišćenjem donosili su vlastite propise i mjere. Najčešće se ograničavala emisija čestica i dima iz ložišta, a u ponekim gradovima donešene su i odluke o zabrani korištenja ugljena. Nakon 1984. godine kada se uvodi obveza izrade studije utjecaja na okoliš, javljaju se prvi ozbiljniji zahtjevi u pogledu zaštite zraka. U to vrijeme počinju se raspoznavati problemi regionalnog onečišćenja, vezano za "kisele kiše" u Gorskom kotaru i prekogranični prijenos onečišćujućih tvari na velike daljine.

Sustavan pristup zaštiti zraka započet je donošenjem Zakona o zaštiti zraka [1], a nastavlja se donošenjem podzakonskih propisa. Pred Hrvatskom su godine oporavka s projekcijom gospodarskog rasta koji treba biti usklađen sa zahtjevima zaštite okoliša. U izradi je Izvješće o stanju okoliša slijedom kojeg će se pristupiti izradi Strategije zaštite okoliša.

1. Emisija onečišćujućih tvari u zrak

Određivanje emisije onečišćujućih tvari u zrak predstavlja prvi korak u sustavnom rješavanju problema zaštite zraka. Nužnost izrade bilance emisije proizišla je iz potvrđene Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka (LRTAP)[2] te Zakona o zaštiti zraka. U skladu s europskim programom za izradu bilance emisija za Republiku Hrvatsku izrađena je bilanca emisije osam onečišćujućih tvari: SO_2, NO_x, NMVOC, CH_4, CO, CO_2, NH_3 i N_2O. Emisija je određena za razdoblje od 1990. do 1995. godine s tim što je za 1990. i 1995. godinu određena i emisija teških metala Hg, Cd i Pb te procjena emisije za određene postojane organske spojeve za 1990. godinu [3,4].

1.1. Emisija onečišćujućih tvari za razdoblje 1991.-1995. godine

Kao posljedica rata u Hrvatskoj, ali i istovremeno započete transformacije gospodarstva dolazi do pada svih gospodarskih aktivnosti i društvenog standarda, čime i do značajnog pada emisije onečišćujućih tvari (slika 1-1.). Najdrastičniji pad bilježi se u emisiji sumpor-dioksida jer je osim smanjenja energetske potrošnje, najveći izvor emisije TE Plomin smanjila emisiju (sa 44000 t u 1990. godini, na 9450 t u 1995. godini), a koristi se i tekuće gorivo sa sve manjim sadržajem sumpora. Smanjenje emisije u rasponu je od 18 posto (N_2O) do 65 posto (SO_2).

Onečišćujuća tvar	SO_2	NOx	NMVOC	CH4	CO	CO_2	N_2O	NH_3
Smanjenje emisije u 1995. u odnosu na 1990. (%)	65	34	32	21	26	35	18	27

Prikaz emisije onečišćujućih tvari za razdoblje 1990-1995. godinu dana je na slici 1. Ukupna emisija onečišćujućih tvari po sektorima za 1995. godinu dana je u tablici 1. U nastavku komentira se emisija po pojedinim onečišćujućim tvarima.

Emisija sumpor dioksida (SO_2). U 1995. godini došlo je do značajnog smanjenja emisije SO_2 u odnosu na protekle godine, u odnosu na 1994. godinu za 30 posto. To je najvećim dijelom posljedica smanjenja sadržaja sumpora u tekućim naftnim gorivima.

U 1995. godini najveći izvori emisije SO_2 su termoenergetski objekti, rafinerije nafte i petrokemijska industrija. Među velikim izvorima emisije više nema koksare Bakar, koja je prestala s radom te željezare Sisak, koja više ne koristi visoke peći.

Emisija dušikovih oksida (NO_x). U emisiji NO_x u 1995. godini najveći udio ima cestovni promet (41 posto), vozila izvancestovnog prometa (20,8 posto) termoelektrane 12,8 posto. Ukupno se iz ložišta emitiralo 34,7 posto ukupne emisije dušikovih oksida. Emisija NO_x u 1995. godini nešto je niža nego u 1994. godini - za 7 posto. Emisija iz prometa zadržana je na gotovo istoj razini. Najveći pojedinačni izvori emisije NO_x jednaki su kao i za SO_2.

Emisija nemetanskih hlapivih organskih tvari (NMVOC). Hlapive organske tvari značajne su s gledišta stvaranja fotooksidativnih plinova i indirektnog utjecaja na zakiseljavanje, te problema globalog zatopljenja. Neke od NMVOC tvari, npr. benzeni i ksileni, vrlo su otrovni i/ili karcinogeni.

Najviše NMVOC tvari emitira se iz prirodnih izvora, bjelogoričnih i crnogoričnih šuma. U Hrvatskoj su emisije iz prirode iznosile 49,2 posto, sektora korištenja otapala (15,1 posto), cestovnog prometa (20,3 posto) i iz neenergetskih industrijskih procesa (5,9 posto). Emisija iz ložišta relativno je mala, a najviše potječe od izgaranja ogrjevnog drveta i ugljena.

Najveći industrijski izvori emisije NMVOC su rafinerije nafte, organokemijska industrija te proizvodnja i prerada metala. Dio emisije posljedica je ishlapljivanja goriva prilikom pretovara i na benzinskim crpkama.

Emisija metana (CH_4). Metan, ugljikov dioksid, ugljikov monoksid i didušik oksid spadaju u skupinu spojeva koi utječu na promjenu klime, odnsono spadaju u skupinu "stakleničkih plinova".Najveći izvori emisije CH_4 su: priroda, poljoprivreda i obrada i odlaganje otpada. Emisija metana iz prirodnih izvora (poplavljena zemljišta, močvare i tresetišta) približno je konstantna i iznosi oko 60 posto ukupne emisije. Dolazi do stalnog smanjenja emisije iz poljoprivrede, zbog smanjenja stočnog fonda, tako da je udio emisije iz poljoprivrede pao sa 30 posto u 1991. na 26,1 posto u 1995. godini.

Emisija ugljikovog monoksida (CO). Emisija CO posljedica je nepotpunog izgaranja goriva, u motorima vozila ili u ložištima. Najveći dio emisije CO potječe iz cestovnog prometa, 68,9 posto u 1995. godini. Vozila najviše emitiraju pri "hladnom startu", tako da je u ukupnoj emisiji značajan faktor dužina puta u gradskom ciklusu vožnje. U ukupnoj emisiji Hrvatske "hladni start" motora donosi oko 37 posto emisije, a 63 posto emisije je iz toplih motora. Emisija CO iz vozila, u odnosu na ostale onečišćujuće tvari, najviše ovisi o stanju i podešenosti rada motora.

Najviše emisije CO iz ložišta je iz kućnih kotlovnica i peći u domaćinstvima, i to iz ložišta na kruta goriva. U velikim ložištima provodi se automatska regulacija dovoda zraka i kontrola izgaranja, tako da su emisije vrlo male. Primjerice, iz termoelektrana

u Hrvatskoj emitira se 0,1 posto emisije CO, dok se iz sektora opće potrošnje (domaćinstva, ustanove i mala privreda) u 1995. godini emitiralo 24 posto CO.

Emisija ugljikovog dioksida (CO_2). Osnovni izvor emisije CO_2 je izgaranje goriva. Iz ložišta se u 1995. emitiralo 68,4 posto (od toga se iz termoelektrana emitiralo 17,3%), a iz cestovnog prometa 15,4 posto.

Iz ostalih neenergetskih izvora emitiralo se 8,3 posto ukupne emisije, najviše iz cementara te iz Centralne plinske stanice Molve. Emisija s odlagališta otpada zbog prirodnog raspadanja otpada iznosila je 1,3 posto ukupne emisije.

U 1995. godini emisija je u odnosu na 1994. smanjena za 4 posto. Navedeno je najvećim dijelom posljedica smanjene energetske potrošnje u industriji.

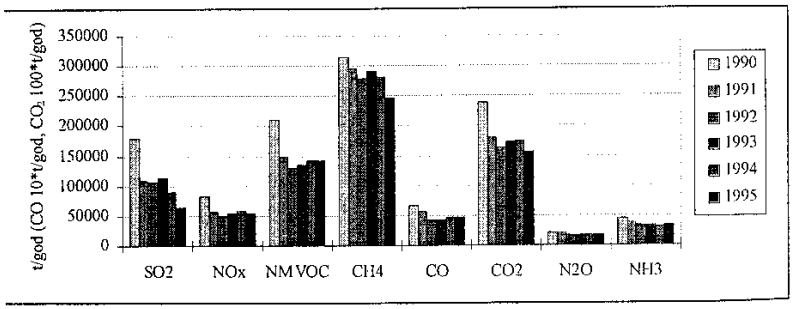
Emisija didušikovog oksida (N_2O). Didušikov oksid najviše se emitira iz poljoprivrede i prirode, te pri proizvodnji nitratne kiseline. Glavni izvori emisije iz poljoprivrede (63 posto) su obradive površine i površine sa stalnim usjevima, dok emisija iz vegetacije, tj. šuma lisnjača, četinjača i pašnjaka, iznosi 14 posto. U 1992. godini došlo je do blagog pada emisije N_2O zbog smanjenja površina pod usjevima, a u razdoblju nakon toga emisija se zadržava na istoj razini.

Emisija amonijaka (NH_3). Glavni izvori emisije amonijaka su: poljoprivreda, priroda i postrojenja za proizvodnju amonijaka, nitratne kiseline i umjetnih gnojiva.

Najviše emisija potječu iz poljoprivrede, više od 70 posto. Amonijak se emitira iz stočnog ekskrementa i prilikom primjene umjetnih gnojiva. Do emisije amonijaka dolazi iz prirodnog tla i vegetacije (23 posto), zbog pretvorbe organskih tvari mikroorganizmima i zbog fiksiranog atmosferskog dušika. Od industrijskih izvora, koji daju oko 6 posto emisije, najveći izvor emisije je Petrokemija Kutina. U razdoblju 1992-1994.emisija amonijaka se blago smanjuje zbog smanjenja stočnog fonda.

Emisija teških metala. Od teških metala najviše pažnje posvećuje se emisiji kadmija (Cd), olova (Pb), i žive (Hg) zbog njihovog prekograničnog prijenosa na velike daljine. Emisija teških metala u 1995. godini iznosila je: olova 285,5 t, kadmija 2,3 t i žive 0,5 t. Od promatrana tri metala, u Hrvatskoj je zabilježena najveća emisija olova, koja potječe iz prometa (90,6 posto). Emisija olova se za promatrano razdoblje smanjuje sve većom uporabom bezolovnoga motornog benzina. U 1995. godini udio potrošnje bezolovnoga motornog benzina iznosio je 26 posto, dok je 1990. godine bio samo 4 posto.

Promatrajući navedene teške metale (osim žive), najveće emisije nastaju izgaranjem goriva u industriji i u prometu. Emisija teških metala koja poječe direktno iz proizvodnih procesa u Republici Hrvatskoj je manja nego u većini drugih zemalja.



Slika 1. Emisija onečišćujućih tvari u Hrvatskoj za razdoblje 1990.-1995. godina

Tablica 1. Ukupna emisija onečišćujućih tvari po sektorima u Hrvatskoj za 1995. godinu

SEKTOR	SO_2		NO_x		NMVOC		CH_4	
	t/god	%	t/god	%	t/god	%	t/god	%
1 Termoeletrane, termoelektrane-toplane i toplane	25090	39,7	7056	12,8	88	0,1	91	0,0
2 Korištenje goriva u domaćinstvu, ustanovama i maloj privr.	3244	5,1	3086	5,6	6931	4,9	4774	1,9
3 Kotlovnice i procesi s izgaranjem goriva u industriji	26909	42,6	9034	16,3	395	0,3	327	0,1
4 Proizvodni procesi (bez izgaranja goriva)	375	0,6	1942	3,5	8376	5,9	593	0,2
5 Pridobivanje i distribucija fosilnih goriva	0	0,0	0	0,0	5105	3,6	2882	1,2
6 Korištenje otapala	0	0,0	0	0,0	21357	15,1	0	0,0
7 Cestovni transport	4620	7,3	22646	41,0	28867	20,3	666	0,3
8 Ostali mobilni izvori i strojevi	2804	4,4	11475	20,8	923	0,7	36	0,0
9 Obrada otpada i odlaganje	132	0,2	44	0,1	0	0,0	29089	11,8
10 Poljoprivreda	0	0,0	0	0,0	0	0,0	64531	26,1
11 Priroda	0	0,0	11	0,0	69859	49,2	143912	58,3
UKUPNO	63174	100,0	55294	100,0	141901	100,0	246901	100,0

SEKTOR	CO		CO_2		N2O		NH_3	
	t/god	%	kt/god	%	t/god	%	t/god	%
1 Termoelektrane, termo-elektrane- toplane i toplane	580	0,1	2691	17,3	243	1,4	30	0,1
2 Korištenje goriva u domaćinstvu, ustanovama i maloj privr.	115026	24,0	3155	20,3	299	1,7	2	0,0
3 Kotlovnice i procesi s izgaranjem goriva u industriji	1197	0,2	4791	30,8	495	2,9	43	0,1
4 Proizvodni procesi (bez izgaranja goriva)	9148	1,9	652	4,2	2394	13,9	1726	5,4
5 Pridobivanje i distribucija fosilnih goriva	6	0,0	633	4,1	0	0,0	0	0,0
6 Korištenje otapala	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0
7 Cestovni transport	330045	68,9	2397	15,4	84	0,5	18	0,1
8 Ostali mobilni izvori i strojevi	22786	4,8	1036	6,7	579	3,4	3	0,0
9 Obrada otpada i odlaganje	3	0,0	205	1,3	0	0,0	0	0,0
10 Poljoprivreda	0	0,0	0	0,0	10887	63,0	22820	71,3
11 Priroda	103	0,0	13	0,1	2287	13,2	7360	23,0
UKUPNO	478894	100,0	15573	100,0	17268	100,0	32002	100,0

1.2. Veći izvori emisije onečišćujućih tvari u zrak

Uzme li se kao kriterij domet utjecaja (lokalni, regionalni i globalni) te štetnost tvari koje se emitiraju iz pojedinih izvora tada se u Hrvatskoj može izdvojiti ukupno 24 veća izvora emisije a to su: rafinerije nafte, cementna industrija i termoenergetski objekti. Treba istaknuti da je u posljednje dvije godine došlo do obustave emisije onečišćujućih tvari u zrak iz četiri velika izvora: Koksare Bakar, TEF - Šibenik, TLM - Šibenik i Željezare Sisak.

Izvora onečišćujućih tvari, koji imaju utjecaj na kakvoću zraka na lokalnoj razini i čiji je regionalni utjecaj malen ili zanemariv, ima nekoliko stotina, od čega je oko polovica industrijskih izvora, a ostalo su kotlovnice. Na lokalnoj razini najčešći su problemi emisije čestica i dima iz ložišta te emisije neugodnih mirisa.

1.3. Usporedba emisije u Hrvatskoj s emisijama Europskih zemalja

Udio Republike Hrvatske u ukupnoj emisiji onečišćujućih tvari u zrak europskih zemalja (32 zemlje) prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Udio Hrvatske u emisiji Europe u 1990. godini

	Hrvatska	Europa	Udio Hrvatske
	1000 t/g		%
SO_2	180	28051	0,64
NO_x	83,4	18006	0,46
NMVOC	209,9	21770	0,96
CH_4	313,4	45415	0,69
CO	651,4	69712	0,93
CO_2	23807,2	4764759	0,50
N_2O	21,1	1880	1,12
NH_3	44,1	5701	0,77

Usporedba emisije u Hrvatskoj s ostalim zemljama Europe, za 1990. godinu ukazuje na sljedeće:

- emisija u Hrvatskoj po stanovniku za onečišćujuće tvari SO_2, NO_x i NMVOC znatno je manja od prosječne emisije u Europi,
- emisija u Hrvatskoj po jedinici površine među najmanjima je u Europi za sve onečišćujuće tvari,
- zemlje s najvećom emisijom u Europi imaju i do pet puta veću emisiju po stanovniku, a do 10 puta veću emisiju po jedinici površine,
- udio Hrvatske u emisiji tvari (tablica 2.). Europskih zemalja (članice Europske ekonomske zajednice) iznosi od 0,5 do 1,1 posto, s tim što je za SO_2 0,6 posto, NO_x 0,5 posto i CO_2 0,5 posto, i
- struktura izvora emisije u Hrvatskoj uglavnom je vrlo slična ostalim zemljama u Europi, izuzimajući CO_2 gdje je u Hrvatskoj relativno manje učešće emisije iz termoelektrana (18 posto).

Relativno mala emisija po stanovniku i površini više je posljedica male gustoće naseljenosti, niske razine energetske potrošnje i industrijske proizvodnje, a manje posljedica povoljne strukture goriva, racionalnog korištenja energije i relativno čistih tehnologija. Relativno velika emisija po bruto nacionalnom dohotku pokazuje da je gospodarski potencijal za smanjenje emisije malen.

2. Kakvoća zraka

2.1. Kakvoća zraka u naseljima

Kakvoća zraka u naseljima započela se kontinuirano mjeriti u Zagrebu, 1964. godine, mjerenjem općih onečišćenja (SO_2, dima i taložne tvari). Danas se kakvoća zraka prati

u 16 gradova, čime je pokriveno 30 posto populacije Hrvatske. Na najviše postaja mjeri se taložna tvar (84), zatim dim (56) i SO_2 (52). Monitoring kakvoće zraka nije pratio potrebe, niti po broju postaja niti po opsegu mjerenja. Nedostaju ili su nedovoljna mjerenja opće prihvaćenih pokazatelja onečišćenja kao što su NO_2, inhalabilne čestice (PM10), O_3 i CO.

S motrišta sumpor-dioksida i dima, kakvoća se zraka u naseljima u posljednih deset godina poboljšala, uglavnom zahvaljujući plinifikaciji i priključivanju na centralizirani toplinski sustav, te značajne supstitucije ugljena drugim vrstama goriva.

Izmjerene koncentracije onečišćujućih tvari u gradovima Hrvatske, za razdoblje od 1990. do 1994. godine, pokazuju znatno smanjenje koncentracija SO_2 u posljednje četiri godine u Zagrebu i Rijeci, gdje se inače bilježe najveće vrijednosti onečišćenja[5]. Relativno manje smanjenje koncentracija bilježi se za dim i lebdeće čestice. U Puli, Splitu i Šibeniku, gdje su bile najveće vrijednosti taloženja, ostvareno je posljednih godina značajno smanjenje onečišćenja.

Razloge poboljšanja kakvoće zraka za promatrano razdoblje treba tražiti u smanjenju industrijske aktivnosti i energetske potrošnje, što je posljedica rata i restrukturiranja gospodarstva. Tako su u Šibeniku, zbog obustavljanja proizvodnje u tvornici ferolegura, gašenja otvorenih peći tvornice lakih metala i privremenog zatvaranja luke za pretovar fosfata, koncentracije čestica i nekih specifičnih opterećenja drastično smanjenje. Primjerice, koncentracije mangana u zraku za 3 puta, a koncentracije fluora za više od 10 puta.

Zakonom o zaštiti zraka definirane su tri kategorije zraka: čisti zrak (kategorija I), umjereno onečišćen (kategorija II) i jako onečišćen (kategorija III). Napominje se da se zrak smatra onečišćenim ako samo jedan od parametara ne zadovoljava postavljene granice, pri čemu se promatraju kratkotrajne i dugotrajne koncentracije. U tablici 3. daje se prikaz kategorizacije kakvoće zraka u naseljima, a na osnovi mjerenja iz 1995. godine[6].

Najlošija kakvoća zraka je u Zagrebu, Rijeci, Splitu i Kutini (III kategorija). U Zagrebu su 4 mjerne postaje registrirale veliki sadržaj olova u taložnoj tvari, veći od granične vrijednosti, dok se u Rijeci pojavljuje problem s H_2S, u Splitu s taložnim tvarima, a u Kutini s NH_3 i H_2S. U Osijeku, Karlovacu, Šibeniku i Labinu taloženje je veće od preporučene vrijednosti (II kategorija). U Puli, osim povišene koncentracije taložnih tvari, jedna mjerna postaja je zabilježila i koncentraciju NO_2 veću od preporučene vrijednosti te je kakvoća zraka II kategorije. U ostalim gradovima s mjernim postajama zrak je prve kategorije. Prema navedenom u tablici 3. glavni problem onečišćenja zraka u naseljima je onečišćenje česticama te sumporovim dioksidom.

U ljetnim mjesecima koncentracije sumporovog dioksida višestruko su manje nego zimi. Mjesečne vrijednosti taloženja ne pokazuju sezonske promjene tijekom godine. Primjerice u Zagrebu su, u mjesecu srpnju, na više lokacija izmjerena najveća taloženja. To potvrđuje da je taloženje čestica više posljedica raznošenja prašine vjetrom, a manje posljedica loženja. Praćenje sezonskog hoda koncentracija čestica u zraku, na drugoj strani, pokazuje jaku sezonsku promjenu, sa znatno višim vrijednostima u toku sezone loženja.

U Hrvatskoj postoji vrlo malo podataka o onečišćenju zraka otrovnim organskim i anorganskim tvarima. Ovaj vid onečišćenja, s obzirom na vrstu i stanje tehnologije koja se koristi u industriji Hrvatske, nije nezanemariv u okolini nekoliko velikih industrijskih postrojenja: rafinerije nafte u Sisku, Rijeci i Zagrebu, tvornice umjetnih gnojiva u Kutini, tvornice organokemijskih proizvoda u Omišlju i Splitu, te centralne

plinske stanice u Molvama. Za sada se na nekim lokacijama određuje sadržaj teških metala u talogu, a u Zagrebu i Rijeci mjeri se sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU).

Treba istaknuti da su zatvaranjem Koksare u Bakru, visokih peći u Sisku, Tvornice ferolegura u Šibeniku i otvorenih peći Tvornice lakih metala u Šibeniku, smanjena ili potpuno eliminirana visoka onečišćenja na znatnom dijelu promatranog područja. Također su, nakon izgradnje 340 m visokog dimnjaka u TE Plomin (stari je imao 130 m), koncentracije SO_2 u okolini smanjene za 5 do 6 puta[7].

U mnogim naseljima javlja se problem lokalnih onečišćenja neugodnim mirisima, najćešće zbog povišenih koncentracija amonijaka, sumporovodika i merkaptana. Česti su slučajevi širenja neugodnih mirisa iz poljoprivrednih farmi i nekontroliranih odlagališta otpada, ali i iz nekih industrijskih postrojenja kao što je slučaj u Kutini, Rijeci, okolici Plive u Zagrebu, te svima poznati slučaj vrlo neugodnog mirisa u okolici kafilerije u Sesvetama. Nekontrolirano spaljivanje smeća, organskih tvari i otpadnog ulja čest su uzrok vrlo visokog lokanog onečišćenja zraka neugodnim mirisima, ponekad vrlo otrovnim tvarima kao što su spojevi poliklorirani aromatski ugljikovodici (PAU), dioksini i furani.

Tablica 3. Kategorizacija kakvoće zraka u naseljima Hrvatske, 1995. g.

Grad	I kategorija C<PV	II kategorija PV<C<GV	III kategorija C>GV	Kritični pokazatelji
Zagreb	********	*		SO_2
	*********			Dim
	**********	*		taložna tvar
	****	**********	****	Pb u tal. tvari
	**********	*		Cd u tal. tvari
	*	**		lebdeće čestice (LČ)
	**			Pb u LČ
	**			Cd u LČ
	**			NO_2
	**			NH_3
Osijek	*			SO_2
	*			Dim
	*******	***		taložna tvar
Karlovac	***			SO_2
	*	**		Dim
Sisak	**			SO_2
	**			Dim
	**			taložna tvar
Rijeka	*********	***		SO_2
	**********	*		Dim
	*	*		lebdeće čestice
	*			Pb u LČ
	*			Cd u LČ
	****	**		taložna tvar
	*	*		NO_2
	****			NH_3
			***	H_2S
Opatija	**			SO_2
	**			Dim

Otok Krk	**			SO_2
	**			Dim
	**			taložna tvar
Otok Cres	*			SO_2
	*			Dim
	*			taložna tvar
Split	**			SO_2
	**			Dim
		*********	****	taložna tvar
	**********			Pb u tal. tvari
	*	**********		Cd u tal. tvari
Pula	******			SO_2
	******			Dim
	******	****		taložna tvar
	**	*		NO_2
	*			NH_3
Labin	****			SO_2
	****			Dim
	***	*		taložna tvar
Pazin	*			SO_2
	*			Dim
	*			taložna tvar
Umag	*			SO_2
	*			Dim
	*			taložna tvar
Rovinj	*			SO_2
	*			Dim
	*			taložna tvar
Kutina	**			SO_2
	******			Dim
	*			lebdeće čestice
	***	**		taložna tvar
	******			NO_2
		*****	*	NH_3
			**	H_2S
Šibenik	*			SO_2
	*			Dim
	**	****		taložna tvar

* postaja za mjerenje

Izvor: IMI

2.2. Kakvoća zraka u nenaseljenim područjima

Mjerenja koncentracije sumporovog dioksida, dima i dušikovog dioksida na postajama Državnog hidrometeorološkog zavoda pokazuju da su onečišćenja navednim onečišćujućim tvarima izvan naselja mala. I pri pojavi najvećih dnevnih koncentracija onečišćenje je manje od vrijednosti koje se smatraju štetnima za vegetaciju.

U atmosferi se dešavaju vrlo složeni procesi kemijsko fizikalnih reakcija u kojima značajnu ulogu igraju oborine. Svakako najznačajniji problem s ovog gledišta su kisele kiše i taloženje sulfata i nitrata.

Program mjerenja kemijskih karakteristika oborina započet je u Državnom hidrometeorološkom zavodu 1978. godine. Za tu svrhu koristi se mreža od 20 postaja. Postaje

pokrivaju različite geografsko klimatske dijelove Hrvatske: sjeverni kontinentalni dio, centralni planinski dio i obalno područje. Dvije lokacije, Puntijarka i Zavižan, uključene su u EMEP program (Program monitoringa u okviru potvrđenog Protokola LRTAP Konvencije o programu suradnje i procjeni dalekosežnog prenošenja tvari koje onečišćuju zrak u Europi)[8].

Najveća taloženja iona vodika sulfata i nitrata zabilježena su u centralnom gorskom dijelu Hrvatske. Taloženje sulfata i nitrata može se usporediti s "kritičnim" opterećenjem. Ovisno o sastavu tla, tipu vegetacije, te topografskim i klimatskim obilježjima, "kritično" opterećenje sulfata (SO_4-S) uglavnom je u rasponu od 0,3 do 4,0 g/(m^2god). Za Republiku Hrvatsku nije napravljeno kartiranje "kritičnog" opterećenja. Najnoviji rezultati provedenih istraživanja za Gorski kotar pokazuju da je kritično opterećenje u rasponu od 2,3 do 5,8 g/(m2god)[9]. Izmjerena taloženja su u rasponu od 1,5 (Osijek) do čak 6,9 g/(m^2god) (Plitvice).

Što se tiče taloženja nitrata (NO_3-N), vrijednosti taloženja su u rasponu od 1,6 do 3,2 g/(m2god) za razdoblje 1981-1992. godine. Granične vrijednosti za većinu ekosustava su između 0,3-2,5 g/(m^2god). Istraživanja provedena za Gorski kotar dala su vrijednosti 0,8-2,2 g/(m^2god). Problem taloženja nitrata vezan je i za pojavu eutrofikacije, prekomjernog unošenja dušika u površinske vode. nito, taloženje iz atmosfere relativno je malo u odnosu na dušik koji se unosi direktno otpadnim vodama ili iz poljoprivrede. Primjerice, za područje Podunavskog sliva Hrvatske procjenjeno je da je tek oko 11 posto ukupnog taloženja dušika porijeklom iz atmosfere [10].

Analiza trenda pokazuje smanjenje taloženja na većini postaja, u razdoblju 1981-1992. Smanjenje je međutim statistički značajno samo na tri lokacije: Puntijarki (nitrati), Zavižanu (sulfati) i Puli (nitrati)[11]. Navedene su lokacije koje su s obzirom na položaj (Pula) ili nadmorsku visinu (Zavižan i Puntijarka) pod znatnim utjecajem prekograničnog prijenosa onečišćenja. Napominje se ovdje da je u posljednjih deset godina došlo do znatnog smanjenja emisije sumporovih spojeva u Europi, nažalost manje u zemljama iz kojih dolazi najviše onečišćenja u Hrvatsku.

2.3. Ozon u prizemnom sloju atmosfere

U Hrvatskoj se za potrebe zaštite zdravlja i vegetacije ne mjeri ozon niti na jednoj postaji. Za potrebe znanstvenih istraživanja procesa u atmosferi, a u sklopu EUROTRAC projekta[12], Institut Ruđer Bošković (IRB) provodi mjerenja ozona u prizemnom sloju atmosfere. Mjerenja u Zagrebu (lokacija IRB) i na Puntijarki (Medvednica) pokazuju da kratkotrajno dolazi do prekoračenja vrijednosti koje se smatraju štetnima po zdravlje i vegetaciju. Povremena mjerenja u gradovima obalnog područja (Split, Rovinj, Makarska, Malinska), gdje je insolacija vrlo intenzivna, pokazuju da koncentracije dostižu vrijednosti štetne po zdravlje po nekoliko sati dnevno, u toku ljetnih mjeseci.

3. Mogući pravci djelovanja

Prioritet djelovanja u provođenju zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Hrvatskoj u cilju očuvanja zdravlja ljudi, biljnog i životinjskog svijeta, kulturne i materijalne vrijednosti je smanjenje lokalnih onečišćenja zraka. Prvo treba rješavati problem onečišćenja česticama i sumpor dioksidom. Potom na listi prioriteta dolazi smanjenje onečišćenja iz prometa i specifičnih industrijskih postrojenja. Današnja kakvoća zraka u naseljima uglavnom je prve i druge kategorije. Za sljedećih deset do petnaest godina trebalo bi postići prvu kategoriju kakvoće zraka u svim naseljima.

Sljedeći prioritetan problem Hrvatske je zaštita šumskog ekosustava od "kiselih plinova" SO_2, NO_x i NH_3. Ovaj problem treba rješavati na međunarodnoj razini u sklopu "Konvencije o dalekometnom onečišćenju zraka preko državnih granica" budući Hrvatska više "uvozi" nego "izvozi" onečišćenja. U rješavanju ovog problema moguće je da će za pojedine županije biti potrebno propisati kvote emisije ili strože granične vrijednosti emisije od propisanih na razini države.. Problem regionalnog značenja je i onečišćenje zraka prizemnim ozonom, naročito u obalnom području Hrvatske. Kako bi se mogli postavljati zahtjevi na međunarodnoj razini potrebno je što prije osigurati podatke o stanju i osjetljivosti ekosustava Hrvatske, posebno Gorskog kotara kao njegovog najugroženijeg i najosjetljivijeg dijela.

Rješavanje problema globalnog značaja treba biti usklađeno s doprinosom Hrvatske onečišćenju plinovima koji oštećuju ozonski omotač i plinova koji imaju utjecaj na promjenu klime. Ispunjenje obveza Hrvatske prema Montrealskom protokolu koji se odnosi na ozonski omotač ne bi trebalo predstavljati problem jer je Hrvatska uvoznik tvari koje oštećuju ozonski omotač. S gledišta emisije CO_2 nije moguće smanjenje emisije već bi trebalo računati s povećanjem emisije za 50 posto u odnosu na 1990. godinu, što će još uvijek biti za 20 posto manje od današnje prosječne emisije u Europi.

U kreiranju politike zaštite zraka značajno je da je 1990. godine Hrvatska među trećinom zemalja s najmanjom emisijom. Nakon smanjenja emisije u razdoblju od 1991. do 1995. godine pozicija je još poboljšana. Navedeno ukazuje da u Hrvatskoj nisu nužne najstrožije norme emisije, osim ako to nije potrebno zbog zaštite zdravlja stanovništva i vegetacije.

Princip primjene najboljih raspoloživih mjera koje ne iziskuju pretjerane troškove (BATNEEC), prihvaćen na razini zemalja EU, prihvatljiv je i za Hrvatsku. Pri tome, s obzirom da u Hrvatskoj nema mnogo velikih izvora onečišćenja, rješenje se može tražiti sporazumno s pojedinim izvorima, omogućavajući da sami izvori predlože najpovoljnije mjere zaštite po principu djelotvornost-trošak. Najveći izvori emisiji su rafinerije, termoelektrane, organokemijska industrija i cementare.

Zaključak

Sustavan pristup zaštiti zraka započet je relativno kasno, donošenjem Zakona o zaštiti zraka 1995. godine, a nastavit će se donošenjem podzakonskih propisa kojima će se propisati granične vrijednosti emisija iz stacionarnih, mobilnih i difuznih izvora, tehnički standardi i mjere i drugo.

Izgradnja sustava od samog početka ima i određene prednosti jer omogućava cjelovit pristup i uravnoteženje između zahtjeva za različite tehnologije. Osnovne specifičnosti koje treba respektirati su: relativno mala emisija onečišćujućih tvari, veliki upliv prekograničnog onečišćenja na kakvoću zraka u Hrvatskoj, relativno mali broj velikih izvora emisije i značajno onečišćenje zraka samo u nekoliko naselja i industrijskih lokaliteta.

Pored donošenja potrebnih zakonskih propisa i njihove djelotvorne provedbe sustavan pristup zaštiti zraka ostvaruje se i donošenjem strategije a u cilju usklađivanja potrebe razvoja sa zahtjevima zaštite zraka, uzimajući u obzir sve aspekte onečišćenja. Strategijom će se za svaki problem, počevši od lokalne do globalne razine iskazati glavni uzroci te predložiti prioriteti i osnovne mjere za njihovo učinkovito djelovanje. Djelotvornom primjenom propisa i realizacijom strategije zaštite zraka na razini države, te realizacijom programa zaštite i poboljšanja kakvoće zraka na razini županije, ostvarit će se - dugoročno - primarni cilj u zaštiti kakvoće zraka - postizanje prve kategorije kakvoće zraka na cjelokupnom teritoriju Republike Hrvatske.

Literatura

1. Zakon o zaštiti zraka, Narodne novine, br. 48/95.
2. Zakon o ratifikaciji Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka, Narodne novine-Međunarodni ugovori, 1/92., 12/93.
3. EKONERG (1995): Proračun emisija onečišćujućih tvari u atmosferu za Hrvatsku za 1990-1994. godinu
4. EKONERG (1996): Emisija onečišćujućih tvari u atmosferu u Hrvatskoj za 1995. godinu
5. IMI - Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada Zagreb, (1995.): Skupni podaci o kakvoći zraka na području Hrvatske za razdoblje od 1990. do 1994. godine
6. IMI - Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada Zagreb, (1996.): Izvještaj o praćenju onečišćenja atmosfere na području Republike Hrvarske, Izvještaj za 1995. godinu, XXVII radna godina
7. Zavod za javno zdravstvo Županije primorsko-goranske, (1994.): Kvaliteta zraka u okolini TE Plomin, Izvješća za razdoblje od 01.10.1990. do 30.09.1994.
8. EMEP - Cooperative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe, (1995): European Transboundary Acidifying Air Pollution, Report 1/95
9. EKONERG, (1996.): Razvoj modela za kartiranje kritičnog opterećenja s pimjenom na ekosustav Gorskog kotara, Sažetak istraživanja pripremljen za Europski centar za učinke
10. Mesić M., Prpić M., Jelavić V., Kisić I. (1994): Procjena bilance dušika u Dunavskom slivu Hrvatske, Zbornik sa znanstvenog skupa Poljoprivreda i gospodarenje vodama, Bizovačke toplice
11. Vidić. S, (1996): *Depostion of Sulphur and Nitrogen Compunds in Croatia*, Acid Rein '95, Proceedings from the International Conference on Acidic Deposition, Goteberg
12. Klasinc L, Cvitaš T, Kezele N, (1994.): Istraživanje ozona u zraku, Kemija u industriji 43 (12)

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Barbalić, M. i Nećak, J.[1]

Zaštita i poboljšanje kakvoće zraka u pravnom sustavu Republike Hrvatske

Sažetak: *Republika Hrvatska izrađuje konzistentnu i suvremenu politiku zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u funkciji održivog razvitka. Dat je prikaz zakonskih propisa iz područja zaštite zraka koji uređuju prava i obveze društvenih subjekata u zaštiti zraka. Veća pozornost ukazana je Zakonu o zaštiti zraka, propisima za njegovu provedbu i propisima koji se temelje na Zakonu o zaštiti okoliša, a daju doprinos zaštiti i poboljšanju kakvoće zraka.*

Summary: *The Republic of Croatia is currently working on a consistent, modern air quality protection and improvement policy towards sustainable development. We have presented the legal acts from the field of air quality protection that regulate rights and responsibilities of natural and legal persons within that field. Major attention has been paid to the Law on Air Quality Protection, its implementation regulations, and the regulations based on the Law on Environmental Protection dealing with air quality protection and improvement.*

Uvod

Očuvanje prirode i čovjekova okoliša jedna je od najviših vrednota ustavnog poretka Republike Hrvatske. Ustavne odredbe koje utvrđuju prava na zdrav život i zdrav okoliš, okoliš kao dobro od interesa za Republiku koje ima njezinu osobitu zaštitu, obvezu svih subjekata da osobitu skrb posvećuju zaštiti prirode i okolišu osiguravaju poboljšavanje kakvoće življenja za dobrobit sadašnjih i budućih generacija. Republika Hrvatska samostalno odlučuje o svojim prirodnim bogatstvima, u skladu sa njezinom politikom zaštite okoliša, brinući se da aktivnosti što ih poduzima u granicama svoje jurisdikcije ili kontrole ne utječu štetno na okoliš u drugim zemljama, kako to slijedi prema obvezama iz brojnih međunarodnih ugovora iz područja zaštite okoliša čija je stranka.

Na međunarodnoj razini prihvaćena je sintagma da gospodarski rast mora biti ekološki održiv. U takvim okvirima i u skladu sa standarima razvijenih zemalja, Republika Hrvatska izrađuje konzistentnu i modernu politiku okoliša u funkciji održivog razvitka.

U **Deklaraciji o zaštiti okoliša u Republici Hrvatskoj** (1992), koju je donio Sabor Republike Hrvatske, sadržano je čvrsto opredjeljenje na izgradnji pravnog sustava sukladno međunarodnim ugovorima i standardima europske i svjetske zajednice, kojima će se u potpunosti osigurati trajnu, sustavnu i učinkovitu zaštitu okoliša.

1 Mirela Barbalić, Jasenka Nećak, Državna uprava za zaštitu okoliša, Zagreb

Zakonom o ustrojstvu i djelokrugu ministarstava i državnih upravnih organizacija (1994), ustrojena je Državna uprava za zaštitu okoliša kao samostalno tijelo državne uprave u čijoj nadležnosti su poslovi provedbe zakona, donošenje propisa za njihovu provedbu, obavljanje upravnog nadzora te drugi upravni i stručni poslovi iz područja zaštite okoliša. Poslovi Državne uprave za zaštitu okoliša dorađeni su noveliranim **Zakonom o ustrojstvu i djelokrugu ministarstava i državnih uprava** (1996), i odnose se na opću politiku zaštite okoliša u ostvarivanju uvjeta za održivi razvitak; zaštitu zraka, tla, voda, mora, biljnog i životinjskog svijeta u ukupnosti uzajamnog djelovanja; predlaganje, promicanje i praćenje mjera za unapređenje zaštite okoliša; osiguravanje provedbe katastra onečišćavanja; vođenje informacijskog sustava zaštite okoliša; utvrđivanje mjera, uvjeta i suglasnost zaštite okoliša; postupanje s otpadom; pripremu prijedloga standarda zaštite okoliša; inspekcijske poslove zaštite okoliša; poticanje odgoja i obrazovanja te istraživanja u svezi sa zaštitom okoliša; obavljanje i drugih poslova koji su joj stavljeni u nadležnost.

U razdoblju od nepune dvije godine Sabor Republike Hrvatske donio je **Zakon o zaštiti okoliša, Zakon o otpadu i Zakon o zaštiti zraka.**

Zakon o zaštiti okoliša, 1994. godina, na hijerarhijskoj ljestvici pravnih normi, kao izvor prava, slijedi neposredno poslije Ustava i potvrđenih međunarodinih ugovora. Na temelju toga zakona donose se dokumenti zaštite okoliša: strategija, planovi i izvješće o stanju okoliša. Dokumenti zaštite okoliša, koje donosi Sabor Republike Hrvatske, su osnova pravilnog upravljanja okolišem, kojima se postavljaju ciljevi, uvjeti i mjerila zaštite okoliša u cjelini a na osnovi podataka o stanju okoliša u državi. Zakon utvrđuje ciljeve zaštite okoliša, njihovo provođenje, uvodi osnovna načela zaštite okoliša, određuje prava i obveze subjekata koji osiguravaju učinkovitost zaštite okoliša, stručno obavljanje poslova zaštite okoliša, provođenje mjera zaštite okoliša i odgovornost za onečišćavanje okoliša, način rada i obavljanje poslova inspekcije zaštite okoliša.

Zakon o otpadu (1995) uređuje postupanje s otpadom po gospodarskim načelima i načelima zaštite okoliša. Određuje prava i obveze pravnih i fizičkih osoba i jedinica lokalne samouprave i uprave u postupanju s otpadom ovisno o njegovom svojstvu i mjestu nastanka.

Zakon o zaštiti zraka (1995) uređuje sustav mjera, način organiziranja i provođenje zaštite i poboljšanje kakvoće zraka.

Zakon o otpadu i Zakon o zaštiti zraka propisuju da su strategija, planovi i izvješća o postupanju s otpadom i zaštite poboljšanja zraka dio dokumenata zaštite okoliša koji se donose temeljem Zakona o zaštiti okoliša. Gospodarski rast može prouzročiti povećanje degradacije okoliša, zato se mora razdvojiti sustav mjera kontrole i zaštite okoliša.

U cilju efikasnosti zaštite okoliša rečenim zakonima zakonodavac elastično ostavljaja da se određena pitanja iz područja zaštite okoliša reguliraju i drugim pravnim pravilima odnosno provedbenim propisima, što osigurava suvremeni pristupa zaštiti okoliša čije područje je podložno stalnim promjenama. Ove provedbene propise temeljem ovlasiti iz zakona donosi Vlada Republike Hrvatske ili ravnatelj Državne uprave za zaštitu okoliša.

Zaštita zraka u pravnom sustavu Republike Hrvatske

U pravnom sustavu Republike Hrvatske je niz posebnih zakona i drugih propisa koji sadrže mjere zaštite zraka i okoliša, što upućuje na integralnost postojećeg zakonodavstva u želji obuhvaćanja cjelokupnog područja ekozaštite u državi.

Zakon o zaštiti zraka[2] je posebni zakon kojim se propisuje zaštita zraka te je temelj za provedbu politike zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj. U zaštiti i poboljšanju kakvoće zraka primjenjuju se i odredbe Zakona o zaštiti okoliša kojim se uređuju pitanja čije je jedinstveno uređenje neophodno za zaštitu svih dijelova okoliša.

Cilj **Zakona** je očuvanje zdravlja ljudi, biljnog i životinjskog svijeta, kulturne i materijalne vrijednosti kako bi se postigla najbolja moguća kakvoća zraka, sprječavanje promjene klime i uspostavljanje i održavanje cjelovitog sustava upravljanja kakvoćom zraka na teritoriju države. Mjerama zaštite zraka ne smiju se ugroziti drugi mediji, susjedna područja i kakvoća življenja budućih generacija. Budući da je gospodarski rast jedan od osnovnih uzročnika degradacije okoliša, novom se filozofijom održivog razvitka želi pomiriti gospodarska aktivnost čovječanstva s okolišem.

Sustav upravljanja kakvoćom zraka temelji se na praćenju i utvrđivanju kakvoće zraka i emisija.

Kakvoća zraka je stupanj njegove čistoće odnosno onečišćenja te se prati mjerenjem ili opažanjem određenih čimbenika (članak 9.)

U tu svrhu **Zakonom** se propisuje uspostavljanje:

- državne mreže za praćenje kakvoće zraka pozadinskog onečišćenja, regionalnog i daljinskg prijenosa preko državnih granica te mjerenja u okviru međunarodnih obveza države, mjerenja kakvoće zraka u zaštićenim područjima i mjerenja kakvoće zraka u urbanim opterećenim područjima;
- područne mreže za praćenje kakvoće zraka u naseljenim i industrijskim područjima te mjerenja posebne namjene radi provjere utjecaja na okoliš nekog izvora emisije ili u slučaju osnovane sumnje ili pritužbi građana da je došlo do prekomjernog onečišćavanja zraka.

Na temelju podataka mjerenja stupnja onečišćenja zraka, od najmanje jedne godine, prema preporučenim (PV) i graničnim (GV) vrijednostima kakvoće zraka utvrđuje se kategorija zraka:

- kategorija I: manje ili jednako preporučene granične vrijednosti (PV),
- kategorija II: više od preporučenih, a manje ili jednako granične vrijednosti (GV)
- Kategorija III: više od ganičnih vrijednost (GV).

Područje kakvoće zraka na temelju podataka iz državne mreže određuje Vlada Republike Hrvatske, a predstavničko tijelo županije, Grada Zagreba i grada na temelju podataka iz područne mreže.

Na temelju provedene kategorizacije područja jedinice lokalne samouprave donose programe zaštite i poboljšanja kakvoće zraka s ciljem da se: u području prve kategorije, zbog građenja i razvitka područja, ne prekorače PV, u području druge kategorije primjene mjere kako bi se dugoročno postigle PV, a u području treće kategorije provedu sanacijske mjere kako bi se kratkoročno postigle GV, a dugoročno PV. U područjima treće kategorije kakvoće zraka ne može se izdati lokacijska, građevna ili uporabna dozvola za novi izvor, niti za rekonstrukciju već postojećeg ako se novom gradnjom ili rekonstrukcijom ne osigurava smanjenje onečišćenosti zraka, ili da povišenje onečišćenosti zraka u okolici objekta ne bude veće od 1% od GV, pod uvjetom da je u tijeku provođenje sanacijskog programa za postojeće izvore onečišćavanja.

2 Zakon o zaštiti zraka navodi se u daljnjem tekstu "Zakon"

Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (1996), propisane su brojčane vrijednosti PV i GV, razdoblje praćenja i vrijeme usrednjavanja. PV su razine koncentracija onečišćujućih tvari ispod kojih se utjecaj na zdravlje ljudi i vegetaciju ne očekuje ni pri trajnoj izloženosti. GV su razine koncentracija onečišćujućih tvari iznad kojih se ne očekuje štetno djelovanje na zdrave osobe, ali pri dugotrajnoj izloženosti njihovom utjecaju postoji rizik mogućeg utjecaja na osjetljive skupine, biljke pa i materijalna i kulturna dobra. PV i GV su dane za osnovne onečišćujuće tvari u zraku naselja i posebne ončišćujuće tvari koje se očekuju u emisijama pojedinih izvora onečišćavanja zraka. U pogledu plinovitih onečišćujućih tvari propisuju se PV i GV za tvari koje potječu od ispušnih plinova automobilskih motora na razini prometnice. Pri pretakanju tekućih naftnih goriva i spaljivanju fosilnih goriva ne može se u potpunosti izbjeći emisija nekih karcinogenih tvari. Kako te tvari ne bi smjele biti prisutne u zraku, do postizanja toga cilja, Uredbom se propisuju PV i GV za karcinogene tvari. Za onečišćujuće tvari koje nisu navedene u Uredbi treba pozornost usmjeriti na mjere za ograničavanje emisije tj ograničiti njihovo ispuštanje u zrak na samom izvoru.

Stvarno, djelotvorno suzbijanje onečišćavanja zraka može se postići samo djelovanjem na izvore emisija. **Zakon** propisuje i razvrstava izvore onečišćavanja zraka (članak 6.) koji moraju biti izgrađeni i/ili proizvedeni, opremljeni, rabljeni i održavani tako da ne ispuštaju u zrak onečišćujuće tvari iznad graničnih vrijednosti emisija. Pravne i fizičke osobe vlasnici ili korisnici izvora onečišćavanja zraka obvezni su: prijavljivati izvora onečišćavanja kao i svake njegove promjene županijskom uredu i uredu Grada Zagreba; redovito praćenje emisija i dostavljanje podataka županijskom uredu u uredu Grada Zagreba koji vode registar izvora emisije s podacima o prostornom smještaju, kapacitetu, vrsti i količini emisija; dostavljati podatke za katastar onečišćavanja.

Na temelju **Zakona o zaštiti okoliša,** ravnatelj Državne uprave za zaštitu okoliša donio je **Pravilnik o katastru emisija u okoliš** (1996).

Zakon o zaštiti okoliša definira pojam katastra kao skup podataka o izvorima, vrsti, količini i načinu i mjestu unošenja, ispuštanja ili odlaganja štetnih tvari u okoliš. **Zakon o zraku** propisuje da je katastar emisija u zrak sastavni dio katastra onečišćavanja okoliša. Kako još nisi osigurani uvjeti za uspostavljanje cjelovitog propisanog katastra onečišćavanja okoliša uspostavljen je njegov dio - katastar emisija u okoliš. Katastar sadrži podatke o emisijama u zrak, emisijama u vode-more, podatke o otpadu te podatke o onečišćivačima i njihovoj djalatnosti. Pravilnikom su određeni izvori emisija u zrak (članak 3.), za koje se smatra da imaju najveći udio u ukupnim emisijama i za koje je obvezna dostava propisanih podataka (članak 4.). Također, za sada, obvezno je prikupljanje podataka iz kolektivnih izvora samo za naselja s više od 40.000 stanovnika, to ne isključuje mogućnost vođenja katastra u naseljima manjeg broja stanovnika. Podaci se prikupljaju putem obrazaca (koji su tiskani kao sastavni dio Pravilnika) čiji sadržaj osigurava sve potrebne podatke. Podaci o pojedinačnim izvorima dostavljaju se županijskim uredima za zaštitu okoliša, a o kolektivnim izvorima podatke prikuplja gradski ured Grada Zagreba i upravno tijelo grada. Državna uprava za zaštitu okoliša osigurala je jedinstvenu programsku opremu za izradu i vođenje katastra.

Jedan od glavnih instrumenata zaštite i poboljšanja kakvoće zraka je obveza da izvori onečišćavanja zraka ne smiju ispuštati u zrak onečišćujuće tvari iznad graničnih vrijednosti emisije (GVE). Propisivanjem GVE osigurava se primjena najboljih dostupnih i primjenjivih tehnologija, rješenja i mjera kao i zaštita neposrednog okoliša i daljinskog ili prekograničnog onečišćenja zraka. GVE prema Zakonu o zaštiti zraka

donosi Vlada Republike Hrvatske. **Zakonom** je data ovlast Vladi da za pojedina područja može propisati i strože GVE od propisanih na razini države, ovisno o osjetljivosti ekosustava, daljinskom prijenosu onečišćavanja i kakvoći zraka. Predstavničko tijelo jedinice lokalne samouprave može propisati strože GVE u slučaju izrade sanacijskih programa i za zahvate u okoliš za koje je propisana obvezna procjena utjecaja na okoliš.

Uredba o graničnim vrijednostima emisija u zrak iz stacionarnih izvora je u fazi procedure donošenja.

U tekstu Prijedloga uredbe propisuje se granična vrijednost emisije kao najveća dopuštena količina ispuštanja/unošenja onečišćujućih tvari u zrak te obveza praćenja emisija prvim, povremenim, kontinuiranim i posebnim mjerenjem.

Prvo mjerenje emisije obavlja će se tijekom pokusnog rada stacionarnog izvora a prije dobivanja uporabne dozvole i nakon postizanja neometanog rada tog izvora, ali najkasnije šest mjeseci od dana puštanja u rad. Za stacionarne izvore koji postoje ili su u izgradnji na dan stupanja na snagu ove uredbe prvo mjerenje emisije obavit će se u roku od šest mjeseci. Povremeno i kontinuirano mjerenje određuje se prema količini ispuštene onečišćujuće tvari u zrak. U slučaju kada postoji osnovana sumnja ili pritužba građana da je došlo do prekomjernog ispuštanja onečišćujućih tvari u zrak provodi se i posebno mjerenje. Uredbom se propisuju opće GVE za ukupne praškaste tvari, praškaste anorganske tvari, anorganske spojeve u obliku pare ili plina, organske tvari i karcinogene tvari. Za onečišćujuće tvari iz stacionarnih izvora: proizvodnja nemetalnih mineralnih sirovina, proizvodnja i prerada metala, bazna kemijska industrija, organska i ostala kemijska industrija, prehrambena industrija, uređaji za loženje, plinske turbine, motore s unutarnjim izgaranjem i spalionice otpada propisuju se GVE za određene onečišćujuće tvari specifične za navedeni proces. Za postojeće stacionarne izvore predviđa se rok prilagodbe od pet godina za postizanje propisanih GVE, a do tog roka bit će određen iznos količine emisije koji se ne smije prekoračiti.

Zakon, poštujući načela zaštite okoliša utvrđenih u Zakonu o zaštiti okliša, u odredbi kojom propisuje da se pri izgradnji ili rekonstrukciji izvora onečišćavanja moraju primijeniti mjere zaštite i poboljšanja kavoće zraka utvrđene u postupku procjene utjecaja na okoliš osigurava načelo preventivne zaštite okoliša - zraka. Prirodno, zakonodavac i za izvore onečišćenja za koje nije propisana obveza procjene utjecaja za okoliš propisuje obvezu provođenja mjera zaštite i poboljšanja kakvoće zraka.

Uredba o procjeni utjecaja na okoliš (1997), koju je donijela Vlada Republike Hrvatske određuje zahvate – izvore onečišćenja zraka za koje je obvezna procjena utjecaja na okoliš i to u skladu s očekivanim utjecajem namjeravanog zahvata na okoliš - zrak, tj. ovisno o njegovoj veličini, snazi, kapacitetu, površini i slično, uključujući i rekonstrukciju, uklanjanje i/ili prestanak rada. Popis zahvata dat je u prilogu Uredbe i njen je sastavni dio. Uredbom se određuje sadržaj studije o utjecaju na okoliš, koja je stručna podloga za procjenu utjecaja na okoliš. Određen je postupak imenovanja, sastav, način rada i obveze članova komisije za ocjenu zahvata na okoliš te obveze nositelja zahvata. Posebno su važne odredbe o stavljanju studije na javni uvid kako bi se javnost upoznala sa namjeravanim zahvatom, predviđenim mjerama zaštite okoliša i koristima od zahvata.

Zakon propisuje mjere za smanjivanje onečišćenja okoliša vezano za kategoriju kakvoće zraka. Predstavničko tijelo jedinice lokalne samouprave u području II kategorije kakvoće zraka dužno je donijeti program mjera kako bi se postupno postigle PV (u članku 39. propisano je što sadrži program). Onečišćivač mora poduzeti propisane

mjere, a u području treće kategorije zraka obvezan je na izradu i realizaciju sanacijskog programa.

Zakonom se propisuje obveza postupanja izvršnih tijela lokalne zajednice u poduzimanja mjera kod pojave kritičnih razina onečišćenja zraka. Vlada Republike Hrvatske određuje kritične razine onečišćavanja i mjere zaštite kod takvih pojava.

Zakon određuje nadzor zaštite zraka kroz upravni i inspekcijski nadzor. Inspektori zaštite okoliša provode inspekcijski nadzor nad pravninm i fizičkim osobama u primjeni Zakona i provedbenih propisa unutar Zakonom datih ovlaštenja.

U ovom prikazu potrebno je ukazati i na provedbene propise donesene temeljem Zakona o zaštiti okoliša koji svaki na svoj način izravno utječu na zaštitu i poboljšanje kakvoće zraka.

Uredbom o uvjetima za izdavanje suglasnosti za obavljanje stručnih poslova zaštite okoliša (1997), koju je donjela Vlada Republike osigurava se stručnost pristupu poslovima zaštite okoliša. Poslovi praćenja kakvoće zraka i emisija u zrak su stručni poslovi zaštite okoliša i pravne osobe koje obavlju te poslove moraju udovoljiti uvjetima propisanim Uredbom.

Uredba o standardima kakvoće tekućih naftnih goriva (1997), koju je donjela Vlada Republike, propisuje standarde kakvoće tekućih naftnih goriva na cjelokupnom teritoriju države u cilju poboljšanja kakvoće okoliša - zraka. Propisane granične vrijednosti sastavnica tekućeg naftnog goriva doprinose primarnom cilju zaštite zraka - postizanje kakvoće zraka prve kategorije na cjelokupnom teritoriju države. Uredbom su obuhvaćena tekuća naftna goriva: bezolovni motorni benzin, motorni benzini s olovom, petroleji za loženje i rasvjetu, dizelska goriva i loživa ulja.

Propisani standardi određuju granične vrijednosti ukupnog sumpora, olova, ukupnih aromata, benzena, polikloriranih bifenila te drugih značajki: oksidacijska stabilnost, istraživački oktanski broj, motorni oktanski broj, točka filtrabilnosti, točka tečenja, područje destilacije, cetanski indeks, sredstvo za označivanje, gustoća na 15°C, voda i boja. Brojčani izrazi graničnih vrijednosti propisanih Uredbom temelje se na direktivama, normama Europske zajednice i tehničkim specifikacijama europskih proizvođača (EEC/75/716, EEC/85/210, EEC/87/291, EN 228, EN 590:1993 i BS 2869). Za pregled i ispitivanje određenih standarda propisane su hrvatske norme (koje su preuzele ISO, DIN i EN norme) i ASTM norme.

Za domaće proizvode, zbog nedostatka odgovarajućih tehnologija u preradi nafte, dat je primjeren rok od pet godina za postizanje propisanih standarda. Proizvođač ili uvoznik, uz pošiljku tekućeg naftnog goriva, mora priložiti Izjavu o sukladnosti sa standardima kakvoće tekućih naftnih goriva kojom odgovorno izjavljuje da proizvod odgovara standardima kakvoće propisane Uredbom.

Međunarodni ugovori iz područja zaštite zraka

Potvrđeni međunarodni ugovori iz područja zaštite zraka, kojima su stvorene neposredne obveze za Republiku Hrvatsku, a za čije izvršavanje se stara Državna uprava za zaštitu okoliša, kao tijelo državne uprave u čiju nadležnost spadaju pitanja koja se uređuju tim ugovorima, su:

Konvencija o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka (Ženeva, 1979.)

Konvencijom se obvezuju stranke na zajedničko djelovanje u cilju postupnog smanjivanja emisija sumporovog dioksida i drugih važnijih onečišćujućih tvari. Stranke su obvezuju na razmjenu informacija, osiguranje praćenja kakvoće zraka, istraživački rad te na pronalaženje tehnologija koje manje onečišćavaju zrak. Također se ističe potreba daljnjeg razvoja postojećeg EMEP programa te razmjena podataka o emisiji određenih onečišćujućih tvari, počevši od sumporovog dioksida. Utvrđuje se nužnost neprekidnog praćenja kemijskih spojeva u vodi, tlu, vegetaciji i donošenja programa za praćenje utjecaja onečišćujućih tvari na zdravlje ljudi i okoliš.

Protokol uz Konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka (1979) o dugoročnom financiranju programa suradnje za praćenje i procjenu prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari u zraku na velike udaljenosti u Europi (EMEP), (Ženeva, 1984.) uređuje pitanja financiranja EMEP programa.

Bečka Konvencija o zaštiti ozonskog omotača (Beč, 1985.)

Konvencijom se obvezuju stranke na istraživačko i znanstveno ispitivanje promjene ozonskog omotača i posljedica koje utječu na ljudsko zdravlje i okoliš te na poduzimanje mjera koje kontroliraju, ograničavaju i smanjuju ili sprječavaju ljudske djelatnosti koje mogu imati štetne posljedice na ozonski omotač.

Montrealski protokol o tvarima koje oštećuju ozonski omotač, (Montreal, 1987.) s dopunama i izmjenama: dopuna Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač, (London, 1990.) i izmjena Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač, (Kopenhagen, 1992.)

Montrealski protokol uređuje pitanja proizvodnje i potrošnje tvari koje oštećuju ozonski omotač te propisuje mjere za njihovo postupno ukidanje.

Okvirna konvencija Ujedinjenih naroda o promjeni klime (Rio de Janeiro, 1992.)

Konvencija predstavlja okvir unutar kojeg se stranke obvezuju na međusobnu suradnju u cilju sprječavanja štetnih klimatskih promjena i njihovih mogućih učinaka na okoliš. Konvencija obvezuje stranke da svojim nacionalnim politikama i mjerama ublaži klimatske promjene ograničavanjem antropogenetskih emisija stakleničkih plinova te u prvom koraku smanji emisiju ugljikovog dioksida do 2000. godine na razinu emisije iz 1990. godine.

Pregled propisa

1. Ustav Republike Hrvatske, *Narodne novine, br. 56/90.*

2. Zakon o zaštiti okoliša, *Narodne novine, br. 82/94.*

Uredba o uvjetima za izdavanje suglasnosti za obavljanje stručnih poslova zaštite okoliša, *Narodne novine, br. 7/97.*

Uredba o procjeni utjecaja na okoliš, *Narodne novine, br.4/97, 37/97.*

Uredba o standardima kakvoće tekućih naftnih goriva, *Narodne novine, br. 76/97.*

Pravilnik o katastru emisija u okoliš, *Narodne novine, br. 36/96.*

3. Zakon o otpadu, *Narodne novine, br. 34/95.*

4. Zakon o zaštiti zraka, *Narodne novine, br. 48/95.*

Uredba o preporučenim vrijednostima kakvoće zraka, *Narodne novine, br. 101/96, 2/97.*

5. Zakon o potvrđivanju (ratifikaciji) Okvirne konvencije o promjeni klime, Narodne novine-*Međunarodni ugovori, br. 2/96.*

6. Zakon o ratifikaciji Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka, *Sl.l. SFRJ 11/86 (*)*

7. Zakon o ratifikaciji Protokola, uz Konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka, iz 1979. godine, o dugoročnom financiranju programa suradnje za praćenje i procjenu dalekometnog prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari u Europi, *Sl.l. SFRJ, br. 2/87. (*)*

8. Zakon o ratifikaciji Bečke konvencije o zaštiti ozonskog omotača, *Sl. SFRJ, br. 1/90. (*)*

9. Zakon o ratifikaciji Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač, *Sl.l. SFRJ, br. 16/90. (*)*

10. Zakon o potvrđivanju (ratifikaciji) dopune Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač, *Narodne novine-Međunarodn ugovori, br. 11/93.*

11. Zakon o potvrđivanju izmjene Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač, *Narodne novine-Međunarodni ugovori, br. 1/8/96.*

(*) Odlukama Vlade RH objavljen je popis međunarodnih ugovora kojih je Republika Hrvatska stranka na temelju nostrifikacije o sukcesiji: Narodne novine-Međunarodni ugovori, br. 1/92, 12/93

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Vidič., S[1]

Globalni i regionalni aspekti onečišćenja zraka

– međunarodne konvencije i programi –

Sažetak: *Globalne promjene su opći pojam kojim se nastoji opisati ukupnost svih globalnih aspekata i interakcija nastalih zbog prirodnih i čovjekom izazvanih promjena u okolišu. Globalne promjene definiramo kao "promjene u okolišu koje mogu poremetiti kapacitet i sposobnost Zemlje da podržava i održava život na njoj". To uključuje klimatske promjene, promjene u proizvodnom kapacitetu tla, oceana i drugih vodnih resursa, atmosfersku kemiju i bioekološke sustave. Problem globalnih promjena uključuje razumijevanje i predviđanje uzroka i posljedica i mogućeg odgovora ekološkog sustava na: dugotrajne klimatske promjene i zagrijavanje uslijed pojačanog stakleničkog efekta; promjene u ozonskom omotaču Zemlje i pojačano kratkovalno zračenje UV-B dijela spektra; prirodne klimatske fluktuacije različitih vremenskih perioda od sezonalnog do godišnjeg i višegodišnjeg. Ostali problemi povezani s globalnim promjenama su zakiseljavanje okoliša i taloženje toksičnih spojeva u biosferu, desertifikacija, propadanje šuma i smanjivanje šumske biomase, upravljanje zemljištem, očuvanje ekosustava i raznolikosti prirodnih vrsta.*

Narušavanje kvalitete okoliša može se najjednostavnije definirati kao dodavanje okolišu tvari ili energije u većoj količini nego što ih on na osnovi samopročišćavanja može podnijeti, odnosno dodavanje tvari kojih inače nema u određenom ekosustavu. Niži stupanj narušavanja kvalitete okoliša vezan je za slučajeve kada je moć samopročišćavanja dovoljna da se spriječi bitno narušavanje prirodnih elemenata, a kvaliteta okoliša se prestankom djelovanja onečišćenja spontano, bez čovjekova zahvata, može vratiti u prvobitno stanje. Pri višem stupnju narušavanja kvalitete okoliša, vraćanje u prvobitno stanje moguće je samo uz znatnu čovjekovu intervenciju.

O tome da je čovjek u pojedinim dijelovima planeta dostigao i najviši stupanj ugrožavanja okoliša postoje nepobitni dokazi, a jedan od njih je i činjenica da s lica Zemlje svakodnevno nestaje više desetaka bioloških vrsta.

S obzirom na složenost i međupovezanost svih procesa u okolišu, na činjenicu da biosfera zaonitosti svojega opstanka ne kroji po administrativnim zakonime i ne priznaje administrativne granice, te na činjenicu da prijenos onečišćenja na velike udaljenosti atmosferskim strujanjima i procesima ne ostavlja prostor za stvaranje izoliranih – od onečišćenja i ugrožavanja zaštićenih oaza na Zemlji, problemi okoliša i njegove zaštite internacionalizirani su. Konvencija o zaštiti ozonskog omotača i protokoli o ograničavanju emisije plinova staklenika, Konvencija o praćenju daljinskog i prekograničnog onečišćenja i protokoli o smanjenju emisije sumpornih i dušičnih spojeva, konvencija o klimi i klimatskim promjenam, kao i Konvencija o očuvanju biološke raznolikosti samo su dio međunarodnih ugovora i aktivnosti kojima

1 Sonja Vidič, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb

je pristupila Hrvatska obvezavši se da će surađivati na području očuvanja okoliša s drugim zemljama. Time se pokazalo razumijevanje suštine problema zaštite okoliša vlastite zemlje, jer nacionalna politika zaštite okoliša i zakonski uspostavljene odgovornosti i obveze svih koji u taj okoliš zadiru svojim aktivnostima dobiva svoju punu afirmaciju tek s aktivnim djelovanjem u međunarodnom okruženju, što je od osobitog interesa upravo zbog činjenice da je u bilanci onečišćenja Hrvatska kao mala zemlja daleko veći "uvoznik" nego izvoznik..

Ključne riječi: *globalne promjene, klimatske promjene, promjene kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere, međunarodna suradnja, programi i ugovori.*

Global and Regional Aspects of Air Pollution – International Co-operation

Summary: *Global change is a term intended to encompass the full range of global issues and interactions concerning natural and human-induced changes in the Earth's Environment. Global change is defined as "changes in the global environment (including alterations in climate, land productivity, oceans and other water resources, atmospheric chemistry and ecological systems) that may alter the capacity of the Earth to sustain life". Global change issues include understanding and predicting the causes and impacts of, and potential responses to: long-term climate change and greenhouse warming; changes in atmospheric ozone and ultraviolet (UV) radiation; natural climate fluctuations over seasonal to interannual time periods. Other related global issues include desertification, deforestation, land use management, and preservation of ecosystems and biodiversity.*

Considering complexity and interference of all processes in the environment as well as their global nature, strong and profound international co-operation in this field is established. Many scientific programmes and projects have been launched to help understand environment and related processes to be able to predict future changes, prepare for these changes and mitigate possible adverse effects.

IGAC, AMAP, BOREAS, CLIVAR, ENRICH, GAW, WCP, GCOS, SPARC, IPCC, TOGA, SCPP, GLOBE, are only few of presently active programmes. They serve to provide scientific information for decision making in the field of environment. International treaties as Framework Convention on Climate Change, Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, with EMEP protocol and Protocols on sulphur and nitrogen reduction, Vienna Convention with Montreal, London and Copenhagen protocols on greenhouse gases fazing out and stabilisation, hence stratospheric ozone layer protection, Convention on Biodiversity preservation, assist legislative endeavours in dealing with the most complex and difficult problems of our time.

Key words: *global change, climate change, atmospheric chemical and physical composition change, international co-operation, programs, treaties and agreememts.*

Uvod

U neprekidnoj borbi da savlada prirodu, iskoristi izvore i bogatstva koja mu ona pruža, čovjek je dosegnuo granice svojega vlastitoga opstanka. Po prvi puta u povijesti čovječanstva, od prethistorije pa sve do postindustrijskog doba, dovedena je u pitanje sposobnost Zemlje, kao globalnog biogeokemijskog sustava, da stvara i obnavlja život. Pod utjecajem ljudskih aktivnosti okoliš planeta se mijenja ubrzanim tempom. Da bi zadovoljio svoje neposredne i dugoročne potrebe čovjek je uspio preoblikovati gotovo sav svoj okoliš. Stanje prirodne ravnoteže između čovjeka i okoliša već je dugo vremena narušeno, s očitim poremećajima u njegovim pojedinim dijelovima: atmosferi, vodama i tlu. Veličina promjena koje je čovjek unio u planetarni sustav ogleda se

i u modifikaciji prirodnog krajolika: od osamnaestog stoljeća do danas, planet je izgubio 6 milijuns km^2 šuma, jednu cijelu Europu; u posljednjih 45. godina degradacijom i uništavanjem zemljišta izgubljeno je oko 2000 milijuna hektara (oko 17 % ukupre Zemljine kopnene površine) zbog prekomjerne ispaše, krčenja i uništavanja šuma, prekomjernog iskorištavanja tla i neodgovarajuće poljoprivredne i industrijske proizvodnje. Na europskom kontinentu ovaj je postotak degradiranog zemljišta još i veći (23%).

Nadalje, oslobađanjem ogromne količine produkata sagorijevanja u atmosferu (spojeva dušika, sumpora, ugljika), toksičnih spojeva–olova, kadmija, žive, dugoživućih organskih spojeva kemijski sastav atmosfere mijenja se i novi problemi okoliša se otvaraju.

Svaka emisija onečišćenja, po prirodi svoga nastanka, lokalnog je karaktera. Ona se najprije osjeća u najužoj sredini, okruženju industrijskih objekata, gradovima. Međutim, nakon vrlo kratkog vremena ovi problemi prebacuju se na regionalnu, a zatim i na globalnu skalu.

Na regionalnoj skali i skali prekograničnog prijenosa onečišćenja okoliš je izložen mnogobrojnim štetnim procesima i posljedicama kao što su:

- taloženje kiselih spojeva (sulfata, nitrata) i pojava zimskog smoga,
- stvaranje fotooksidanata i fotokemijskog ljetnog smoga.
- smanjena vidljivost uslijed povećanih koncentracija čestica i aerosola,
- prijenos i taloženje teških metala, olova, žive, kadmija,
- prijenos i taloženje dugoživućih organskih spojeva
- radioaktivnost i
- mnogostruki učinci vezani uz prijenos onečišćenja atmosferom u druge medije: mora, površinske vode, šumska tla i osjetljive ekosustave.

Dok se kod lokalnih i urbanih problema onečišćenja najveće težište stavlja na zdravlje i zaštitu zdravlja ljudi, a zatim materijalnih dobara i kulturnog nasljeđa, kada se radi o regionalnim problemima spektar problema koje treba rješavati se proširuje. On obuhvaća zdravlje ljudi, zaštitu materijalnih dobara, ali i zaštitu voda, šuma i tla, te njihove ekosustave.

Regionalno onečišćenje ne može se izbjeći i ne može se spriječiti samo lokalnim mjerama. Ovaj problem nadilazi granice jedne države i nužno se rješava na međunarodnoj razini.

Treća grupa problema također je posljedica promjena kemijskog sastava atmosfere zbog ljudskih aktivnosti. Ova grupa problema otvara pitanja razdradnje i narušavanja zaštitnog ozonskog omotača Zemlje, odnosno ima za posljedicu pojačano ultraljubičasto zračenje (UV-B) i problem klimatskih promjena sa svim socio-ekonomskim posljedicama koje one nose.

Ovdje treba istaknuti da kako se razina problema diže na veću prostornu i vremensku skalu, posljedice po planetarni sustav i čovječanstvo u cijelosti sve su teže. Globalne promjene dovode do poremećaja u biogeokemijskom ciklusu planeta, do pucanja prehrambenih lanaca u pojedinim ekosustavima, trajnog gubitka biljnih i životinjskih vrsta, biološke i genetske raznolikosti koja je preduvjet za siguran život na Zemlji. Zdravlje čovjeka ugroženo je na njegovoj osnovnoj razini – staničnoj građi i imunološkom sustavu. Ukoliko se na to superponiraju moguće posljedice klimatskih

promjena: povećana učestalost pojave ekstremnih temperatura, suša, poplava i to u nepravilnim razmacima ili povećanje razine mora, gubitak obale zbog otapanja ledenjaka, dimenzije problema mogu se samo nazrijeti.

Međunarodni mehanizmi za praćenje, predviđanje i ublažavanje posljedica antropogenog utjecaja na promjene kemijskog sastava atmosfere

Tek odnedavna, u posljednjih dvadesetak godina, čovjek je prihvatio realnost spoznaje o dalekosežnosti posljedica koje nastaju i koje mogu nastati ukoliko se ne poduzmu mjere za praćenje, predviđanje i ublažavanje posljedica čovjekova utjecaja na promjene kemijskog sastava atmosere, i to na svim razinama – nacionalnoj, regionalnoj i globalnoj. Niz međunarodnih konvencija, ugovora i dogovora nastao je pod okriljem Ujedinjenih naroda i njegovih specijaliziranih agencija kao odgovor na novonastale okolnosti i probleme:

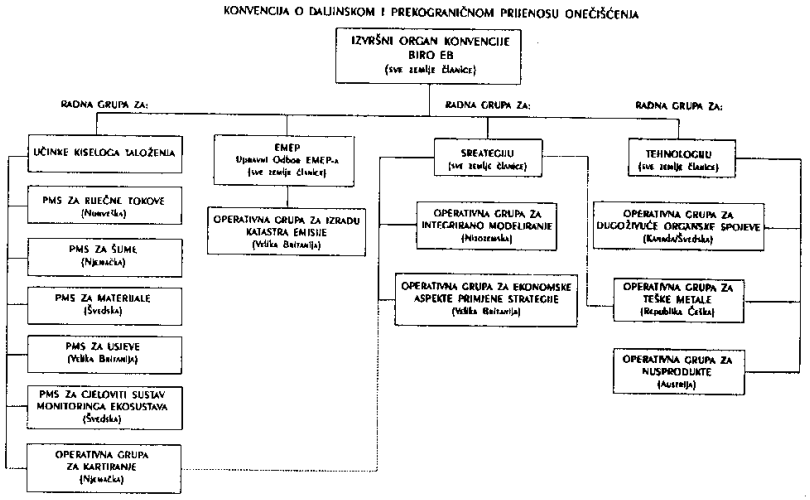
- Konvencija o praćenju prekograničnog prijenosa onečišćenja i prijenosa onečišćenja na velike udaljenosti (LRTAP), s pridruženim protokolima
  - EMEP protokol o uspostavljanju monitoringa za praćenje i modeliranje daljinskog prijenosa i taloženja kiselih spojeva u Europi,
  - Protokoli o ograničavanju emisija sumpornih spojeva u Europi
  - Protokoli o ograničavanju emisija dušičnih spojeva u Europi,
  - Protokol o lakohlapivim organskim spojevima (VOC)
  - Protokol o teškim metalima (HM) – u pripremi
  - Protokol o dugoživućim organskim spojevima (POP) - u pripremi

Praćenje aktivnosti i rad u okviru konvencije obavlja se u radnim tijelima konvencije. Struktura konvencije prikazana je na slici 1.

Konvencija o daljinskom prijenosu onečišćenja najstarija je konvencija u području zaštite okoliša na regionalnoj razini. Tijekom njezine provedbe postignuto je smanjenje emisije sumpornih spojeva u Europi u prosjeku oko 80 %, što se i pokazalo monitoringom. Međutim, i rezultati modela i rezultati mjerenja pokazali su da smanjenje onečišćenja nije linearna posljedica smanjenja emisije u svim dijelovima Europe. Signifikantni trend smanjenja koncentracija u posljednjih desetak godina može se pratiti u Skandinavskim zemljama, dok se u zemljama jugoistočne Europe, pa i u Hrvatskoj, smanjenje koncentracija i kiselog taloženja u odnosu na prijašnje razdoblje ne može smatrati signifikantnim. S jedne strane Hrvatska je u ukupnoj bilanci primljenog i emitiranog onečišćenja jedna od nekoliko zemalja Europe koja više onečišćenja prima nego što ga emitira, dok s druge strane meteorološki i topografski uvjeti mogu u značajnoj mjeri uvjetovati održavanje približno jednakog nivoa koncentracija. Naime, smanjenjem emisija u zemljama zapadne Europe postignut je tek prvi učinak vezan uz činjenicu da je najvjerojatnije trend smanjenja posljedica redukcije vlastite emisije, dok se onaj dio poboljšanja koji bi se trebao odnositi na prijenos na veće udaljenosti, zbog složenih procesa i mehanizama još uvijek ne može jasno razlučiti.

Monitoring (EMEP) parametara kamijskog i fizikalnog sastava atmosfere u zraku i oborini, uključujući koncentracije troposferskog ozona uključuje tri komponente:

- mjerenja koncentracija u mreži postaja (101 postaja), obrade, kontrole, analize i arhiviranja podataka



Slika 1. Radna tijela konvencije o daljinskom i prekograničnom prijenosu onečišćenja

- izrade katastra emisije u zadanoj mreži točaka (50x50 km) i to za: SO_2, No_x, NMVOc, CH_4, N_2o, NH_3, CO_2, CO, teških metala i dugoživućih organskih spojeva i
- modeliranja daljinskog prijenosa, koncentracija i depozicija kiselih komponenata
- modeliranja procesa koji dovode do stvaranja ozona.

Rezultati modela i mjerenja uspoređuju se i procjenjuje njihova valjanost (dvostrani proces). Druge radne grupe i tijela konvencije koriste rezultate EMEP-a za potrebe istraživanja i utvrđivanja posljedica u pojedinim segmentima okoliša, dok grupa za strategiju koristi te rezultat kao podlogu za donošenje strategije i predlaže daljnje akcije izvršnom organu Konvencije.

Okvirna konvencija o promjeni klime

Međunarodno tijelo za promjenu klime (IPCC) uspostavljeno je 1988. godine od strane Svjetske meteorološke organizacije i Programa za okoliš Ujedinjenih naroda sa zadatkom da:

- procijeni znanstvene informacije koje se odnose na različite komponente problema klimatskih promjena, kao što je emisija stakleničkih plinova u atmosferu i kao rezultat modifikacija radijacijske ravnoteže Zemlje te da na osnovi toga omogući da se procijene socioekonomske posljedice klimatskih promjena na okoliš,
- da formulira i predloži realnu strategiju u području djelovanja i upravljanja u odnosu na te probleme.

Radno tijelo započelo je rad tako da je oformilo tri radne grupe s ciljevima da se:

- procijeni raspoložive informacije o klimatskim promjenama

- procijeni moguće socio-ekonomske posljedice i utjecaje zbog klimatskih promjena i
- formulira strategija obrane i djelovanja na ublažavanju posljedica klimatskih promjena.

Na osnovi dobivenih informacija izrađen je prijedlog Okvirne konvencije o promjeni klime i ona je prihvaćena 1992. godine. Stupila je na snagu 21. ožujka 1994. godine nakon što su zemlje Europske unije zajedno s još 51. državom svijeta ratificirale Konvenciju. Hrvatska je svoj potpis položila 8. travnja 1996. godine i pridružila se naporima 164. zemlje svijeta da se proces nekontroliranog uplitanja čovjeka u biogeokemijski sustav planeta uspori.

Krajnji cilj Konvencije je da se uspostavi stabilnost koncentracija stakleničkih plinova i to na razini koja ce spriječiti opasno antropogenetsko miješanje u klimatski sustav. Takva razina trebala bi se postići u vremenskom roku koji je dovoljan sda se ekosustavima omogući prirodna adaptacija na promjenu klime, kako bi se osiguralo da proizvodnja hrane ne bude ugrožena i omogućilo daljnji gospodarski razvitak na principima održivosti.

Što za nas znači prihvaćanje Konvencije o klimi ? Odgovor na ovo pitanje nije jednoznačan. S jedne strane tu je stalno otvoreno pitanje istraživanja u svrhu što boljeg predviđanja promjena značajnih za naše podneblje. Da bismo poboljšali našu sposobnost predviđanja potrebno je:

- bolje razumijevanje svih procesa koji su povezani s klimom,
- poboljšati sustav osmatranja klimatoloških varijabli u svim dijelovima planeta,
- istraživati sve promjene i događaje koji su bili značajni za klimu u ranijem periodu,
- raditi na usavršavanju klimatskih modela,
- pojačati aktivnosti i istraživanja na nacionalnoj, regionalnoj i globalnoj razini,
- olakšati međunarodnu razmjenu klimatskih podataka.

Na mnoga pitanja koja se danas postavljaju, s političke govornice ili u običnom razgovoru još uvijek nema preciznog odgovora . Ovdje ću navesti neka od njih na koja i mi moramo tražiti odgovore da bismo se bolje i pravovremeno pripremili za moguće, neželjene posljedice:

Koji su to čimbenici koji određuju globalnu klimu ?

Koji su prirodni čimbenici značajni?

Kako znamo da je prirodni staklenički učinak stvaran?

Kako ljudske aktivnosti mogu utjecati na globalnu promjenu klime?

Što su to stakleničkí plinovi i zašto im koncentracije rastu?

Kako će se stakleničkí plinovi ponašati u budućnosti?

Koji od tih plinova su najznačajniji?

Kako procjenjujemo učinak različitih plinova staklenika?

Koliko će se klima promijeniti?

Hoće li te promjene biti jednake na cijelom planetu?

Kako brzo će se promjene klime pojaviti?

Kako će izgledati klima do 2030?

Kako će se ponašati ekstremi i ekstremni događaju?

Hoće li se u toplijem svijetu povećati broj oluja?

Koliko se možemo pouzdati u naša predviđanja?

Hoće li klima u budućnosti biti mnogo drugačija?

Da li je čovjek već uspio proizvesti promjene klime?

Za koliko će se podići razina mora?

Kako će promjene klime djelovati na ekosustave?

Što se može učiniti da se smanji nepouzdanost, i koliko dugo će to trajati?

Ova i još mnoga druga pitanja postavljaju se i na njih se traže odgovori. Međutim, jedno je sigurno: bez dobrog poznavanja klime svojega vlastitoga područja, nemoguće je a i nepotrebno upuštati se u globalne spekulacije. Fizikalna osnova klime za Hrvatsku je u Hrvatskoj, ali ona je dio cjelovitoga, međusobno povezanoga sustava. Naša sadašnja klima uglavnom nam je ugodna: smjena godišnjih doba pravilna. Što će se desiti s proizvodnjom hrane, turizmom, ili nekom drugom djelatnošću koje je neraskidivo povezana s klimom. Hoćemo li biti u stanju to predvidjeti i postupno prilagođavati se drugim uvjetima? Posljedice vrlo malih pomaka mogu biti pogubne, kako za djelatnosti, tako i za ljude i ekosustav u cjelini.

Socio-ekonomske posljedice mogu biti daleko dramatičnije nego što možemo zamisliti: migracije stanovništva, glad, suša, poplave, najezde štetnika....

Svi elementi ovdje nabrojeni nisu izmišljeni, nisu samo glasno razmišljanje. Povijest razvoja čovječanstva može se pratiti usporedno s klimatskim pokazateljima. Procvat kulture, civilizacije, uma. Ali, i njihova propast.

Zaključak

O atmosferskim uvjetima i klimi ovisi trajanje, intenzitet i učestalost pojavljivanja nepovoljnih – stresnih uvjeta u okolišu. Oni otvaraju nekoliko kategorija problema, pri čemu su svi ovi problemi internacionalizirani i postali predmetom koordinirane međunarodne formalne i neformalne suradnje:

- problem zakiseljavanja okoliša taloženjem kiselih spojeva,
- problem eutrofikacije – prekomjerno taloženje dušičnih i fosfornih spojeva,
- problem stvaranje troposferskog ozona i drugih fotokemijskih oksidanata,
- problemi vezani uz promjenu klime,
- problem razgrađivanja i uništavanja zaštitnog ozonskog omotača Zemlje,
- problem pojačanog štetnog kratkovalnog zračenja (UV-B)

Sve su to problemi koji zahtijevaju sustavan pristup, brigu o stručnom i znanstvenom podmlatku, trajni, kontinuirani monitoring sustav sa svim popratnim elementima toga sustava, razmjenu informacija i komunikaciju s vanjskim svijetom.

S druge strane svi ti napori imaju smisla samo ako Vlada i njezina tijela imaju sluha za ugrađivanje valjanih informacija o okolišu, u donošenje odluka i upravljanje prirodnom i kulturnom baštinom, te izgrađenim okolišem. Jer *"okoliš nismo naslijedili od naših predaka za uživanje nego smo ga privremeno posudili od naših unuka"*.

Literatura

Climate Change, The IPCC Scientific Assessment, WMO/UNEP,1990.

Climate Change, The IPCC Scientific Assessment, WMO/UNEP,1995.

Europe's Environment, The Dobris Assessment, EEA, Copenhagen, 1995.

Randić A, A. Abramić, D. Balenović, B. Biondić, R. Cimerman, G. Dorčić, E. Draganović, F. Gašparović, N. Karajić, N. Kozelički, M. Mastrović, K. Pandžić, M. Rukavina, N. Smodlaka and S. Vidič (1996): Climatic Change and the Mediterranean, Vol.2. Editors: L. Jeftić, S. Kečkeš and J.C. Parnetta, UNEP, 1996, pp. 431–548.

[Ch.7: *Implications of Expected Climatic Changes for the Cres–Lošinj Islan*ds]

Tema 1
Upravljanje kakvoćom zraka

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Nećak, J. i Kanazir V.[1]

Provedba Montrealskog protokola u Republici Hrvatskoj

Sažetak: *Svjesna štetnih posljedica koje proizlaze iz smanjenja količine ozona u stratosferi, odnosno narušavanja prirodne ravnoteže, međunarodna zajednica odlučila je poduzeti konkretne mjere kako bi zaštitila stratosferski ozon.*

Načelo da će države dogovoriti poduzimanje koraka za zaštitu ozonskog omotača sadržano je u Bečkoj konvenciji o zaštiti ozonskog omotača i u Montrealskom protokolu o tvarima koje oštećuju ozonski omotač. Danas je oko 150 država svijeta, potvrđivanjem Montrealskog protokola, preuzelo obveze da će ograničiti proizvodnju i potrošnju tvari koje oštećuju ozonski omotač, među kojima je i Republika Hrvatska.

Cilj ovoga rada je iznijeti višegodišnje podatke Republike Hrvatske o uvozu i potrošnji tvari koje oštećuju ozonski omotač, kao i mehanizme koji su se pokazali učinkovitim u nastojanjima da se potrošnja ograniči bez posebnih represivnih mjera. Sustavno praćenje ukupne potrošnje tih tvari u Republici Hrvatskoj kao i praćenje potrošnje u industriji i gospodarstvu pokazuje izraziti trend smanjenja potrošnje. Takva kretanja rezultat su ne samo pada ukupne proizvodnje u Hrvatskoj izazvane ratom, nego i imperativa koji nameće domaće i strano tržište, kao i porasta svijesti o suodgovornosti za posljedice koje proizlaze iz prekomjerne potrošnje tih tvari.

Rezultati višegodišnjeg praćenja potrošnje ozonu štetnih tvari u Republici Hrvatskoj osnova su i korak kojim se krenulo u veliki projekt kojim se planira postupna zamjena tvari koje oštećuju ozonski omotač, primjenjujući pri tom poticajne mjere u koje će se uz državu Hrvatsku, njezine znanstvenike i stručnjake, uključiti i međunarodna zajednica.

Implementation of the Montreal Protocol in the Republic of Croatia

Summary: *The Republic of Croatia, as a Party of the Montreal Protocol operating under Article 5 is committed to comply with its international obligations. The Government feels confident that in close cooperation with industries and proper support from the Multilateral Fund the full grace period allowed for Article 5 countries can be shortened by half. The implementation of the proposed projects will phase-out about 37% of ODS use. The accelerated phase out ODS aims to reduce all uses to nil by the year 2005, with the exception of CFCs needed to maintain and recharge domestic refrigeration equipment up to the end of their life cycle. The complete phase-out scenario assumes that a firm solution to phase-out carbon tetrachloride, used now as feedstock, will be developed by the year 2005 without support from the Multilateral Fund. The Government is seeking assistance from the Multilateral Found to implement phase out ODS.*

1 Jasenka Nećak i Valburga Kanazir, Državna uprava za zaštitu okoliša, Zagreb

Appropriate administrative measures and monitoring are being continued to control imports, exports and trade in Croatia. The Government is not actively interfering into the market, but is prepared to introduce taxes and duties and also direct bans to counter any adverse developments like dumping of non-appropriate equipment from abroad and irregularities in ODS trade.

Uvod

Montrealski protokol uređuje pitanja proizvodnje i potrošnje tvari koje oštećuju ozonski omotač (TOOO) te propisuje mjere za njihovo postupno ukidanje. Provedba Protokola odvija se u suradnji znanosti, industrije i vlada. Periodične izmjene i prilagodbe Protokola temelje se na usklađivanju najnovijih znanstvenih spoznaja s gospodarskim, tehnološkim i financijskim mogućnostima unapređivanja stanja, odnosno rješavanja problema na koji ukazuju znanstvenici. Kako sve države stranke Protokola ne pridonose jednako stupnju oštećivanja ozonskog omotača, Montrealskim protokolom i njegovim izmjenama utvrđeno je da stranke, čija godišnja obračunska razina proizvodnje/potrošnje po stanovniku ne prelazi više od 0,3 kg TOOO, imaju poseban položaj, odnosno mogu koristiti razdoblje mirovanja od deset godina za potpuno postupno ukidanje potrošnje/proizvodnje ovih tvari (članak 5. Protokola). U Republici Hrvatskoj ne proizvode se TOOO već potrebe za ovim tvarima hrvatsko gospodarstvo namiruje iz uvoza, a njihova potrošnja je znatno ispod 0,3 kg po stanovniku godišnje.

Na temelju višegodišnjeg sustavnog praćenja uvoza TOOO i prikupljenih podataka o njihovoj primjeni i stanju uređaja u industriji, transportu, domaćinstvima i ostalim područjima uporabe tih tvari, predložene su mjere i projekti koji vode njihovom ubrzanom ukidanju potrošnje.

Scenarij ubrzanog ukidanja TOOO ima za cilj smanjiti sve vidove uporabe na ništicu do 2005. godine, izuzimajući CFC-e potrebne za punjenje i održavanje postojećih kućanskih i komercijalnih rashladnih uređaja do kraja njihovoga radnog vijeka, ali ne duže od 2010. godine.

Scenarij potpunoga postupnoga ukidanja uz nadzorne mjere iz članka 5. Montrealskog protokola omogućio bi duže razdoblje za prilagodbu industrije i gospodarstva u Republici Hrvatskoj na novonastale okolnosti.

Scenarij potrošnje TOOO bez zabrana i ograničenja posve je nevjerojatan, a predviđa povećanje potrošnje tih tvari što bi Republiku Hrvatsku dovelo u nezavidan položaj glede potrošnje tih tvari.

Republika Hrvatska se opredjelila za scenarij ubrzanoga postupnog ukidanja TOOO kojim će do 2005. godine prilagoditi svoju tehnologiju novonastalim okolnostima te će tako, sudjelujući u globalnim naporima za očuvanje ozonskog omotača, prestati s uporabom tih tvari u svim vidovima potrošnje i prije roka obvezatnog prema odredbama iz Montrealskog protokola za zemlje obuhvaćene člankom 5., osim za potrebe održavanja postojećih kućanskih i komercijalnih rashladnih uređaja.

Zakonsko uređenje

Notifikacijom o sukcesiji Republika Hrvatska je od 8. listopada 1991. godine stranka Bečke konvencije o zaštiti ozonskog omotača[1] i Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač[2]. Zastupnički dom Sabora Republike Hrvatske potvrdio je 1993. godine posebnim zakonom Dopunu Montrealskog protokola o tvarima koje

oštećuju ozonski omotač[3], usvojenu u Londonu u lipnju 1990. godine, a 1996. godine Izmjenu Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač[4], usvojenu u Kopenhagenu u studenom 1992. godine.

Republika Hrvatska s godišnjom potrošnjom TOOO manjom od 0,3 kilograma po stanovniku pripada zemljama iz članka 5. Protokola koje imaju mogućnost odgode od 10 godina za ukidanje tih tvari iz uporabe. Zemljama iz članka 5. koje nisu same u mogućnosti svoju industriju preustrojiti na alternativne tvari, putem Multilateralnog fonda (MF), osigurava se tehnička i novčana potpora. Za dobivanje međunarodne potpore te zemlje su dužne prethodno izraditi nacionalni program za postupno ukidanje TOOO. Državna uprava za zaštitu okoliša, uz podršku Nacionalnog programskog tijela i Programa zaštite okoliša Ujedinjenih naroda (UNEP) izradila je Nacionalni program za postupno ukidanje TOOO[5] koji je prihvaćen od strane MF-a u 1996. godini. Time su bili ostvareni uvjeti za primanje daljnje financijske i stručne potpore MF-a na ime projekata ulaganja u hrvatsku industriju i projekta "Institucijsko osnaživanje u svrhu provedbe Montrealskog protokola". Istovremeno u suradnji s Programom Ujedinjenih naroda za industrijski razvoj (UNIDO) obavljene su pripreme za realizaciju prva dva projekta za prilagodbu tehnologije, u tvrtkama *Pliva* iz Zagreba i *Oriolik* iz Oriovca, čije financiranje je odobreno od strane MF-a u travnju 1997. godine.

Sustavno praćenje uvoza TOOO u Republiku Hrvatsku kao i praćenje stanja vezanog uz potrošnju tih tvari provodi se od 1992. godine. Temeljem Odluke o razvrstavanju robe na izvoz/uvoz nadzirane TOOO stavljene su na režim dozvole uvoza/izvoza. Dozvolu izdaje Ministarstvo gospodarstva uz prethodno pribavljeno mišljenje Državne uprave za zaštitu okoliša. Kako bi se ograničio uvoz TOOO i proizvoda koji sadrže ozonu štetne tvari predviđa se donošenje propisa kojim će se spriječiti neželjeni događaji na tržištu (na primjer dumping neodgovarajuće opreme iz inozemstva).

Potrošnja nadziranih tvari

Postojeće stanje

Podaci o količini uvoza i potrošnje TOOO za razdoblje 1991-1993. pribavljeni su na temelju dozvola i raspoloživih podataka Ministarstva gospodarstva, Državnog zavoda za statistiku, Ministarstva zdravstva i Ministarstva unutarnjih poslova. Precizni podaci o potrošnji i uvozu vode se od 1994. godine, a za 1986. i 1989. godinu izvršena je procjena. Podaci o potrošnji TOOO po sektorima primjene za razdoblje 1986-1996. pribavljeni su na temelju provedene ankete među korisnicima tih tvari.

Podaci o potrošnji TOOO jasno pokazuju trend opadanja potrošnje u razdoblju 1986.-1996. godine s 1227 na 319 ODP tona, što se može dovesti u vezu s općim trendom opadanja potrošnje TOOO u zapadnoj Europi u cjelini, posljedicama rata i makro-gospodarskim čimbenicima u Republici Hrvatskoj. Na temelju tih podataka napravljen je scenarij moguće potrošnje za 2000., 2005. i 2010. godinu.

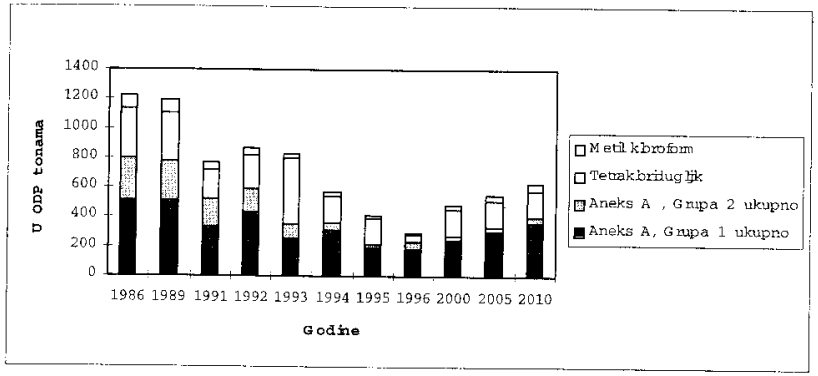
U tablicama 1. i 2. daje se potrošnja u ODP tonama po tvarima i po sektorima primjene tih tvari za razdoblje 1986-1996. i predviđena potrošnja do 2010. godine. ODP tona je masa tvari izražena u metričkoj toni i pomnožena s faktorom oštećenja ozona za svaku tvar. Slike 1. i 2. su grafički prikazi potrošnje TOOO za navedeno razdoblje i potrošnje TOOO po sektorima primjene za 1996. godinu.

Tablica 1: Potrošnja TOOO u ODP tonama za razdoblje 1986.-1996. i predviđena potrošnja za razdoblje 2000-2010.

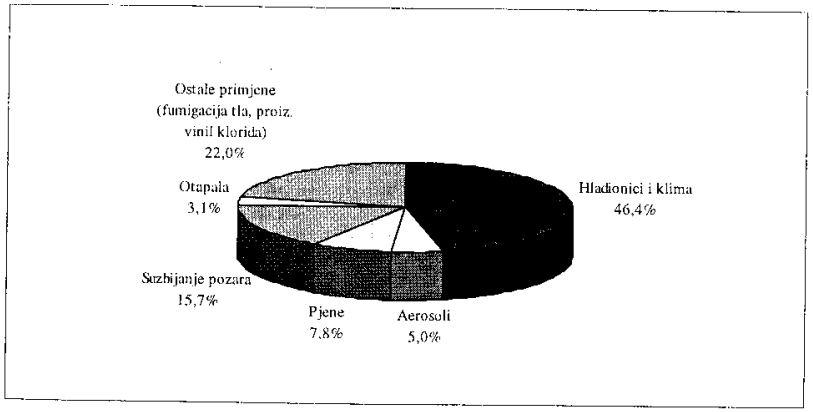
TOOO / GODINA	1986	1989	1991	1992	1993	1994	1995	1996	2000	2005	2010
Aneks A, Grupa 1											
CFC11	270	270	175	158	95	118	38	52	49	59	72
CFC12	240	240	161	273	156	196	155	131	198	241	293
CFC113	0	0	0	1	1	0	1	1	1	2	2
CFC114	6	6	1	2	1	0	0		0	0	0
CFC115	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0
Aneks A, Gr. 1 ukupno	516	516	337	434	253	314	194	184	248	302	367
Aneks A, Grupa 2											
Halon 1211	30	30	24	21	42	0	0	18	0	0	0
Halon 1301	250	230	160	140	60	50	20	32	25	30	37
Halon 2402	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aneks A, Gr. 2 ukupno	280	260	184	161	102	50	20	50	25	30	37
Aneks A ukupno	796	776	521	595	355	364	214	234	273	332	404
Aneks B, Grupa 1											
Ostali CFC-i	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aneks B, Grupa 2											
Tetrakloridugljik	341	333	197	221	441	177	177	50	177	177	177
Aneks B, Grupa 3											
Metil kloroform	90	85	52	48	36	29	26	10	33	40	49
Aneks B ukupno	431	418	249	269	477	206	203	60	210	217	226
ANEKS A + B UKUPNO	1227	1194	770	864	832	570	417	292	483	549	630
Aneks C, Gr 1 HCFC-I	0	0	2	3	2	5	5	5	6	7	9
Aneks C, Gr 2 HBFC-I	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aneks E Metilbromid	0	0	22	18	17	19	20	20	25	30	37
ANEKS C + E UKUPNO	0	0	24	22	19	24	25	25	31	38	46
SVEUKUPNO	1227	1194	794	886	851	594	442	319	514	587	676

Tablica 2: Potrošnja TOOO u ODP tonama za razdoblje 1986.-1996. i predviđena potrošnja za razdoblje 2000-2010.

Sektor primjene	1986	1989	1991	1992	1993	1994	1995	1996	2000	2005	2010
Hladionici i klima	240	240	157	168	137	211	175	148	217	264	321
Aerosoli	182	182	119	250	100	74	9	16	12	15	18
Pjene	124	124	63	20	18	34	15	25	19	23	28
Suzbijanje požara	250	230	184	154	66	50	20	50	25	30	37
Otapala	90	85	41	28	20	29	26	10	33	40	49
Ostale primjene	341	333	230	266	510	196	197	70	210	217	226
SVEUKUPNO	1227	1194	794	886	851	594	442	319	514	587	676



Slika 1. Potrošnja TOOO za razdoblje 1986.-1996. i predviđena potrošnja za razdoblje 2000-2010



Slika 2. Potrošnja TOOO za 1996. godinu po sektorima primjene

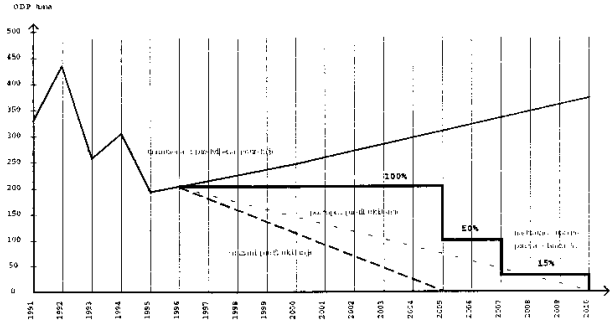
Predviđena potrošnja

Predviđanje potrošnje u Hrvatskoj predstavlja iznimno složen zadatak. Hrvatska je zemlja s ekonomijom u prijelazu, s ciljem restrukturiranja industrije i integracije u zapadnoeuropske tokove, sa sve većim oslanjanjem na komparativne međunarodne prednosti i trgovinu. U razdoblju koje slijedi očekuje se veći udio servisnih usluga u ostvarenju bruto nacionalnog dohotka, sa 45% u 1990. godini na 55-60% u 2005. godini. Druga činjenica što je valja uzeti u obzir jest nedavni rat od kojeg se zemlja oporavlja, što podrazumjeva zadovoljavanje neophodnih potreba i rast industrijske proizvodnje, čime se općenito povećava potrošnja nadziranih tvari.

Najvjerojatnije je da se dosadašnji desetgodišnji scenarij industrijske proizvodnje koja je bila temeljena na TOOO neće ponoviti te da će se one industrije koje koriste TOOO morati okrenuti alternativnim tehnologijama bez tih tvari ili će morati obustaviti rad.

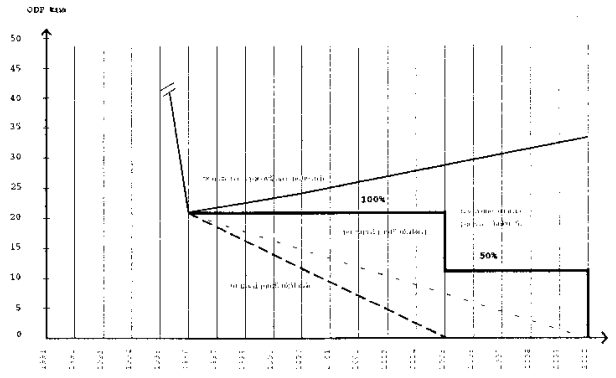
Potrebno je također, naglasiti da će se činjenica što je Hrvatska, iako je zemlja koja podliježe odredbama iz članka 5. i ima odgodu od deset godina, okružena zapadnoeuropskim državama u kojima je već danas takoreći zabranjeno korištenje svih tvari koje oštećuju ozonski omotač u svim industrijskim procesima itekako odraziti na domaću industriju temeljenu na tim tvarima.

Slike 3-1 do 3-3 koje slijede prikazuju moguće profile postupnoga ukidanja TOOO.



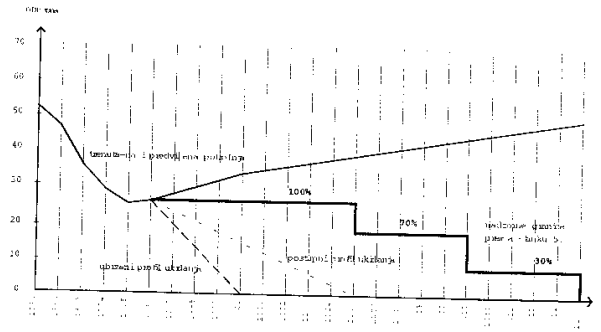
Slika 3-1: Profil postupnoga ukidanja CFC-a iz Dodatka A, Skupina I

Pod uvjetom da se potrošnja CFC-a (Dodatak A, skupina I) bude povećavala prema prethodno iznesenim procjenama (bez zabrana i ograničenja, te prema postojećim cijenama), prosječna će potrošnja u razdoblju 1995.-1997. iznositi 210 ODP tona, što je malo više od nadzorne granice za 2005. Nadzorne granice za razdoblje 2005.-2007. i 2008.-2010. iznose 105 odnosno 32 tone. Procjenjuje se kako će provedba projekata koji imaju za cilj postupno ukidanje CFC-a potrošnju u 2005.-oj smanjiti s neograničenih 302 tone na približno 80 tona, pri čemu navedeni iznos predstavlja količinu CFC-a potrebnu za održavanje stare rashladne opreme koja rabi CFC. Potrošnja bi po ubrzanom scenariju ukidanja prestala 2005. godine.



Slika 3-2: Profil postupnoga ukidanja halona iz Dodatka A, Skupina II

Predviđa se kako će nesmetana potrošnja halona 1301 porasti sa postojeće razine (1995.) od 20 ODP tona, tako da će prosječna potrošnja u razdoblju 1995.-1997. iznositi 27, što je malo više od nadzorne granice za godinu 2005. Bez ograničenja, potrošnja će do 2010. narasti na 37 tona. Nakon 2005., nadzorna granica iznosi 10.5 ODP tona. Predviđa se da će se provedbom predloženih projekata postupnoga ukidanja potrošnja do 2005. smanjiti na nulu.



Slika 3-3: Profil postupnoga ukidanja metilnog kloroforma iz Dodatka B, Skupina III

Nesmetana bi se potrošnja metilnog kloroforma mogla povećati sa postojeće razine od 26 tona u 1995., tako da bi prosječna potrošnja u razdoblju 1998.-2000. iznosila 37 tona, što je malo više od nadzorne granice za 2005. Pod uvjetom da predloženi projekti budu provedeni, potrošnja se u bližoj budućnosti ne bi bitno mijenjala, a sam bi postupak postupnoga ukidanja trebao biti završen 2000. godine.

Nesmetana potrošnja tetrakloruglјika od 177 ODP tona u 1995. godini neće se povećavati budući da u Republici Hrvatskoj postoji samo jedan veliki korisnik ove tvari koji je već poduzeo mjere za smanjenje potrošnje. Od svih TOOO najteže će biti smanjiti potrošnju tetraklougljika koji je u 1995. godini činio 40% ukupne potrošnje TOOO u Hrvatskoj.

Zaključak

Nizom mjera obuhvaćenih Nacionalnim programom za postupno ukidanje tvari koje oštećuju ozonski omotač kao i projektima koji su u tijeku ili će usljediti Republika Hrvatska se opredjelila za brže ukidanje tih tvari iz uporabe i prilagođavanje svoje industrije novonastalim okolnostima i prije rokova koji su definirani odredbama iz Montrealskog protokola za zemlje iz članka 5. U provedbi investicijskih projekata osim našeg čvrstog opredjeljenja i domaće pameti i sredstava očekuje se i tehnička i financijska pomoć Multilateralnog fonda.

Literatura

1. Zakon o ratifikaciji Bečke konvencije o zaštiti ozonskog omotača s prilozima I. i II., Službeni list SFRJ-Međunarodni ugovori, br. 1/90.
2. Zakon o ratifikaciji Montrealskog protokola o supstancijama koje oštećuju ozonski omotač, Službeni list SFRJ-Međunarodni ugovori, br. 16/90.
3. Zakon o potvrđivanju (ratifikaciji) dopune Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač, Narodne novine - Međunarodni ugovori, br. 11/93.
4. Zakon o potvrđivanju izmjene Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač, Narodne novine -Međunarodni ugovori, br. 1/8 /96.
5. Državna uprava za zaštitu okoliša, 1996: "Nacionalni program o postupnom ukidanju tvari koje oštećuju ozonski omotač"

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Žuvanić, S.[1]

Uklanjanje kontroliranih supstancija – freona iz Plivinih proizvoda

Sažetak: *Aerosolni proizvodi koji se u Plivi proizvode su: dezificijensi (osvježivači prostorija), deodoranti, lakovi za kosu, pjene za brijanje, repelenti, insekticidi i medicinski aerosolni proizvodi (antibiotici, inhaleri) a a do 1990.g. isti su sadržavali freone (CFC 11, CFC 11/12, CFC 12, CFC 12/114).*

Od 1990. g. provodi se zamjena freona u većini aerosolnih proizvoda (osim medicinskih aerosolnih proizvoda), sa smjesom plina propan/butan (30% / 70 %), ili mehaničkim sistemima ("natural" spray). U razdoblju od 1990. do 1995. g. zamjenom freona u aerosolnim proizvodima ukupno je smanjena potrošnja freona na 3,3 %.

U 1997. g. započela je prva faza realizacije projekta "Zamjena CFC u PLIVI d.d." koju je prihvatio UNIDO u suradnji s DUZO, a financira MF. Prema projektu izgradila bi se vlastita plinska stanica za punjenje aerosolnih proizvoda sa smjesom plina propan/butan.

Phasing out Controlled Substances – CFC_s Pliva's Products

Summary: *Pliva produces aerosol products: antiseptics (air refresher), deodorants, hair sprays, shaving foams, insect reppelants, medical aerosol products (antibiotics, inhalants for the treatment of asthma). These products were manufactured using CFCs, CFC 11, CFC 11/12, CFC 12, CFC 12/114) until 1990.*

Pliva starts in the 1990. to substitute CFC_s with a mixture of gases, propane/butane (30 % / 70%) in most aerosol products (except medical aerosol products), or mechanical pressure dispenser ("natural" spray).

In period 1990. – 1995. the consumption of the total freons was reduced to 3,3 %, by replacing freons in most aerosol products. The first phase of the project "Phasing out CFC_s in the PLIVA d.d." began at 1997., implemented by UNIDO in close cooperation with the State Directorate of Environment and supported financially by the MFMP. The Project will include building the gas filling machine located in gas house inside the plant facility, utilizing mixture propane/butane.

1 Sanja Žuvanić, PLIVA d.d. Evironmetal protection Department (Zaštita okoliša)

Oštećenja stratosfernog dijela ozonskog omotača sa velikim štetnim posljedicama na cjelokupni okoliš, uzrokuju najčešće halogenirani (klor i fluor) derivati ugljikovodika (CFC), ili supstancije koje nose naziv **kontrolirane supstancije** (tvari koje oštećuju ozonski omotač – TOOO).

Spomenute kontrolirane supstancije ili u široj javnosti poznate kao **freoni,** do nedavno su bili nezamjenljivi u proizvodnji aerosolnih proizvoda, proizvodnji sredstava za hlađenje koja se ugrađuju u rashladne uređaje, ili se upotrebljavaju u industriji kao otapala.

Zbog njihovog štetnog djelovanja na cjelokupni okoliš, posljednjih desetak godina poduzimaju se odgovarajuće mjere kojima se želi ograničiti i smanjiti njihovo korištenje.

1985. godine u Beču je donešena Konvencija o zaštiti ozonskog omotača (Bcč 1985.), slijedi Montrealski protokol o supstancijama koje oštećuju ozonski omotač (Montreal 1987.), Dopune Montrealskom protokolu (London 1990. i Kopenhagen 1992.). Do početka rujna 1995. godine Protokolu je pristupilo ukupno 149 država, između ostalih i Republika Hrvatska koja je od 1991. g. ugovorna strana navedenih međunarodnih konvencija i protokola (na temelju sukcesije bivše SFRJ).

Iako se Hrvatska po potrošnji freona (godišnja potrošnja kontroliranih supstancija u Hrvatskoj iznosi manje od 0,3 kg po stanovniku) ubraja u one zemlje koje mogu koristiti razdoblje "mirovanja" od 10 godina za postupno ukidanje potrošnje istih, ipak se poduzimaju određene mjere za ubrzanje procesa zamjena.

U svibnju 1996. godine Vlada RH je donijela Nacionalni program za postupno ukidanje tvari koje oštećuju ozonski omotač (TOOO) za teritorij Republike Hrvatske, a dokument je priredila Državna uprava za zaštitu okoliša, uz podršku Nacionalnog programskog tijela i savjetnika Programa zaštite okoliša Ujedinjenih naroda (UNEP).

Izvršni komitet MF-a (Multilateralni fond) odobrio je financijsku pomoć za izradu Nacionalnog programa, kao i stručno – financijsku pomoć za provedbu **projekata** postupnoga ukidanja TOOO u pojedinim industrijskim granama.

Sukladno tome 1996. g. Pliva d.d. se natjecala za dodjelu financijske pomoći od Multilateralnog fonda sa projektom pod nazivom" Zamjena CFC u PLIVI d.d.". Krajem 1996. g. projekt je prihvaćen od DUZO-a (Državna uprava za zaštitu okoliša) i UNIDA (Program Ujedinjenih naroda za industrijski razvoj), a početkom 1997.g. započeta je I faza njegove realizacije.

U Hrvatskoj Pliva d.d. se ubraja u značajnije uvoznike freona, koji se koriste u procesu sterilizacije kontaktne ambalaže sa smjesom plinova (etilen oksid i freon – CFC 12), u rashladnim sustavima, i u proizvodnji kozmetičkih i medicinskih aerosolnih proizvoda.

Aerosolni proizvodi predstavljaju znatan dio asortimana, a proizvode se kao:

1. medicinski spray-evi i to antibiotici (Geokorton spray) i inhaleri (Ventolin, Becotide i Gnadion spray), u PP (poslovnom programu) Farmaceutika,
2. proizvodi za opću higijenu (Asepsol aerosol spray) i kozmetiku i to deodoranti (Green moon deodorant), lakovi za kosu (Simbi lak za kosu), u PP Kozmetika i higijena.
3. repelenti (Dipterol spray) i insekticidi (Neopitroid, Gmizin i Molin spray) u PP Veterina i Agrar.

Svojstva dobrog raspršivanja dali su im ukapljeni potisni plinovi – freoni (klorofluoro-ugljikovodici: CFC 11, CFC 12, CFC 11/12, CFC 12/114) koji su prema Montrealskom protokolu svrstani u skupinu kontroliranih supstancija čija se potrošnja mora kontrolirati i postupno smanjiti.

Od 1990.godine u Plivi se provodi postupna zamjena freona u aerosol proizvodima, prije svega zbog zahtjeva postavljenih Montreatskim protokolom, kao i onih koje postavlja međunarodno tržište zbog Plivine izvozne orijentacije.

Ovim radom dan je prikaz postupnog smanjenja kontroliranih supstancija – freona u aerosol proizvodima u Plivi u razdoblju od 1990. do 1995. g. (Tablica 1. i Slika 1.).

Postupak zamjene se provodi kod aerosolnih proizvoda široke potrošnje (proizvodi za opću higijenu, za kozmetiku; deodoranti, lakovi za kosu, repelenti i insekticidi), a medicinski aerosolni proizvodi za sada nisu obuhvaćeni istom, budući takovi proizvodi zahtjevaju opsežnija ispitivanja (medicinska), a takova proizvodnja i u svjetskim razmjerima za sada ne doživljava znatne izmjene.

Tablica 1. Freoni u plivinim aerosolnim proizvodima od 1990. do 1995. g.

Godina	CFC 11 (kg)	CFC 11/12 (kg)	CFC 12 (kg)	CFC 12/114 (kg)	Ukupno CFC (kg)
1990.	7500	193310	78820	4750	284380
1991.	8400	87550	17000	950	113900
1992.	12600	179827	55912	3800	252139
1993.	2400	61450	30720	0	94570
1994.	0	63500	0	0	63500
1995.	2100	7300	0	0	9400
Ukupno	33000	592937	182452	9500	817889

Kod postupne zamjene freona u aerosolnim proizvodima za široku potrošnju razmatrane su slijedeće mogućnosti:

1) korištenje zamjenskih potisnih plinova:

a) ugljikovodika (propan, n- butan, izo- butan)

b) dimetileter-a

c) komprimiranih potisnih plinova -- ugljik (IV) oksid, dušik (IV) oksid,

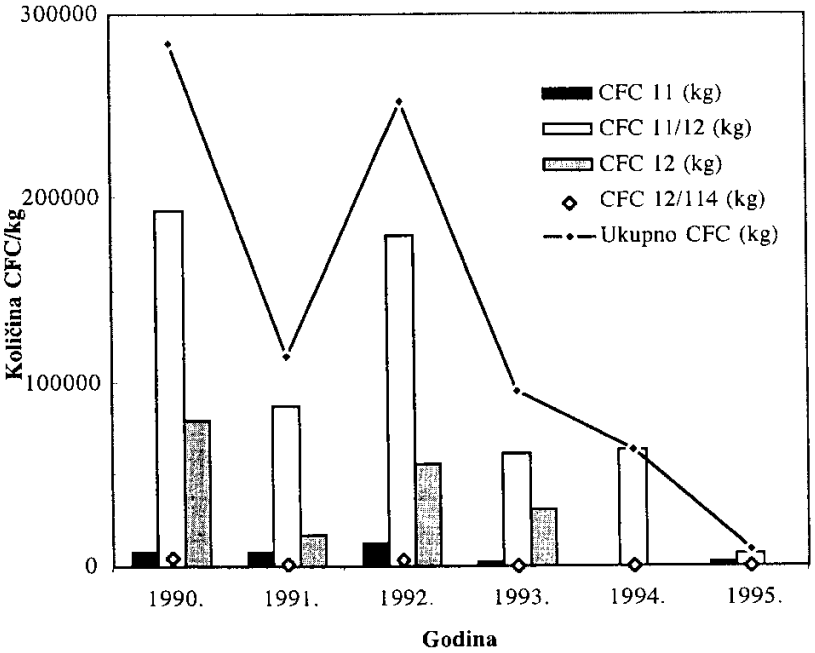
2) korištenje zamjena za aerosolne proizvode :

a) primjena mehaničkih načina raspršivanja ("natural" oblik)

b) stick- sistemi itd.

Osim toga uzete su u obzir prednosti i nedostaci pojedinih alternativnih rješenja – raspršivanje supstancije sa novim potisnim plinovima, zapaljivost i neškodljivost zamjenskih potisnih plinova, izmjene tehnološkog procesa i promjene na sistemu raspršivanja, kao i o ukupni troškovi takovih rješenja.

Ispitivanja su obavljena sa ugljikovodicima dimetileterom i smjesom propan – butan (n-butan i izo-butan). Najbolji rezultati zamjene freona u aerosolnim proizvodima postignuti su sa smjesom plinova – propan : butan = 30 % : 70 % (32 % izo-butana i 38 % n-butana).



Slika 1. Freoni (kg) u Plivinim aerosolnim proizvodima u razdoblju od 1990. do 1995. godine koji se proizvode u PP Kozmentika i higijena i PP Veterina i agrar

Iako se radi o zapaljivim plinovima rukovanje istih uz prateće mjere opreza je znatno lakše od hlapivog i vrlo zapaljivog dimetiletera. Osim toga smjesom plinova propan/butan postiže se vrlo dobro raspršivanje proizvoda, proizvodi punjeni takovom smjesom plinova vrlo su stabilni i ne oštećuju ozonski omotač (vidi Tablicu 2.)

Tablica 2. Rezultati zamjene kontroliranih supstancija – freona sa smjesom propan/ butan u plivinim aerosolnim proizvodima

Naziv proizvoda	Kontrolirana supstancija – freon	Godina zamjene kontrolirane supstancije	Zamjenska supstancija
GMIZIN SPRAY	CFC 11/12	1990.	PROPAN/BUTAN
NEOPITROID SPRAY	CFC 11/12	1990.	PROPAN/BUTAN
ASEPSOL AEROSOL SPRAY	CFC 11/12	1991	PROPAN/BUTAN
RALON PJENA ZA BRIJANJE	CFC 11/114	1993.	PROPAN/BUTAN

Ispitivanja su provedena i sa komprimiranim potisnim plinom ugljik (IV) oksid, međutim dokazano je da ugljik (IV) oksid ima higroskopna svojstva pa može uzrokovati kemijske reakcije sa supstancijom proizvoda i koroziju u limenci.

Kod spomenutih postupaka zamjena freona, uložena su znatna financijska sredstva budući su bile nužne izmjene u postojećim tehloškim postupcima. Osim toga znatna materijalna sredstva se izdvajaju i za punjenje plinova izvan tvornice, budući Pliva d.d. nema za sada osigurane tehnološke ni sigurnosne uvjete za punjenje plinova. Iz istog razloga planira se kompletno opremanje (punjenje aerosolnih proizvoda) unutar tvornice tj. izgradnja vlastite punionice, na čemu se osniva Plivin projekt " Zamjena CFC u PLIVI".

Osim spomenutih zamjena u Plivi d.d. se od 1994. g. provodi zamjena aerosolnih proizvoda sa novim oblicima proizvoda tzv. "natural" spray-evi kojima se raspršivanje postiže mehaničkim načinom U tablici 3. dan je prikaz takovih zamjena.

Tablica 3. Rezultati zamjene aerosolnih proizvoda sa natural spray-evima

Naziv proizvoda	Kontrolirana supstancija – freon	Godina zamjene kontrolirane supstancije	Zamjenska supstancija
GREEN MOON DEO. SPRAY	CFC 12	1994.	Natural spray (mehanički sistem)
ANTIPERSPI-RANS SPRAY	CFC 11/12	1994.	Natural spray (mehanički sistem)
DIPTEROL REPE-LENT SPRAY	CFC 11/12	1994.	Natural spray (mehanički sistem)
MOLIN SPRAY	CFC 11/12	1995.	Natural spray (mehanički sistem)

Prikazani proizvodi iziskivali su isto tako izmjene postojećih tehnoloških procesa a s time i znatna financijska ulaganja. Takovi proizvodi su ekološki prihvatljivi jer ne sadrže freone, konkurenti na svjetskom tržištu, i doprinose očuvanju čovjekova okoliša.

Uklanjanjem tj. zamjenama kontroliranih supstancija – freona iz Plivinih proizvoda sa drugim plinovima u razdoblju od 1990. do 1995. g. slijedi izostanak uvoza CFC 12 i CFC 12/114, a slijedi smanjenje ukupne potrošnje freona u 1995. g. na 3,3 % (9400 kg CFC) u odnosu na potrošnju iz 1990. g. (284 000 kg CFC).

Zahvala:

Zahvaljujem se dipl. inž. Dejanu Lukiću iz Plive PP Kozmetika i Higijena koji je danim podacima doprinjeo izradi ovog rada.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Barbalić, N.[1] i Jelavić, N.[2]

Temelji sustavne izgradnje i/ili poboljšanja postupka za ocjenu kakvoće zraka

Sažetak: *Opisan je nastanak imisijskih učinaka kod prijamnika u okolišu zbog prisustva onečišćujućih tvari u zraku. Naznačeni su temeljni čimbenici tog događanja, a njihovo značenje je iskazano definicijama. Ukazano je i na stohastičko obilježje imisijskih učinaka. Na temelju raščlambe putanje "onečišćeni zrak - imisijski učinci", postavljeni su uvjeti za provođenje postupka ocjene kakvoće zraka. U kratkim crtama, opisani su glavni sastavni dijelovi takvog postupka i ukazano je na neodređenosti koje utječu na pouzdanost zaključaka ocjene kakvoće zraka.*

Bases for systematic establishment of the air quality estimation procedure

Summary: *The genesis of the immission effects on the environmental receptors due to the air pollution were described. The main factors which influence the above mentioned unfolding were emphasized and their meaning was formulated by precise definitions. The stochastic character of immission effects was pointed out too.*

On the basis of the analysis of trajectory "polluted air - immission effects" conditions for the procedure of the air quality estimation were established. The elements of this procedure were described and the uncertainties which influence the accuracy of the conclusions regarding the air quality were underlined.

1. Uvod

Razlika među različitim uredbovnim i normirnim sustavima u svijetu (različite države i/ili zajednice država) glede postupaka i mjerila za ocjenu kakvoće zraka dokaz su prisutnosti brojnih nepoznanica na putanji "onečišćen zrak - imisijski učinci". Stalnim priljevom novih znanja prostor nepoznanica se sužava i stvaraju se uvjeti za uspostavu općeg i jedinstvenog sustava postupaka i mjerila za ocjenu kakvoće zraka - *pour tous les temps, pour tous les peuples.*

S obzirom na (vjerojatno beskonačan) broj utjecajnih čimbenika koji određuju putanju "onečišćeni zrak - imisijski učinci", idealizirani sklop postupaka i mjerila za ocjenu kakvoće zraka ne može se dostići (Barbalić, Jelavić, 1997, I). Međutim, sigurno je, tijekom vremena će se područje nepouzdanosti ocjene kakvoće zraka neprekidno sužavati. Dakle, načelo *"pour tous les temps"* valja tako i razumijevati: u značenju neprekidnog i pravovremenog prilagođivanja promjenama koje uvjetuje priljev novih znanja.

---

1 Nikola Barbalić, HEP - Sektor za termoelektrane
2 Vladimir Jelavić, EKONERG HOLDING

Temelj sustavne izgradnje i/ili poboljšanja postupka ocjene kakvoće zraka jest, u prvom redu, uočavanje i raščlamba nepoznanica duž putanje "onečišćeni zrak - imisijski učinci" i, zatim, jasno određenje značenja pojmova i utemeljenje relacija među pojedinim sastavnicama postupka.

2. Rizik imisijskih učinaka

Iz emisijskih izvora (prirodnih i uvjetovanih ljudskim djelatnostima), raznošenjem, u okolišni zrak dospijevaju onečišćujuće tvari - mijenja se (narušava se) kakvoća zraka, tj. stvaraju se uvjeti za nepovoljne imisijske učinke.

U svakoj točki promatranog prostora υ, u svakom trenutku motrenog razdoblja vremena $T(T \equiv [t_o,t_o + T])$, svakoj pojedinoj onečišćujućoj tvari ξ odgovara jedna određena vrijednost koncentracije. To su polja koncentracije kojima je, u prostoru υ i razdoblju T, potpuno određena prostorna i vremenska sadržanost onečišćujućih tvari. Slijede definicije (Barbalić, Jelavić, 1997, II):

D.1. Kakvoća zraka je odlika kojom se iskazuje očuvanost prirodnih svojstava zraka glede prostorne i vremenske sadržanosti onečišćujućih tvari, u svezi s mogućnostima njihovih nepovoljnih učinaka.[3]

Prema tomu:

D.2. Ocjena kakvoće zraka je skup formaliziranih postupaka za utvrđivanje (mjerenje) količine (kvantiteta) prostorne i vremenske sadržanosti onečišćujućih tvari u zraku u odnosu prema mogućnostima njima uvjetovanih nepovoljnih imisijskih učinaka.

Pojmu "prirodna svojstva zraka glede prostorne i vremenske sadržanosti onečišćujućih tvari" u definiciji *D.1.*, svakako bi valjalo dati šire tumačenje i preciznije određenje. Zasad, može se približno naslutiti, da bi to bio model "prostornih i vremenskih sadržanosti", koje se događaju u prizemnom atmosferskom sloju, unutar/iznad ekološki uravnoteženih sustava, izvan domašaja "umjetnih" i ekscesnih prirodnih emisijskih izvora i sl. No, to sigurno ne može biti "sintetički" čist zrak (dovoljno je npr. spomenuti neizbježnost i nužnost sadržanosti peludnih čestica u zraku, itd.)

Jedino ispravno mjerilo (kriterij) za uspostavu mjere kakvoće zraka su imisijski učinci koje u prijamnika mogu izazvati onečišćujuće tvari.

Uvjet za nastanak učinaka je prelaz onečišćujućih tvari iz zraka na prijamnike, tj. imisija. Izražava se imisijskim veličinama:

a) Imisijski tok: količina onečišćujuće tvari koja u jedinici vremena pređe iz zraka na prijamnika

b) Gustoća imisijskog toka: imisijski tok po jedinici površine u točkama ovojne površine prijamnika

c) Imisijska količina (doza): Količina onečišćujuće tvari koja u određenom vremenskom razmaku pređe iz zraka na prijamnika.

Ustrojstvo i količinski iznos imisije određeni su imisijskim i prijamskim uvjetima (Barbalić, Jelavić, 1997, II):

3 U Zakonu (1995) "... razumijeva se: Kakvoća zraka kao stupanj onečišćenosti zraka". Međutim, u definiciji D.1. pojmu kakvoća pridruženo je poželjno svojstvo, jer, prema Aniću (1996), jest: "kakvoća - odlika da se što razlikuje po poželjnim svojstvima (smjesi, izradi itd.) od drugog iste vrste; vrsnoća, kvaliteta". Također, rabljenje odrednice "stupanj kakvoće zraka" iziskuje prethodna objašnjenja.

D.3. Imisijski uvjeti prostora u razdoblju T jesu:

(i) polje koncentracija;

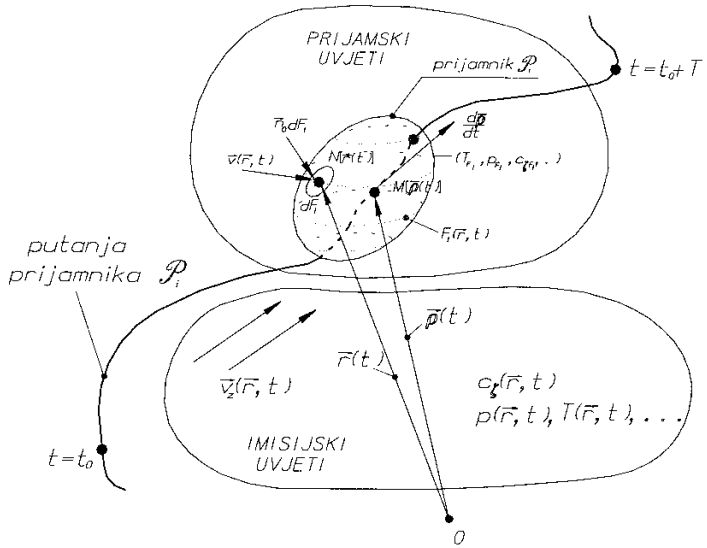
(ii) polja svih veličina (vektora brzine zraka, tlaka, temperature,...) koje utječu, tj. mogu utjecati, na vektor brzine onečišćujućih tvari na ovojnoj površi prijamnika.

D.4. *Prijamski uvjeti prijamnika P jesu:*

(i) položaj svake točke ovojne površi prijamnika u razdoblju T;

(ii) vrijednosti, u razdoblju T, svih svojstava prijamnika koja utječu na vektor brzine onečišćujućih tvari na ovojnoj površi prijamnika.

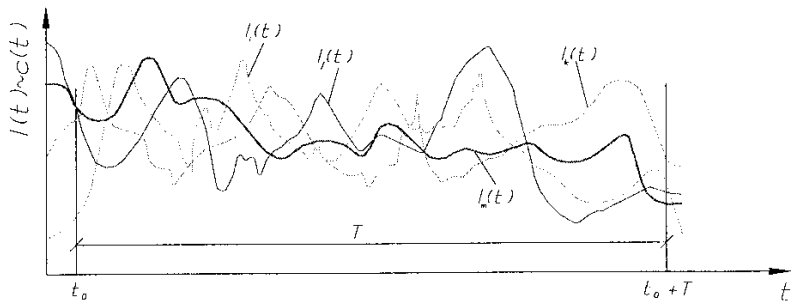
Na slici 1. shematizirano je prikazano značenje imisijskih i prijamskih uvjeta u ustrojstvu imisije onečišćujuće tvari ξ, za prijamnika P_i duž njegove putanje u prostoru v u razdoblju T.



Slika 1. Imisijski i prijamski uvjeti - sastavnice ustrojstva imisijskog prelaza *(prema Barbalić, Jelavić, 1997,II).*

Važnije oznake: $\overline{v}$ - vektor brzine onečišćujuće tvari; $\overline{v}_z$ - vektor brzine zraka; F_1 - ovojna površina; $\overline{n}_o$- jedinični vektor u točkama površiine F_1 ; M - središnja točka (npr. težište) prijamnika; N - točka površine F_1

Cjelovito, opis imisije onečišćujuće tvari ξ glede prijamnika P_i u razdoblju $[t_o,t_o + T] \equiv T$ znači poznavanje gustoće imisijskog toka u svakoj točki ovojne površine u tom razdoblju. Odista, za imisijske učinke u pojedinih grupa prijamnika, posebno ako su većih prostornih razmjera, raspodjela imisijskog toka po ovojnoj površini može biti vrlo značajna. No, radi pojednostavljenja, prihvatit će se da je za učinke u prijamnika P_i iz odabrane grupe prijamnika P dovoljno znakovita samo promjena imisijskog toka $I(t)$ u razdoblju T (tj. svaki prijamnik P_i grupe P je "sveden" na svoju središnju točku $M_i \equiv$ M – sl.1). Grafik funkcije $I(t)$ na slici 2. je primjer moguće promjene imisijskog toka tijekom razdoblja T (ostvarenje/realizacija funkcije $I(t)$ prijamnika P_i).



Slika 2. Realizacije slučajne funkcije imisijskog toka

U općem slučaju, promjena imisijskog toka nekog drugog (P_j) iz iste grupe prijamnika P, u istom prostoru υ i istom razdoblju T, razlikovat će se od promjene imisijskog toka prijamnika P_i, tj. promjena imisijskog toka $I(t)$ u razdoblju T je slučajna funkcija vremena. Tada pitanje definiranja jedne - mjerodavne (npr. srednje - $I_m(t)$) realizacije imisijskog toka za cjelokupnu grupu P zaslužuje osobitu pozornost.

Neka postoji (dovoljno gusta) ljestvica imisijskih učinaka α_i $(i=0,1,2...)$ koje u prijamnika grupe P može izazvati imisija onečišćujuće tvari ξ. Uz različite realizacije funkcija imisijskog toka, u svih N prijamnika grupe P trebalo bi tada očekivati i različite učinke.

Međutim, opravdano je pretpostaviti da se svaka realizacija $I(t)$ imisijskog toka, glede učinaka onečišćujuće tvari ξ, može iskazati skupom ograničenog broja značajki funkcije $I(t)$. To bi, npr., mogle biti statističke značajke (momenti) funkcije $I(t)$. Takav skup nazvat će se imisijski iskaz - $S[I(t)]$. Razvidno je da jednoj realizaciji (t) odgovara samo jedan iskaz $S[I(t)]$, ali da jednom imisijskom iskazu odgovara više (beskonačno mnogo) realizacija imisijskog toka.

Prirodni poredak među različitim imisijkim iskazima (ako postoji) u izravnoj je svezi s ljestvicom imisijskih učinaka u prijamnika. Međutim, odzivi pojedinih unutar grupe prijamnika P u općem slučaju su različiti te se unutar ukupne grupe P, pri nekom imisijkom iskazu $S_k[I(t)]$, može razmatrati samo vjerojatnost - rizik nastupanja određenog imisijskog učinka α_j. Za dovoljno veliki broj N prijamnika unutar grupe P rizik r_{jk} jednak je odnosu n_j/N, gdje je n_j broj prijamnika grupe P u kojih je pri imisijkom iskazu $S_k[(t)]$ učinak α_j već nastupio tj.:

D.5. *Rizik r_{ij} je vjerojatnost nastupanja imisijskog učinka α_i* pri imisijskom iskazu $S_j[I(t)]$.

3. Sastavnice postupka za razredbu kakvoće zraka

Temeljne sastavnice postupka za razredbu kakvoće zraka jest niz:

(i) odabir imisijskih prijamnika (u smislu grupe) glede kojih treba vrednovati kakvoću zraka;

(ii) odabir ljestvice imisijskih učinaka u odabranih grupa prijamnika;

(iii) određivanje relacije: koncentracijski iskaz - imisijski tok;

(iv) određivanje relacije: imisijski tok - imisijski učinci;

(v) pridruživanje mjere kakvoći zraka; granične razine kakvoće zraka.

Navest će se, ukratko, glavne značajke gornjeg niza.

(i) Imisijski prijamnici: u središtu zanimanja je čovjek dakle i svi prijamnici koji izravno uvjetuju čovjekov život i opstanak; zatim, prema opadajućoj ljestvici značajnosti, prijamnici koji čine sadržaj čovjekove dobrobiti, itd. i, konačno, svi prijamnici koji ne znače neželjenu (nepovoljnu) sadržinu okoliša. Ne postoji jedna opća ljestvica značajnosti prijamnika: ona ovisi o subjektivnim stajalištima svakog pojedinca, užih i širih društvenih zajednica. Međutim, i opravdano je da različitim zajednicama i raznim okruženjima, zbog njihovih osobitosti i različitih interesa, odgovaraju i različite ljestvice značajnosti imisijskih prijamnika - to vrijedi samo u području nižih razina značajnosti; jer čovjek je sigurno jedinični element svakog takvog poretka, a značajnost "ostalih" prijamnika nužno je procijeniti prikladnim težinskim udjelima niže vrijednosti.

(ii) Imisijski učinci: Odabranim grupama prijamnika nužno je pridružiti ljestvicu učinaka (glede određene onečišćujuće tvari). Ljestvica učinaka samo se izuzetno može iskazati neprekidnim nizom "vrijednosti", a rijetko se može učiniti i dovoljno gustom. Prirodno, zanimanja za gušćom ljestvicom učinaka veće je za prijamnike na višoj razini značajnosti.

(iii) Relacija: koncentracijski iskaz - imisijski tok: Realizacija funkcije imisijskog toka pojedinog prijamnika grupe P ovisi o realizacijama imisijskih i prijamskih uvjeta (*D.3.*, *D.4.* - sl.1.). Na temelju raščlambe značenja stohastičke znakovitosti imisijskih i prijamskih uvjeta razrađen je model veze polja koncentracija i mjerodavne realizacije imisijskog toka grupe prijamnika P, ukratko:

a) uvjetima navedenim pod (ii) u definicijama *D.3.* i *D.4.* oduzima se svojstvo slučajnosti: znači, imisijski tok u razdoblju T ovisi samo o realizacijama polja koncentracija i prijamnikove putanje,

b) u presjeku slučajnih događaja - putanje i polja koncentracije - svakom prijamniku grupe P odgovara jedna realizacija promjene koncentracije u razdoblju T,

c) skupu realizacija imisijskog toka svih N prijamnika (N dovoljno veliko) odgovara mjerodavna (ne mora biti srednja) realizacija promjene koncentracija za čitavu grupu P prijamnika,

d) procjena mjerodavne promjene koncentracija na temelju realizacije (ustanovljene mjerenjem) polja koncentracija prostora u razdoblju T (uz raščlambu svojstava vremenske stacioniranosti i prostorne homogenosti te uvjeta primjene ergodijskog iskaza),

e) utvrđivanje koncentracijskog iskaza prostora u razdoblju T:

D.6. Koncentracijski iskaz je skup ograničenog broja veličina kojima se, za određeni prostor i određeno vremensko razdoblje, iskazuje sadržanost onečišćujućih tvari u zraku.

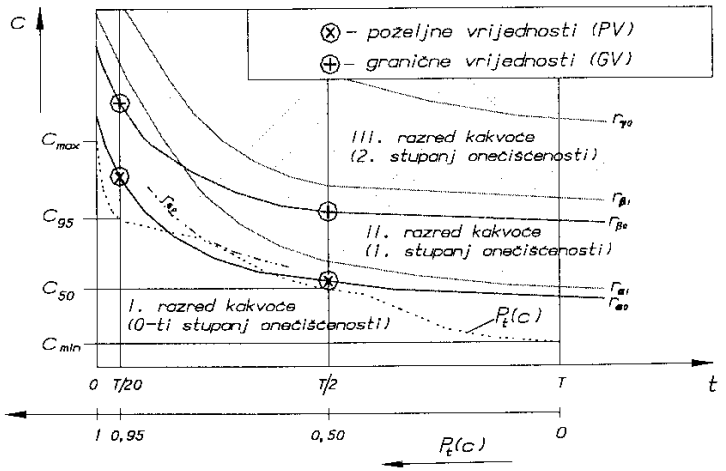
(iv) Relacija: imisijski tok - imisijski učinci: Na temelju stvarnih realizacija funkcija imisijskog toka (ako su i poznate) izravno određivanje relacije: imisijski tok - imisijski učinci nije moguće, a i besmisleno je ako se, prethodno, (stvarna) realizacija imisijskog toka ne bi izrazila odgovarajućim imisijskim, tj. koncentracijskim iskazom. U osnovi dva su "granična" postupka kojima se taj prijepor nadilazi:

a) Toksikološka istraživanja: Uzorci prijamnika grupe P (ili njoj odgovarajuće "model - grupe" R: npr. čovjek - laboratorijske životinje) izlažu se unaprijed zadanim, modeliranim funkcijama imisijskog toka (promjene koncentracije) onečišćujuće tvari ξ i utvrđuju se učinci prema nekoj izabranoj ljestvici koja je znakovita za onečišćujuću tvar ξ. Valjalo bi modelirane funkcije oblikovati prema nizu vjerojatno očekivanih cjelovitih imisijskih (koncentracijskih) iskaza, no uobičajeno se primjenjuju najjednostavniji oblici (npr., uočavaju se učinci pri jednoj nepromjenjivoj vrijednosti imisijskog toka). Uvijek se javlja pitanje kako i s koliko pouzdanosti rezultate toksikoloških istraživanja pridružiti imisijskim tokovima u stvarnosti. Toksikološka istraživanja ograničena su na srazmjerno kratka vremenska razdoblja te su i pripadni rezultati mjerodavni za procjenu učinaka pri kratkotrajnoj izloženosti onečišćujućoj tvari ξ.

b) Epidemiološka istraživanja: imisijski učinci izravno se povezuju sa koncentracijskim iskazima iz prostora υ u razdoblju T. Međutim, na iste te učinke mogu utjecati, tj. sigurno utječu, imisijski tokovi "ostalih" onečišćujućih tvari, vanjski (nekontrolirani) čimbenici, imisijski tokovi iz ranijih razdoblja itd. Praktički, rezultat epidemiološkog istraživanja postoji ako postoji značajna (signifikantna) razlika koncentracijskih iskaza onečišćujuće tvari ξ iz prostora υ i razdoblja T u odnosu prema drugom prostoru υ' i/ili razdoblju T', uz istodobno neznačajne razlike svih ostalih čimbenika koji bi mogli utjecati na učinke znakovite za onečišćujuću tvar ξ.

Teškoću u objedinjavanju rezultata toksikoloških i epidemioloških istraživanja, uz već navedene osobitosti, predstavlja i međusobno nesuglasje značenja vremenske mjere razdoblja nužnih za nastanak učinaka.

(v) Mjera i granične razine kakvoće zraka: Ako je, u odnosu prema određenoj onečišćujućoj tvari ξ, svakom koncentracijskom iskazu, za svaki od uvažavanih prijamnika, moguće pridružiti skup rizika imisijskih učinaka, ispunjen je nužan uvjet za izradu mjere kakvoće zraka (u odnosu prema onečišćujućoj tvari ξ). Za cjelovito i pouzdano vrednovanje kakvoće zraka, na razini koju dopuštaju postojeća znanja, nužno je ispuniti dopunske uvjete koji se, pretežito, svode na mjerila pouzdanosti ranije nabrojanih relacija i uopćenje mjerila glede svih uvažavanih prijamnika. Prirodno, vrednovanje je nužno "proširiti" na sve (sve bitne) onečišćujuće tvari i, po mogućnosti, njihovo usporedno djelovanje.



Slika 3. Idealizirani primjer razredbe kakvoće zraka

Naredni korak bio bi izbor graničnih razina kakvoće zraka, stupnjeva onečišćenosti - tj. razreda (kategorija) kakvoće zraka. Slijedom idealiziranog primjera (sl.3.) iskazana je, *grosso modo*, suština tog postupka, i to samo za jednu onečišćujuću tvar ξ i jednu grupu prijamnika P.

Neka vrijedi: a) poznata je ovisnost rizika r *(D.5.)* nastupanja raznih imisijskih učinaka u ovisnosti o vremenu t^* izloženosti prijamnika grupe P onečišćujućoj tvari ξ čija je koncentracija c. Na slici 3. $r_{\alpha 0}$ označava krivulju početka mogućnosti nastupanja rizika α (p=0), a $r_{\alpha 1}$ krivulju početka sigurnog nastupanja događaja α (p=1): suglasno tomu slijede značenja i krivulja $r_{\beta 0}$, $r_{\beta 1}$, $r_{\gamma 0}$... b) upravo se "mogućnost nastupanja" učinaka α,β,γ... bira za granične razine, c) približno, granične razine izražavaju se, kao što je to najčešće uobičajeno, samo dvjema vrijednostima - za dugotrajnu i kratkotrajnu izloženost (npr. Uredba, 1996.) - ovdje se porede sa c_{50} *i* c_{95}: PV_{50}, PV_{95}, GV_{50}, GV_{95},.. d) određena je mjerodavna realizacija $c(t^{**})$ koncentracije onečišćujuće tvari ξ, u prostoru υ i razdoblju T, i na temelju nje određena je krivulja raspodjele vremena t^{**}, trajanja koncentracije c. Par (c_{50}, c_{95}) je jedan od mogućih imisijskih iskaza - mada vrlo "sužen" glede krivulja $r_{\alpha 0}$, $r_{\beta 0}$...: dovoljan je za poređenje sa PV, GV, ... vrijednostima, e) granične razine (krivulje r - cjelovito, a PV, GV,... vrijednosti - približno) razgraničavaju razrede (kategorije) kakvoće i stupnjeve onečišćenosti zraka, f) ako postoji relacija među "vremenskim razmjerima" t^* i t^{**}, može se izvršiti razredba (kategoriziranje) kakvoće zraka.

Pretpostavi li se da je u razmatranom primjeru $t^*=t^{**}$, slijedi, npr. (sl.3.): (i) zrak je stvarno II razreda, (ii) zaključak poređenja prema PV, GV,.. vrijednostima jest: zrak je I razreda, (iii) točna ocjena kakvoće (unutar razreda) određena je krivuljom - dodirnicom $r_{\xi p}$. Stupanj neodređenosti ocjene kakvoće zraka u uobičajenoj primjeni svakako je veći nego što bi se moglo zaključiti prema netom navedenom primjeru. Dovoljno je spomenuti pitanja "usporedbe vremenskih razmjera" nizova mjernih rezultata dobivenih prema različitim vremenima usrednjavanja ili pitanja usklađivanja i prilagodbe rezultata raznih i različitih toksikoloških i epidemioloških istraživanja.

Zaključak

Jedino ispravno mjerilo za uspostavu mjere kakvoće zraka su imisijski učinci koje u prijamnika mogu izazvati onečišćujuće tvari. Nužno je, zbog toga, odrediti zbivanja duž putanje: prostorna i vremenska sadržajnost onečišćujućih tvari - prelaz na prijamnike u ovisnosti o imisijskim i prijamskim uvjetima - utvrđivanje rizika nastupanja pojedinih imisijskih učinaka - ustanovljenje graničnih razina, tj. razreda (kategorija) kakvoće zraka. Raščlamba niza sastavnica duž te putanje, njihove međusobne relacije i utvrđivanje razine pouzdanosti nužni su uvjeti ugođenog postupka za ocjenu kakvoće zraka.

Literatura

Anić V. (1996), Rječnik hrvatskoga jezika, Novi liber, Zagreb

Barbalić N., Jelavić V. (1997) Ocjena kakvoće zraka: (I) Sastavnice postupka ocjene kakvoće zraka; imisijske veličine i značajke mjernih vrijednosti koncentracije onečišćujućih tvari, Gospodarstvo i okoliš 5, br, 26. str. 209-215; (II) Značenja imisijskih i prijamskih uvjeta u imisijskom prelazu (u tisku): Gospodarstvo i okoliš;

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (1996), Narodne novine br. 101. str. 4198-4200;

Zakon o zaštiti zraka (1995), Narodne novine br. 48., str. 1452-1458

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Flegar, LJ.[1]

Normizacija u području kakvoće zraka

Sažetak: *Jedna od osnovnih djelatnosti Državnog zavoda za normizaciju i mjeriteljstvo je uređenje sustava normi u Republici Hrvatskoj. Pri tome, uređenje sustava normi nije samo zamjena naslijeđenih pretežno zastarjelih normi novim normama nego uspostava novog, drugačijeg sustava normi u skladu s međunarodnim i europskim normama.*

Prihvaćanjem međunarodnih odnosno europskih normi kao hrvatskih normi omogućuje se ukidanje tehničkih zapreka trgovini i uključivanje hrvatskog gospodarstva na svjetsko odnosno europsko tržište roba i usluga.

U Republici Hrvatskoj je za područje kakvoće zraka osnovan jedan tehnički odbor koji obuhvaća područja rada međunarodnog tehničkog odbora ISO/TC 146 i dvaju europskih tehničkih odbora CEN/TC 137 i CEN/TC 264. Tehnički odbor je do sada pripremio dvije norme - HRN ISO 4225:1997 i HRN ISO 4226:1997 za objavljivanje i predložio da se 16 međunarodnih normi prihvati u izvornom obliku.

Standardization in the field of air quality

Summary: *One of the main activities of the State Office for Standardization and Metrology is establishing of the standardization system in Republic of Croatia. This does not mean just substitution of the standards now mainly out of date with the new ones. It means establishing a system of standards that is equivalent to the International standards and European standards.*

Adoption of International standards and/or European standards as Croatian standards remove one of the main technical barriers to trade and enable the presence of the Croatian economy at the global market of products and services.

In Croatia one Technical Committee (TC 146) has been founded dealing with standardization in the air quality field. Its activities include those of the International Technical Committee (ISO/TC 146) and those of two European Technical Committees (CEN/TC 137 and CEN/TC 264). Our Technical Committee TC 146 has prepared two standards for publishing and has proposed 16 International standards for adoption as Croatian standards.

---

1 Ljerka Flegar, Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo, Zagreb

Temelji uspostave normizacije u Hrvatskoj

Republika Hrvatska je svojim osamostaljenjem od 8. listopada 1991. godine preuzela nadležnost nad sustavom standardizacije (normizacije) i atestiranja (potvrđivanja/certificiranja) od bivše države temeljem Zakona o preuzimanju Zakona o standardizaciji (Narodne novine broj 53/91).

Poslovi uspostave, provođenja i promicanja sustava normizacije u Republici Hrvatskoj i zastupanja Republike Hrvatske u međunarodnim i regionalnim normirnim organizacijama dodijeljeni su Republičkom zavodu za normizaciju i mjeriteljstvo osnovanom temeljem Zakona o ustrojstvu republičke uprave (Narodne novine broj 73/91). Zakonom o ustrojstvu i djelokrugu ministarstava i drugih tijela državne uprave (Narodne novine broj 55/92) naziv Zavoda se mijenja u Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo (DZNM).

Zakonom o preuzimanju Zakona o standardizaciji (Narodne novine broj 53/91) također su preuzeti u pravni sustav Republike Hrvatske svi podzakonski akti (pravilnici, naredbe) i norme donesene temeljem tog Zakona do 8. listopada 1991. godine.

Uspostavom baze podataka o preuzetim normama i njihovom analizom po starosti, stupnju obveznosti primjene i usklađenosti s međunarodnim normama dolazimo do podataka da je prosječna starost 11477 preuzetih normi preko 15 godina, 73% ih je bilo s obvezatnom ili djelomice obvezatnom primjenom i samo oko 30% s nekim od stupnjeva usklađenosti s međunarodnim normama (26% je u skladu, 3% djelomice u skladu, a samo 2% ih je istovjetno s međunarodnim normama).

Ovakvo stanje normi u suprotnosti je s kretanjima normizacije u gospodarski razvijenim zemljama i prepreka uključivanju hrvatskog gospodarstva na europsko i svjetsko tržište roba i usluga.

Pravni temelj za uređenje novog sustava normizacije u Republici Hrvatskoj postavljen je donošenjem Zakona o normizaciji (Narodne novine broj 55/96). Ovim Zakonom utvrđeno je izdavanje hrvatskih normi kao dokumenata čija je primjena dragovoljna, a podzakonskim se aktima definiraju temeljni zahtjevi za proizvode, procese i usluge koji bitno utječu na život, sigurnost i zdravlje ljudi i zaštitu flore, faune i okoliša te načini udovoljavanja tim zahtjevima. Stvorena je i pravna osnova za uspostavu sustava ocjenjivanja sukladnosti propisanim zahtjevima i potrebne infrastrukture (ispitni laboratoriji, ovlaštene ustanove, sustav njihovog ovlašćivanja, akreditacijsko tijelo).

Radi što bržeg uključivanja Republike Hrvatske u tokove međunarodne i europske normizacije za naše je stručnjake okupljene u stručnim tijelima DZNM-a (tehničkim odborima) važno da imaju pristup dokumentima koje pripremaju međunarodne i europske organizacije za normizaciju, a to je moguće učlanjivanjem DZNM-a, odnosno Republike Hrvatske u te organizacije.

DZNM je nakon primanja Republike Hrvatske u Ujedinjene narode, što je bio formalan uvjet, postao član međunarodnih organizacija za normizaciju ISO (International Organization for Standardization) i IEC (International Electrotechnical Commission) i kontaktno mjesto CAC-a (Codex Alimentarius Commission), međunarodne organizacije za donošenje međunarodnih normi u području prehrambenih proizvoda. CAC je zajedničko tijelo Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) i Organizacije za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (FAO).

Odmah nakon osnivanja DZNM-a poduzeti su koraci i za priključivanje europskim organizacijama CEN-u (European Committee for Standardization), CENELEC-u (European Committee for Electrotechnical Standardization) i ETSI-u (European Telecommunication Standards Institute). Za sada je DZNM, kao nacionalna normirna ustanova član ETSI-a, pridruženi član CEN-a, a u ime Hrvatskog elektrotehničkog povjerenstva (u osnivanju) i pridruženi član CENELEC-a.

S obzirom na to da je pristup obavijestima o europskoj normizaciji kao i europskim normama, sudjelovanje u radu europskih tehničkih odbora te prihvaćanje europskih normi kao nacionalnih normi omogućeno i pridruženim članovima to je postizanje statusa pridruženog člana za DZNM vrlo značajno jer omogućuje da se već sada mogu prihvaćati europske norme kao hrvatske norme.

Uloga međunarodne i europske normizacije

Stvaranje globalnog tržišta potiskuje značaj nacionalnih normizacija u smislu neovisnog i samostalnog uređenja određenih područja na razini pojedine zemlje i u prvi plan ističe međunarodnu normizaciju.

Pristup globalnom tržištu roba i usluga pojedinoj zemlji omogućen je potpisivanjem *Sporazuma o tehničkim preprekama trgovini* Svjetske trgovinske organizacije - WTO (World Trade Organization).

Potpisnici Sporazuma se obvezuju, između ostaloga, da neće pripremati, usvajati ili primjenjivati tehničke propise koji bi mogli, bilo namjerno bilo nenamjerno, nepotrebno otežavati odvijanje međunarodne trgovine. U tu svrhu tehnički propisi ne smiju biti restriktivniji nego što je to potrebno da se zadovolje zakoniti ciljevi pojedine zemlje kao npr. nacionalna sigurnost, sprečavanje protuzakonitih djela, zaštita sigurnosti i zdravlja ljudi, flore i faune te okoliša. Potpisnici se Sporazuma također obvezuju da će pri donošenju tehničkih propisa upotrebljavati sve međunarodne norme ili njihove dijelove, bilo da su one već usvojene ili su pred usvajanjem, osim ako se njihovom primjenom ne bi mogli zadovoljiti navedeni zakoniti ciljevi te da će članicama WTO-a davati sve podatke o propisima, normama i postupcima ocjene sukladnosti i o sudjelovanju u međunarodnim sporazumima i shemama za ispitivanje, potvrđivanje (certifikaciju) i ovlašćivanje (akreditaciju).

Svjetska trgovinska organizacija je u Dodatku 3 Sporazuma o tehničkim preprekama trgovini dala *Pravila dobre prakse za pripremu, prihvaćanje i primjenu normi* koja podrazumijevaju usvajanje i primjenu međunarodnih normi. Zbog toga je, radi usklađivanja normi na najširoj mogućoj osnovi, potrebno da se nacionalne normirne ustanove angažiraju, u granicama svojih mogućnosti, na donošenju međunarodnih normi u međunarodnim tijelima za normizaciju.

Nacionalna normirna ustanova okuplja stručnjake u stručnim tijelima (tehničkim odborima) za pojedina područja normizacije, a uključivanjem predstavnika koji svojim radom u međunarodnim djelatnostima normizacije zastupaju interese svoje zemlje sudjeluje u stvaranju normi najviše razine - međunarodnih normi. Međunarodna norma prihvaćena konsenzusom svih predstavnika nacionalnih normirnih ustanova postaje tako prihvatljiva za uključivanje u nacionalni sustav normi jer predstavlja i interese i mogućnosti svake zemlje izražene tijekom stvaranja međunarodne norme.

Svaki osnovani tehnički odbor može se uključiti u normizaciju na međunarodnoj razini praćenjem rada međunarodnih tehničkih odbora kao djelatni član (Participant-member), odnosno u svojstvu promatrača (Observer-member) već prema stručnim i materijalnim mogućnostima za uključivanje.

Uspostavivši Europsku uniju, zemlje su se članice Ugovorom obvezale uspostaviti zajedničko tržište u kojem će tehničke zapreke slobodnoj trgovini roba i usluga biti uklonjene tehničkom harmonizacijom. Do 1985. godine politika je Unije bila da se tehničke zapreke uklone harmonizacijom prizvođačkih specifikacija uključenih u smjernice za svaku kategoriju proizvoda. Nacionalno zakonodavstvo pojedine zemlje članice moralo se uskladiti s odredbama tih smjernica. Međutim, takav je pristup bilo sve teže razvijati. Zbog toga je 1985. godine usvojen "Novi pristup" ("New approach") tehničkoj harmonizaciji i normama, kojim su samo bitni zahtjevi za sigurnost ljudi, štednju energije ili drugi zahtjevi od općeg interesa definirani zakonskim instrumentima (propisima) dok su pojedine tehničke specifikacije definirane normama (europske norme). Tako europske norme postaju instrument ekonomske i industrijske integracije unutar europskog tržišta, ali i tehnička osnova zakonodavstvu, posebno kod definiranja tehničkih specifikacija za proizvode i usluge ili za ispitne metode koje će se upotrebljavati u drugim područjima koja ulaze u područje zakonodavstva EU.

Europske norme su i sredstvo za primjenu međunarodnih normi u zapadnoj Europi. Naime, europske organizacije za normizaciju, kad god je moguće, rade zajedno s međunarodnim organizacijama za normizaciju. Suradnja europske organizacije za normizaciju CEN s međunardnom organizacijom za normizaciju ISO temelji se na Bečkom sporazumu (Vienna Agreement) sklopljenom 1991. godine. Ovim sporazumom CEN potvrđuje prvenstvo radu na međunarodnoj razini radi izbjegavanja umnažanja posla i uporabu međunarodnih rezultata rada gdje god je moguće.

S obzirom na to da priprema normi zahtijeva materijalna sredstva i dosta vremena, da bi se izbjeglo umnažanje posla na različitim razinama osnovana je 1970. godine Skupina dužnosnika vlada odgovornih za politike normizacije, kasnije nazvana Radna skupina za tehničku harmonizaciju i politike normizacije (Working Party on Technical Harmonization and Standardization Policies) pod pokroviteljstvom UN Ekonomskog povjerenstva za Europu (UN/ ECE). Ova radna skupina uspostavljena je kao stalni međunarodni forum predstavnika vlada zemalja Europske unije, EFTA-e, srednje i istočne Europe, Kanade, Izraela i SAD radi tehničke harmonizacije, uspostave kontakata, izmjene obavijesti i pripreme preporuka vezanih za norme, ocjenjivanje sukladnosti, potvrđivanje (certificiranje) i sporazume o uzajamnom priznavanju. Radna skupina je izradila *Preporuke o politikama normizacije* koje se osnivaju na WTO Pravilima dobre prakse za pripremu, prihvaćanje i primjenu normi.

Radna skupina je utvrdila četiri glavna cilja svoga rada:

- zaštita zdravlja i sigurnosti ljudi
- poboljšavanje okoliša
- promicanje znanstvene i tehničke suradnje
- uklanjanje tehničkih zapreka međunarodnoj trgovini koje proizlaze iz međunarodnih normi i tehničkih propisa te njihove primjene.

Nacionalne normirne ustanove gospodarski razvijenih zemalja posljednjih desetljeća prolaze kroz razdoblje intenzivnih promjena - djelatnost izrade i donošenja nacionalnih normi postupno se ali neprekidno smanjuje i ustupa mjesto višestruko povećanoj djelatnosti regionalne i međunarodne normizacije. Nacionalne normirne ustanove zemalja u tranziciji također već grade svoje sustave normizacije na novim temeljima koji će im omogućiti priključivanje na svjetsko tržište roba i usluga. U Republici Hrvatskoj ovaj proces izgradnje novog sustava normizacije tek je počeo, a za njegov brži napredak potrebno je uz donošenje propisa u skladu s novim zahtjevima, osnivanje

potrebnih ustanova za primjenu sustava normizacije i djelatno uključivanje cjelokupne stručne javnosti u pripremu novih hrvatskih normi.

Norme za kakvoću zraka

Normizacijom u području kakvoće zraka bavi se jedan tehnički odbor pri Međunarodnoj organizaciji za normizaciju (ISO), ISOTC 146 - Air Quality i tri tehnička odbora pri Europskom odboru za normizaciju (CEN): CEN/TC 137 - Assessment of Workplace Exposure, CEN/TC 243 - Cleanroom Technology i CEN/TC 264 - Air Quality.

ISO/TC 146 Air quality osnovan je 1971. godine. Područje njegova rada obuhvaća normizaciju nazivlja i definicija pojmova, uzimanja uzoraka, mjerenja i izvještavanja o obilježjima zraka. Granice prihvatljivosti kakvoće zraka ne ulaze u područje rada ovog tehničkog odbora.

Rad Tehničkog odbora ISO/TC 146 odvija se u 6 pododbora i 38 radnih skupina:

PO 1	Emisija stacionarnih izvora	(7 RS)
PO 2	Atmosfera radnog mjesta	(5 RS)
PO 3	Okolna atmosfera	(12 RS)
PO 4	Opća gledišta	(5 RS)
PO 5	Meteorologija	(5 RS)
PO 6	Zrak unutarnjeg prostora	(4 RS)

Tehnički odbor ima više od 50 pripremljenih nacrta odnosno objavljenih međunarodnih normi i tehničkih izvještaja. (Popis u prilogu 1)

CEN/TC 137 - Assessment of workplace exposure osnovan je 1988. godine. Područje njegova rada je normizacija u području procjene izlaganja ljudi agensima na radnom mjestu, uključujući planiranje i izvođenje mjerenja ali ne uključuje utvrđivanje graničnih vrijednosti.

Rad tehničkog odbora odvija se u 4 radne skupine i do sada ima 11 pripremljenih nacrta odnosno objavljenih europskih normi. (popis u Prilogu 2)

CEN/TC 243 - Cleanroom technology osnovan je 1990. godine. Područje njegova rada je normizacija i razvrstavanje kontroliranih prostora (čista soba), utvrđivanje jedinstvenih kriterija za praćenje onečišćavanja; upute za dizajniranje prostora uzimajući u obzir različite izvore onečišćenja; zrak, tekućina, tvari, oprema, osoblje itd. kao i njihovo međudjelovanje; pogodnost upravljanja; utvrđivanje metoda prihvaćanja i metoda praćenja tijekom uporabe; čuvanje zapisa.

Rad tehničkog odbora odvija se u 4 radne skupine i do sada ima 9 pripremljenih nacrta odnosno objavljenih europskih normi. (popis u Prilogu 3)

CEN/TC 264 - Air quality osnovan je 1990. godine. Područje njegova rada je normizacija metoda karakterizacije kakvoće zraka emisija, okolnog zraka , zraka u zatvorenom prostoru, plinova u i iz zemlje i deponija, metoda mjerenja onečišćenja zraka (npr. čestica, plinova, mirisa, mikroorganizama) i metoda određivanja sposobnosti sustava čišćenja plinova. Područje rada ne obuhvaća određivanje graničnih vrijednosti onečišćenja zraka; radne prostore i čiste sobe; radioaktivne tvari.

Rad tehničkog odbora odvija se u 7 radnih skupina i do sada ima 8 pripremljenih nacrta odnosno objavljenih europskih normi. (popis u Prilogu 4)

Tehnički odbor za kakvoću zraka u Republici Hrvatskoj

Tehnički odbor TO 146 - Kakvoća zraka, Državnog zavoda za normizaciju i mjeriteljstvo (DZNM), osnovan je 4. travnja 1995. Oznaku i naziv ima prema tehničkom odboru međunarodne organizacije za normizaciju (ISO/TC 146 - AIR QUALITY). Od srpnja 1995. godine DZNM je prihvaćen kao član promatrač (O-član) Tehničkog odbora ISO/TC 146 Međunarodne organizacije za normizaciju, a od 20. studenog 1996. godine prijavljen je u svojstvu pridruženog člana europskog tehničkog odbora CEN/TC 264.

Područje rada tehničkog odbora je normizacija u području kakvoće zraka, uključujući definicije pojmova, uzimanje uzoraka, mjerenje i izvještavanje o obilježjima zraka.

Tehnički odbor obuhvaća, za sada, područje rada:

ISO/TC 146 AIR QUALITY
CEN/TC 137 ASSESSMENT OF WORKPLACE EXPOSURE
CEN/TC 264 AIR QUALITY

Međunarodna i europska normizacija ne uključuju u područje rada tehničkih odbora granice prihvatljivosti kakvoće zraka pa se ni naš tehnički odbor neće baviti određivanjem granica prihvatljivosti kakvoće zraka.

Na drugom sastanku Tehničkog odbora TO 146 održanom 28. rujna 1995. prihvaćeno je da se u skladu s ustrojem ISO/TC 146 formiraju, za sada, samo 4 pododbora (PO):

PO 1 Emisije
PO 2 Radna atmosfera
PO 3 Vanjska atmosfera i
PO 4 Opća polazišta.

Za pododbore ISO/TC 146/SC 5 - Meteorologija i ISO/TC 146/ SC 6 - Atmosfera zatvorenih prostora za sada nisu osnovani kod nas odgovarajući pododbori jer još nema pripremljenih dokumenata iz tog područja.

Iz područja kakvoće zraka preuzeta je temeljem Zakona o standardizaciji ("Narodne novine" broj 53/91) samo jedna norma (Z. BO. 001/1991) koja je prestala vrijediti danom stupanja na snagu *"Pravilnika o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima"* ("Narodne novine" 92/93), a koji je u nadležnosti Ministarstva rada i socijalne skrbi.

Na drugom sastanku Tehničkog odbora TO 146 prihvaćen je plan rada pojedinih pododbora koji obuhvaća razmatranje do sada objavljenih međunarodnih normi (ISO), nacrta međunarodnih normi (ISO/DIS) i tehničkih izvještaja (ISO/TR), normi europske organizacije za normizaciju (CEN) te organizacija za normizaciju drugih zemalja (DIN, BSI, NNI, ANSI) pa će se predložiti prihvaćanje međunarodnih ili europskih normi kao hrvatskih normi ili, u nedostatku ovih, da se prihvati neka druga norma, ako odgovara našim potrebama.

Stručnjaci okupljeni u Tehničkom odboru TO 146 do sada su pripremili nacrte dviju hrvatskih normi - HRN ISO 4225:1997, *Kakvoća zraka - Opća gledišta - Rječnik (ISO 4225:1994)* i HRN ISO 4226:1997, *Kakvoća zraka - Opća gledišta - Mjerne jedinice (ISO 4226:1993)* za koje je završen i period javne rasprave. Na četvrtom sastanku TO 146 održanom 15. svibnja 1997. godine usvojen je prijedlog da se 16 međunarodnih normi prihvati u izvornom obliku. Prijedlog će biti objavljen za javnu raspravu u Glasilu zavoda i ako ne bude primjedbi na predloženi popis normi one će se prihvatiti za sada bez prevođenja, a prijevodi će se pripremati prema potrebama i mogućnostima.

Izvori podataka

1.Mr. sc. S. Zima, dipl. ing., Normizacija u Hrvatskoj, 13. Dani Društva plastičara i gumaraca, 27. rujna 1995.

2.Mr. sc. S. Zima, dipl. ing., Hrvatska normizacija danas, Godišnja skupština Hrvatskog društva za normizaciju, 9. svibnja 1996.

3.WTO Agreement on Technical Barriers to Trade, Annex 3, Code of Good Practice for the Preparation, Adoption and Application of Standards

4.Working Party on Technical Harmonization and Standardization Policies, Recommendation on Standardization Policies, UN / ECE, Geneva 1996.

5.Council Resolution on a new approach to technical harmonization and standards 85/C 136/01

6.Council Resolution on the role of European Standardization in the European economy 92/C 173/01

7.CEN/CENELEC The New Approach, Legislation and standards on the free movement of goods in Europe, 2nd ed. updated, 1997-01

8.CEN/CENELEC Memorandum No 1, Status of the European Standard, ed. 2, 1988

9.ISO and CEN, Application of CEN/CENELEC Internal Regulations in the framework of the Vienna Agreement, Revision, October 1995

10.Dr. sc. M. Fugaš, dipl. ing., Lj. Flegar, dipl. ing., TO 146 - Kakvoća zraka, Glasilo zavoda, 1-2/96

Popis međunarodnih normi i prijedloga normi iz područja rada ISO/TC 146

Oznaka TO/PO	Oznaka norme	Naziv norme
TO 146 Kakvoća zraka	ISO 7708:1995	Air quality - Particle size fraction definitions for health-related sampling
TO 146/PO – Kakvoća zraka; Emisija stacionarnih izvora	ISO 7934:1989	Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of sulfur dioxide - Hydrogen peroxide/ barium perchlorate/Thorin method
	ISO 7934 DAM 1	Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of sulfur dioxide - Hydrogen peroxide/ barium perchlorate/Thorin method
	ISO 7935:1992	Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of sulfur dioxide - Performance characteristics of automated measuring methods
	ISO 9096:1992	Stationary source emissions - Determination of concentration and mass flow rate of particulate material in gas-carrying ducts - Manual gravimetric method
	ISO 10155:1995	Stationary source emissions - Automated monitoring of mass concentrations of particles - Performance characteristics - Test methods and specifications
	ISO 10396:1993	Stationary source emissions - Sampling for the automated determination of gas concentrations
	ISO 10397:1993	Stationary source emissions - Determination of asbestos plant emissions - Method by fibre count measurement
	ISO 10780:1994	Stationary source emissions - Measurement of velocity and volume flowrate of gas streams in ducts
	ISO 10849:1996	Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of nitrogen oxides - Performance characteristics of automated measuring systems
	ISO/DIS 11564	Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides - Naphthylethylenediamine photometric method
	ISO/DIS 11632	Stationary source emissions - Determination of mass concentration of sulfur dioxide - Ion chromatographic method
	ISO/DIS 14164	Stationary source emissions - Determination of volume flow rate of gas streams in ducts - Automated method
TO 146/PO 2 – Kakvoća zraka; Atmosfera radnog mjesta	ISO 8518:1990	Workplace air - Determination of particulate lead and lead compounds - Flame atomic absorption spectrometric method
	ISO 8672:1993	Air quality - Determination of the number concentration of airborne inorganic fibres by phase contrast optical microscopy - Membrane filter method

TO 146/PO 2 – Kakvoća zraka; Atmosfera radnog mjesta	ISO 8760:1990	Work-place air - Determination of mass concentration of carbon monoxide - Method using detector tubes for short-term sampling with direct indication
	ISO 8761:1989	Work-place air - Determination of mass concentration of nitrogen dioxide - Method using detector tubes for short-term sampling with direct indication
	ISO 8762:1988	Workplace air - Determination of vinyl chloride - Charcoal tube/gas chromatographic method
	ISO 9486:1991	Workplace air - Determination of vaporous chlorinated hydrocarbons - Charcoal tube/solvent desorption/gas chromatographic method
	ISO 9487:1991	Workplace air - Determination of vaporous aromatic hydrocarbons - Charcoal tube/solvent desorption/gas chromatographic method
	ISO/DIS 9976	Workplace air - Determination of concentrations of C(Index)3 to C(Index)10 hydrocarbons - Sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatographic method
	ISO/DIS 9977	Workplace air - Determination of acrylonitrile - Pumped sorbent tube/thermal desorption/gas chromatographic method
	ISO 11041:1996	Workplace air - Determination of particulate arsenic and arsenic compounds and arsenic trioxide vapour - Method by hydride generation and atomic absorption spectrometry
	ISO 11174:1996	Workplace air - Determination of particulate cadmium and cadmium compounds - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric method
TO 146/PO 3 – Kakvoća zraka; Okolna atmosfera	ISO 4219:1979	Air quality - Determination of gaseous sulphur compounds in ambient air - Sampling equipment
	ISO 4220:1983	Ambient air - Determination of a gaseous acid air pollution index - Titrimetric method with indicator or potentiometric end-point detection
	ISO 4221:1980	Air quality - Determination of mass concentration of sulphur dioxide in ambient air - Thorin spectrophotometric method
	ISO/DIS 4224	Ambient air - Determination of carbon monoxide - Non-dispersive infrared spectrometric method
	ISO 6767:1990	Ambient air - Determination of the mass concentration of sulfur dioxide - Tetrachloromercurate (TCM)/ pararosaniline method
	ISO 6768:1985	Ambient air - Determination of the mass concentration of nitrogen dioxide - Modified Griess-Saltzman method
	ISO/DIS 6768 (rev.)	Ambient air - Determination of mass concentration of nitrogen dioxide - Modified Griess-Saltzman method (Revision of ISO 6768:1985)
	ISO/DIS 6769 (rev)	Air quality - Determination of the mass concentration of hydrogen sulfide in ambient air - Methylene blue spectrometric method

TO 146/PO 3 – Kakvoća zraka; Okolna atmosfera	ISO 7996:1985	Ambient air - Determination of the mass concentration of nitrogen oxides - Chemiluminescence method
	ISO 8186:1989	Ambient air - Determination of the mass concentration of carbon monoxide - Gas chromatographic method
	ISO 9835:1993	Ambient air - Determination of a black smoke index
	ISO 9855:1993	Ambient air - Determination of the particulate lead content of aerosols collected on filters - Atomic absorption spectrometric method
	ISO 10312:1995	Ambient air - Determination of asbestos fibres - Direct-transfer transmission electron microscopy method
	ISO 10313:1993	Ambient air - Determination of the mass concentration of ozone - Chemiluminescence method
	ISO/DIS 10473	Ambient air - Measurement of the mass of particulate matter on a filter medium - Beta-ray absorption method
	ISO/DIS 10498	Ambient air - Determination of sulfur dioxide - Ultraviolet fluorescence method
	ISO/DIS 10529	Ambient air Determination of the mass concentration of gaseous and soluble particulate fluorine-containing compounds - Method by filter sampling and ion-selective electrode analysis
	ISO/DIS 13794	Ambient air - Determination of asbestos fibres - Indirect-transfer transmission electron microscopy method
	ISO/DIS 13964	Ambient air - Determination of ozone - Ultraviolet photometric method
	ISO/DIS 14965	Ambient air - Determination of non-methane organic compounds - Cryogenic preconcentration and direct flame ionization detection method
TO 146/PO 4 – Kakvoća zraka; Opća gledita	ISO 4225:1994	Air quality - General aspects - Vocabulary
	ISO 4226:1993	Air quality - General aspects - Units of measurement
	ISO/TR 4227:1989	Planning of ambient air quality monitoring
	ISO 6879:1995	Air quality - Performance characteristics and related concepts for air quality measuring
	ISO 7168:1985	Air quality - Presentation of ambient air quality data in alphanumerical form
	ISO 8756:1994	Air quality - Handling of temperature
	ISO 9169:1994	Air quality - Determination of performance characteristics of measurement methods
	ISO 9359:1989	Air quality - Stratified sampling method for assessment of ambient air quality
	ISO/DIS 11222	Air quality - Comparison of mean values determined from air quality measurements with prescribed values
	ISO/DIS 13752	Air quality - Assessment of the uncertainty of a measurement method under field conditions using a second method as a reference

Popis europskih normi i prijedloga normi iz područja rada cen/tc 137

Oznaka norme	Naziv norme
EN 481:1993	Workplace atmospheres - Size fraction definitions for measurement of airborne particles
EN 482:1994	Workplace atmospheres - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents
EN 689:1995	Workplace atmospheres - Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy
EN 838:1995	Workplace atmospheres - Diffusive samplers for the determination of gases and vapours - Requirements and test methods
EN 1076:1997	Workplace atmospheres - Pumped sorbent tubes for the determination of gases and vapours - Requirements and test methods
EN 1231:1996	Workplace atmospheres - Short term detector tube measurement systems - Requirements and test methods
EN 1232:1997	Workplace atmospheres - Pumps for personal sampling of chemical agents - Requirements and test methods
prEN 1540	Workplace atmospheres - Terminology
prEN 12411- 1	Workplace atmospheres - Electrical apparatus used for the direct detection and direct concentration measurement of toxic gases and vapours
prEN 12411-2	Workplace atmospheres - Electrical apparatus used for the direct detection and direct concentration measurement of toxic gases and vapours
prEN 12411-3	Workplace atmospheres - Electrical apparatus used for the direct detection and direct concentration measurement of polluting gases and vapours

Popis europskih normi i prijedloga normi iz područja rada cen/tc 243

Oznaka norme	Naziv norme
ENV 1631:1996	Cleanroom technology - Design
prEN 1631-1:	Cleanroom technology - Basic aspects - Part 3 Terminology
prEN 1632-1	Cleanroom technology - Biocontamination control- Part 1: Basic principles and determination of critical control point in zones at risk
prEN 1632-2	Cleanroom technology - Biocontamination control - Part 2: Methods of analyzing and measuring biocontamination of textiles in zones at risk
prEN 1632-3	Cleanroom technology - Biocontamination control- Part 3: Methods of analyzing and measuring biocontamination of surface in zones at risk
prEN 1632-4	Cleanroom technology - Biocontamination control - Part 4: Methods of analyzing and measuring aerobiocontamination in zones at risk
prEN 1633-1	Cleanroom technology - Particulate contamination- Part 1: Classification of cleanrooms and clean air controlled spaces by airborn particulate content
prEN ISO 14644-1	Cleanrooms and associated controlled environments - Part 1: Classification of airborne particulate cleanliness for clean rooms

Popis europskih normi i prijedloga normi iz područja rada cen/tc 264

Oznaka norme	Naziv norme
prEN 1911-1	Air quality - Stationary source emissions - Manual method of determination of HCl - Part 1: Sampling and pretreatment of gases
prEN 1911-2	Air quality - Stationary source emissions - Manual method of determination of HCl - Part 2: Gaseous compounds absorption
prEN 1911-3	Air quality - Stationary source emissions - Manual method of determination of HCl - Part 3: Absorption solutions analysis and calculation
EN 1948-1:1996	Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs - Part1: Sampling
EN 1948-2:1996	Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs - Part 2: Extraction and clean-up
EN 1948-3:1996	Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs - Part 3: Identification and quantification
prEN 12341	Air quality - Field test procedure to demonstrate equivalence of sampling methods for the thoracic fraction of suspended particulate matter
prEN 12619	Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases - Continuous flame ionisation detector method

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Hadžiabdić, A.[1] i Knežević, A.[2]

Pristup očuvanju čistoće zraka kroz koncept održivog razvoja

Sažetak: *Koncept održivog razvoja, zahvaljujući svojoj širini pristupa omogućava dostizanje najekonomičnijih rješenja po okolinu. U dosadašnjoj praksi očuvanja čistoće zraka karakteristične su dvije faze: (1) ekološka gdje su opaženi i praćeni štetni efekti onečišćenog zraka, te predlagane zabrane i ograničenja i (2) okolinska koja se svodila na ograničenje emisije onečišćenog zraka i nivoa onečišćenja u naseljima i širim područjima, uz procjenu uticaja postrojenja na okolinu i primjene principa "onečišćivač plaća". Koncept održivog razvoja omogućuje uvođenje nove (treće) faze koja u sebi sadržava iskustva prethodne dvije faze, ali unosi nove elemente. To je u prvom redu ograničavanje onečišćavanja zraka po jedinici funkcije proizvoda, a na bazi (a) redefinisanja potreba, (b) holističkog pristupa projektovanju i (c) uvođenje procjene životnog ciklusa proizvoda. Predloženi pristup ujedno omogućuje minimiziranje ukupnog zagađivanja (voda, zrak, tlo), odnosno iscrpljivanja resursa. Za razrađeni pristup daju se i karakteristični primjeri.*

An Approach to the Preservation of Air Purity through the Concept of Sustainable Development

Summary: *The concept of sustainable development, due to its compehensiveness in approach, enables the achievement of the most economical solutions regarding the environment. Up to now, activities concerning the preservation of air purrity have been characterized by the two phases: 1. Ecological, that includes observation and monitoring the harmful effects of polluted air along with suggestion og various prohibitions and restrictions, and 2. Environmental, that refers to the reduction of the emission of polluted air and the level of pollution in settlements and wider areas along with the evaluation of the effects of plants on environment and the application of "polluter pays" principle. The concept of sustainable development enables the introduction of new (third) phase that contains experiences of the above mentioned phases, and, however includes certain new elements. One of such elements is the restriction of air pollution per unit of product function, based on a) redefinition of needs, b) holistic approach to planning, and c) introduction of the evaluation of product validity. Suggested approach enables both reduction of total pollution (water, air, soil), and exhaustion of resources. Characteristic exaples are attached to the elaborated approach.*

1 Anđa Hadžiabdić, Federalno ministarstvo prostornog uređenja i okoliša Sarajevo

2 Aleksandar Knežević, Mašinski fakultet Sarajevo

Uvod

Uvođenje koncepta održivog razvoja u očuvanje čistoće zraka u BiH ima niz svojih specifičnosti uzrokovanih, uglavnom, neposredno završenim ratom i procesom tranzicije koji je u toku. Mnoga proizvodna postrojenja su ugašena ili rade sa smanjenim kapacitetom. Bosna i Hercegovina je bila centar teške industrije. "Krasili" su je dimnjaci željezara i termoelektrana. U zrak su odlazile tone i tone SO2, NOx, CO2, CO, VOC i drugo. Zbog toga je uvođenje koncepta održivog razvoja zadatak na kojem mora raditi cijelo društvo.

1. Dosadašnja praksa očuvanja čistoće zraka

U dosadašnjoj praksi očuvanja čistoće zraka karakteristične su dvije faze:

a/ **ekološka,** gdje su opaženi i praćeni štetni efekti onečišćenog zraka, te predlagane zabrane i ograničenja i

b/ **okolinska,** koja se svodila na ograničavanje emisije onečišćenog zraka i nivoa onečišćenja u naseljima i širem području, uz procjenu uticaja postrojenja na okoliš i primjenu principa "onečišćivač plaća".

Ekološka faza upravljanja čistoćom zraka sastoji se u sistemu zabrana i ograničenja putem zakona i propisa, koji se donose na državnom i lokalnom nivou. Problem zagađivanja zraka prelazi državne granice, pa se nastoji problem riješiti i na međunarodnom planu npr. Konvencija o prekograničnom zagađivanju zraka, Konvencija o zaštiti ozonskog sloja i dr. Pored zabrane, čistoća zraka reguliše se i na principu disperzije zagađujućih materija u atmosferu, kako bi se bolje koristile sposobnosti samopročišćavanja. Ovim postupkom se značajno narušava ravnoteža između prirodne emisije različitih materija i procesa samopročišćavanja atmosfere. Antropogene emisije su istog reda veličine kao i prirodne a u atmosferu se unose i novi kemijski spojevi.

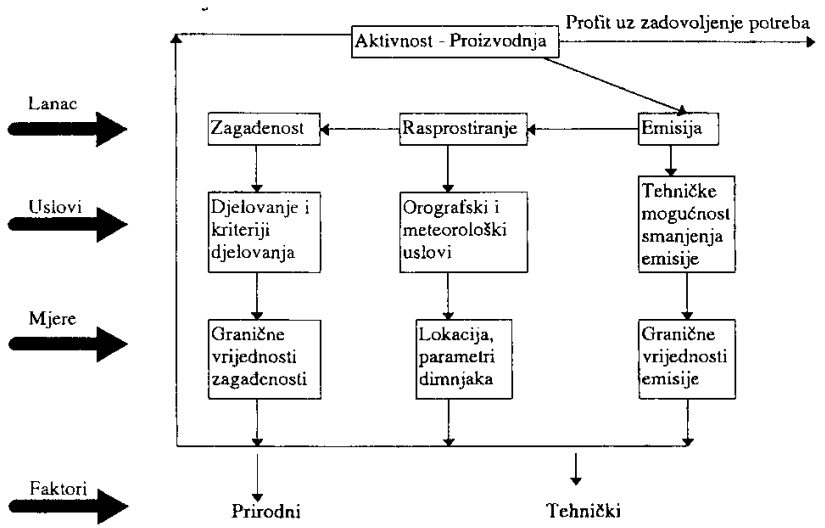
Stanje čistoće zraka utvrđuje se na osnovu ekološke studije, koja sadrži popis ekoloških podataka kojima se prate ili predviđaju negativni efekti čovjekove djelatnosti po okoliš, uspoređuju koristi i opasnosti i donose zaključci o posebnim mjerama zaštite.

Okolinska faza zasniva se na ekološkoj fazi dodajući joj procjenu očekivanog uticaja budućih postrojenja i ekonomske instrumente:

- ustanovljenje poreskih i investicionih stimulansa za pridržavanje standarda zaštite okoliša,
- uvođenje kompleksnih strategija i s njima povezanog zakonodavstva s ciljem postizanja dogovorenog kvaliteta okoliša (EQO – Enviromental Quality Objectives),
- primjena metodologije procjene vjerovatnog uticaja na okoliš putem PUO (Studije Procjene uticaja na okoliš) - EIA (Enviromental Impact Assessment Studies).

Procjena uticaja na okoliš je utvrđen okvir kojim se nasleđuju suprotstavljeni interesi društva i društvenih djelatnosti, ograničavaju pojedini uticaji na okoliš i poduzimaju samo oni zahvati u prirodi koji su u granicama dozvoljenog tj. tehno - ekonomski minimalno mogućeg i ekološki prihvatljivog. Ovako upravljanje okolišom, odnosno upravljanje zagađivanjem okoliša, pa time i zraka, uvodi i princip "zagađivač plaća" s ciljem da zagađivač zbog ekonomskog interesa pređe na nove čišće tehnologije i tako posredno smanji svoj uticaj na okoliš.

Osnovni princip okolinske faze je ograničavanje zagađivanja i zagađenosti. Zaštita vazduha od zagađivanja stoga polazi od nastojanja da nigdje u prostoru koncentracija zagađujućih materija ne bude veća od one koja je, s obzirom na štetnost zagađujućih materija, dozvoljena, odnosno da rizik ne bude veći od usvojenog. Stoga se postavlja i uslov da emisija bude što niža - u granicama tehničko - ekonomskih mogućnosti. Okolinska faza strategije zaštite zraka data je na Shemi 1.



1. Shematski prikaz elemenata strategije zaštite zraka od zagađivanja

2. Koncept održivog razvoja u zaštiti zraka

Koncept održivog razvoja integriše razvoj i upravljanje okolišom. Očuvanje čistoće zraka kroz recept održivog razvoja naslanja se na iskustva prethodne dvije faze, ali unosi i nove elemente. To je u prvom redu ograničavanje onečišćenja zraka po jedinici funkcije proizvoda , a na bazi:

a/ redefinisanje potreba,

b/ holističkog pristupa projektovanju i

c/ uvođenja procjene životnog ciklusa proizvoda.

Potreba za čistim zrakom i očuvanjem atmosfere kao, ipak, ograničenog medija, nužno dovodi do redefinisanja potreba čovjeka za nekim proizvodom ili uslugom. Nije više bitna samo upotrebna vrijednosti proizvoda ili usluga, već i sirovine i način kako se do proizvoda došlo kao i kuda dalje kad proivod izgubi upotrebnu vrijednost.

Čovjeku je potreban: čist zrak, čista voda, čisto tlo, očuvanje biološke raznolikosti i proizvodi i usluge koje u sebi sve više sadrže čovjekov zahtjev za zdravim i čistim okolišom, trošeći pri tome sve manje resursa i stvarajući sve manje otpada. Očuvati čist zrak znači, prije svega, djelovati na izvore zagađenja a to su konverzija energije iz

fosilnih gasova i potrošnja energije kao i potrebe koje se zadovoljavaju konverzijom energije.

a. Redefinisanje potreba

Održivi razvoj ima cilj da zadovolji potrebe sadašnjih generacija ne dovodeći u pitanje dobrobit budućih generacija. U tom pogledu nisu zadovoljene ni potrebe sadašnjih generacija. Da se ne bi napravila greška i da budućim generacijama ne bi ukinuli pravo na dio svoje planete, na zdrav i čist zrak i tlo, na biljni i životinjski svijet u svoj svojoj raznolikosti, moramo na vrijeme redefinisati naše potrebe u resursima, energiji, proizvodima, transportu, društvenim djelatnostima i dr. i uskladiti te potrebe ne dovodeći u pitanje budućnost naših naraštaja.

b. Holistički pristup projektovanju

Ekološka pitanja moraju postati dijelom integrisanog planiranja u cilju postizanja pravilnog upravljanja okolišem. Da bi se to postiglo potrebno je na vrijeme predvidjeti i spriječiti uzroke uništavanja okoliša. Pravilnim planiranjem donose se mjere koje će istovremeno spriječiti negativan uticaj na okoliš i donijeti veću ekonomsku korist. Osnov projekta je ekoefikasnost preduzeća (odnos ekonomske koristi i okolinskog opterećenja) izražena po jedinici funkcije proizvoda. Proizvod mora odgovarati na osnovna pitanja: koja mu je funkcija, šta se upotrebom proizvoda dobiva, da li se njegovom upotrebom povećava kvalitet življenja, koja je ekonomska dobit od prodaje proizvoda, koje su moguće štete nastale proizvodnjom i upotrebom proizvoda. Da bi se odgovorilo na ova i mnoga druga pitanja vezana za proizvod, projektna dokumentacija mora pored projekta proizvodnog pogona (arhitektonskog, građevinskog, tehnološkog i dr.) pratiti cijeli životni ciklus proizvoda od sirovine i resursa do konačnog odlaganja otpadnih materija nakon završenog životnog ciklusa proizvoda. Praćenje očuvanja čistoće zraka (kao i drugih medija) u tom slučaju ne odnosi se samo na industrijska postrojenja, koja mogu biti sa odličnim tehničkim i tehnološkim rješenjima, već i na praćenje zagađenja zraka pri upotrebi proizvoda, koja može imati odlučujuću ulogu u zagađenju (npr. boje, lakovi, freoni i sl.) ili pri eksploataciji resursa i energije potrebne za nastanak proizvoda.

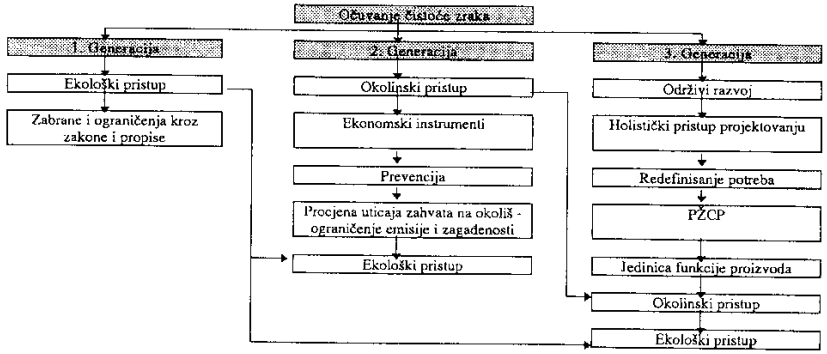
c. Životni ciklus proizvoda

Primjenjujući koncept održivog razvoja očuvanja čistoće zraka možemo posmatrati samo kroz životni ciklus proizvoda. Rješavanje čistoće zraka isključivo na izvoru zagađenja , na mjestu gdje je već zrak ugrožen je ekonomski neisplativo, tehnički i tehnološki često teško izvodivo, organizaciono, obično neefikasno, pa se i uz najbolja rješenja pokazuju propusti. Zbog toga je analiza životnog ciklusa proizvoda dobro sredstvo za rješavanje okolinskih pitanja. Svaka faza u životnom ciklusu proizvoda djeluje manje ili više na okoliš. Procjena uticaja na okoliš u svakoj fazi daje nam smjernice za upravljanje životnim ciklusom koji će nanijeti manje štete okolišu a doprinijeti većoj ekonomskoj dobiti. Problem se tako ne rješava tamo gdje se pojavi već tamo gdje je nastao. Ako je uzrok zagađenja kvalitet resursa ide se na zamjenu resursa, ako je to tehnologija ide se na zamjenu tehnologije, ako je to upotreba proizvoda onda se traži novi proizvod, ako je to otpadna ambalaža traži se nova koja se može reciklirati itd.

Životni ciklus proizvoda mora da sadrži podatke o: sirovini i resursu iz kojeg je sirovina dobijena, proizvodnom pogonu, transportu, pakiranju proizvoda, upotrebi proizvoda i odlaganju otpadnog materijala.

3. Reperkusije održivog razvoja na dosadašnju praksu zaštite zraka

Održivi razvoj omogućava veću širinu djelovanja na zaštiti zraka, istovremeno uvažavajući dostignuća u prethodne dvije faze **(Shema 2.)**



Shema 2. Očuvanje čistoće zraka kroz tri generacije

Ograničavanje onečišćenja zraka po jedinici funkcije proizvoda znači mogućnost izbora djelovanja u različitim fazama životnog ciklusa proizvoda tj. tamo gdje će to djelovanje biti najefikasnije. Održivi razvoj ne sadrži u sebi isključivost, kao što su ograničenja emisije i imisije u prethodne dvije faze, već dozvoljava i prekoračenja ukoliko to jedinica funkcije prizvoda pokaže opravdanim. Analizirajući životni ciklus proizvoda dobivamo podatke u kojoj fazi svog života proizvod zagađuje zrak i u kojoj mjeri. To nam omogućuje izbor djelovanja: gdje, kada i kako djelovati da bi dobili eko-efikasan proizvod. Djelovanje može ići u smjeru promjene načina zadovoljenja potreba ili uvođenja novih tehnoloških rješenja koja omogućuju pozitivne ekološke i ekonomske efekte. Pristup je specifičan za svaki proizvod. Održivim razvojem zaštita zraka dobiva novu dimenziju: štiteći zrak kroz jedinicu funkcije proizvoda težimo na smanjenju potrošnje mineralnih resursa i smanjenju opterećenja okoliša otpadom. Štiteći zrak štitimo istovremeno i tlo i vodu.

Pristup zaštiti zraka zavisi od vrste polutanata i načina njihovog djelovanja. Prema vrsti djelovanja postoje tri grupe polutanata zraka:

- oni koji izazivaju **lokalna dejstva** (u gradovima, uz saobraćajnice i sl.), a to su uglavnom produkti nepotpunog sagorjevanja gasova ili su posljedica nepravilno vođenih tehnologija,
- oni koji **djeluju na širim područjima** (država, kontinent, troposfera), kao što su sumpor dioksid (SO2), azotni oksidi (NOx) i volabilne organske komponente (VOC), a koje su posljedica tipa i kapaciteta proizvodnje, kvaliteta sirovina i vrste tehnološkog postupka i
- oni koji **djeluju na cijelu atmosferu**, uključujući stratosferu, čijim djelovanjem dolazi do porasta temperature atmosfere i propuštanja većih količina UV zračenja do površine zemlje (staklenički gasovi), to su tro i višeatomni gasovi, u prvom redu karbon dioksid (CO2), te vještački spojevi klorfluorokarboni (CFC).

Koristeći održivi razvoj dobivamo nove mogućnosti regulisanja zagađenja u sve tri grupe djelovanja polutanata. Regulisanje polutanata prve grupe vrši se različitim organizacionim mjerama na nivou grada (racionalizacija potrošnje energije, regulisanje saobraćaja i sl.). Druga grupa zahtjeva strpljivo usmjeravanje tehnološkog razvoja i tehnološku disciplinu. Za treću grupu praktično jedina mjera je ograničenje emisije CO_2 kroz smanjenje utroška i preusmjeravanje fosilnih goriva, a u pogledu CFC, zamjena ovih spojeva drugim.

4. Primjena održivog razvoja u zaštiti zraka u BiH

Primjena održivog razvoja u zaštiti zraka u BiH polazi od dviju specifičnosti: (1) zemlja je neposredno izašla iz jednog teškog rata karakterističnog velikim razaranjima i (2) zemlja se nalazi u procesu tranzicije. Održivi razvoj je šansa za ekonomski efikasan i dugotrajan (okolinski prihvatljiv) razvoj. Kvalitet razvoja zavisiće i od rezultata postignutih na očuvanju kvaliteta zraka. U tom cilju potrebno je sljedeće:

- **izvršiti analizu postojećeg stanja** (privredni objekti koji su u funkciji, devastirani objekti koji rade sa smanjenim kapacitetom, energetske efikasnosti postojećih postrojenja, emisije i imisije, resursi koji se koriste, upotreba proizvoda i odlaganje otpadnog materijala nakon upotrebe, zakonska regulativa i dr.),
- **izvršiti redefinisanje potreba za proizvodom** u postojećem stanju privrede (društvena, ekonomska i okolinska opravdanost funkcionisanja postojećih privrednih kapaciteta u odnosu na jedinicu proizvoda),
- **razraditi sistem primjene održivog razvoja** za buduće zahvate u okolišu kao i sistem okolinske tranzicije postojećih kapaciteta.

Zaključak

Održivi razvoj se ostvaruje kompatibilnošću prirodnog, društvenog i ekonomskog sistema. Kompatibilnost prirodnog sistema i vrijednosti koje jestvorio čovjek omogućuje širok prostor djelovanja u cilju postizanja najekonomičnijih rješenja za okolinu i minimiziranja ukupnog zagađenja (voda, zrak, tlo), odnosno iscrpljivanja resursa. Koncept održivog razvoja, u očuvanju čistoće zraka, sadrži u sebi iskustva prethodne dvije faze ali unosi i nove elemente, u prvom redu ograničavanje onečišćenja zraka po jedinici funkcije proizvoda. Za obnovu BiH i za proces tranzicije u BiH veoma je bitno da se odvija na principima održivog razvoja koji je vode u ekonomski efikasan i kvalitetan razvoj.

Literatura

1. A. Knežević, Model integralnog pristupa očuvanju čistoće vazduha u urbanim sredinama, Sarajevo, 1983.
2. A. Knežević, Zaštita atmosfere, br.9, Sarajevo, 1977.
3. A. Knežević, Zaštita atmosfere, br.11, Sarajevo, 1978.
4. A. Knežević, Uravnoteženi razvoj - put u budućnost, Sarajevo, 1966.
5. A. Knežević, Tranzicija i okolina, Sarajevo,
6. S. Schmidheing, Poslovni savjet za održivi razvoj, Novim smjerom, Zagreb, 1995.

Tema 2 – Emisije

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Jelavić, V.[1], Jurić, Ž.[2], Barbalić, N.[3]

Analiza mogućnosti smanjenja emisije iz termoelektrana Hrvatske elektroprivrede

Sažetak: *U članku se daju glavni rezultati studije istog naslova koja je pripremljena kao jedna od podloga za Plan zaštite okoliša HEP-a i koja bi trebala pomoći u određivanju regulatornih zahtjeva vezano za emisiju iz termoelektrana HEP-a te planskih dokumenata državne uprave. U iznalaženju najpovoljnijeg rješenja, razmatraju se mnogobrojni utjecajni čimbenici: lokalni utjecaj elektrana na kakvoću zraka, regionalni i međugranični transport onečišćenja, hrvatski propisi, postojeća i planirana europska regulativa, međunarodne obveze, moguća tehnička rješenja i pripadni troškovi.*

Analysis of Emission Reduction Possibilities in the Croatian National Electricity Sector - SETHEP Project

Summary: *In Croatia 30-40 percent of electricity is supplied by fossil fuel thermal power plants, having 1340 MW of total installed capacity. After few wears of consumption decrease due to political situation in the region, the consumption began to increase at the rate of 5.2 percent in the last year. In the next decade, 800-1400 MW of new capacity will be needed in thermal power plant firing natural gas and imported coal. Presently, thermal power plants contribute with 40 percent to national SO_2 emission, 13 percent to NO_x and 17 percent to CO_2 emission.*

Air pollution abatement policy of Croatian National Electricity is of abatement scenarios and technical option for the electricity sector. The paper gives an overview of wide range of emission abatement scenarios and technical option for the electricity sector. In seeking the cost-effective solution, many of influencing aspects were considered: local air quality, regional transport of pollutants, national regulations, existing and planned EU regulations, possible technical options, site retrofit constrains and related costs. A comparison is made with another European countries regarding "in place" control measures in the existing oil fired power plants and regarding total emission load from electricity sector (emission per inhabitant, emission per kWh).

Final results are emission abatement cost curves for SO_2, NO_x, and particles. The recommended scenario provides decrease of SO_2 and particles emission and increase of NO_x and CO_2 emission, but emission load for all pollutants are lower that the EU average. The levelised yearly costs for recommended solution is about 90 mil$/a, which gives rise to the electricity price by 5,9 percent, at the level of the entire system (hydro+termo+nuclear). Recommendation regarding the implementation of emission allowedeness transfer is also given.

1 Vladimir Jelavić, EKONERG, Zagreb
2 Željko Jurić, EKONERG, Zagreb
3 Nikola Barbalić, Hrvatska elektroprivreda, Zagreb

1. Uvod

U skladu s obvezama međunarodnih konvencija i ciljeva za smanjenje lokalnog onečišćenja, sve zemlje Europe nastoje smanjiti ili obuzdati porast emisije onečišćujućih tvari. Hrvatska također ima određene obveze za smanjenje emisije onečišćujućih tvari. Nedavno donešeni Zakon o zaštiti zraka propisuje nužnost usklađivanja postojećih objekata sa zahtjevima zaštite okoliša, u rokovima koje će odrediti Vlada. Pred izdavanjem je uredba o graničnim vrijednostima emisije iz stacionarnih izvora kojom bi se trebalo regulirati ovo pitanje.

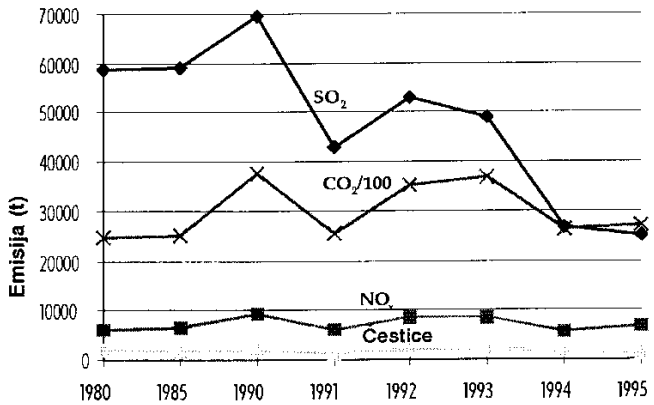
U određivanju strateških pravaca zaštite zraka u Hrvatskoj vrlo značajnu ulogu imaju termoelektrane Hrvatske elektroprivrede. U Hrvatskoj se 30 do 40 posto električne energije namiruje proizvodnjom u termoelektranama na fosilna goriva U slijedećem desetljeću planira se izgradnja novih termoelektrana s ukupnom snagom od 800 - 1400 MW, na prirodni plin i uvozni ugljen (L1), a to je gotovo udvostručenje današnjih kapaciteta. U takvim prilikama potrebno je za postojeće i buduće termoelektrane naći najpovoljnija rješenja, s gospodarskog i ekološkog motrišta.

U ovom članku daje se skraćeni prikaz studije koja je pokušala dati odgovor na gore postavljeno pitanje (L2). Studija je nagrađena od zaklade Hrvoje Požar Hrvatskog energetskog društva, a dobila je priznanje Državne uprave za zaštitu okoliša

U Studiji su korišteni najnoviji literaturni podaci i predmetna nacionalna izvješća čemu je pridonjelo što su autori aktivni sudionici Radne grupe za tehnike smanjenja emisije pri Konvenciji o dalekosežnom prekograničnom transportu onečišćenja (LRTAP) i europskom projektu baze podataka o emisiji CORINAIR.

2. Emisija

Prikaz promjena emisije SO_2, NO_x, čestica i CO_2 i termoelektrana, u razdoblju od 1980. do 1995. dan je na slici 1. Detaljnije o emisiji iz termoelektrana može se naći u "Godišnjim izvješćima o emisiji HEP-a" (L3).



Slika 1. Emisija (t) SO2, NOx, CO2 i čestica iz TE HEP-a u razdoblju 1980.-1995.

Iz slike 1 se vidi da je posljednje četiri godine došlo je do smanjenja emisije svih onečišćujućih tvari iz termoelektrana, a najviše sumpor dioksida (Tablica 1).

Tablica 1. Smanjenje emisije u 1995. u odnosu na 1990. godinu

	SO_2	NO_x	Čestice	CO_2
Smanjenje emisije (%) u 1995. u odnosu na 1990. g.	64	24	34	28
Smanjenje proizvodnje el. energije iz termoelektrana (%) u 1995. u odnosu na 1990. godinu	32.0			

Do smanjenja emisije došlo je zbog: 1) smanjenja proizvodnje električne energije, 2) većeg udjela niskosumpornog loživog ulja u potrošnji goriva (S posto) i 3) korištenja mješavine ugljena (uvozni + domaći) u TE Plomin. U emisiji "kiselih" plinova (SO_2, NO_x), promatrano u posljednih pet godina, najveći udio ima TE Plomin (48 posto), zatim TE Rijeka (17 posto) i TE Sisak (15 posto). Ostale termoelektrane nose manje od 20 posto emisije "kiselih" plinova.

Udio emisije SO_2 termoelektrana, u odnosu na ukupnu emisiju u Hrvatskoj, kreće se u rasponu od 24,8 do 49,7 posto. U emisiji NO_x HEP učestvuje sa 9,5 do 19,2 posto, a u emisiji CO_2 sa 14,1 do 15,7 posto (L4). Promatra li se emisija elektroprivrednog sektora po stanovniku, HEP je 1990. imao u odnosu na elektroprivredni sektor EU 1,6 puta manju emisiju SO_2, 3,4 puta manju emisiju NO_x i 3,2 puta manju emisiju CO_2.

3. Kakvoća zraka u okolini termoelektrana

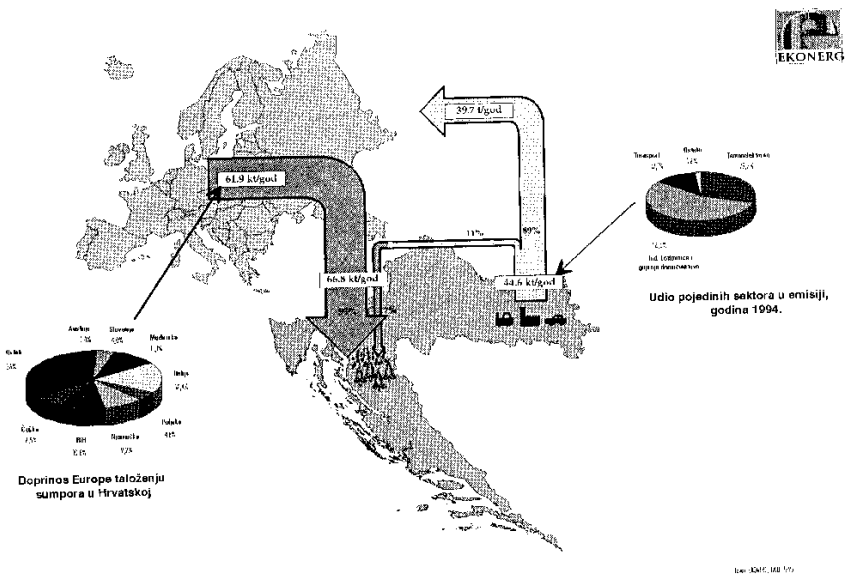
Od 1993. godine Hrvatska elektroprivreda priprema "Godišnja zvješća o kakvoći zraka u okolini termoelektrana". Podaci se prikupljaju sa svih mjernih stanica u gradovima u kojima su locirane termoelektrane. U okolici termoelektrana kakvoća zraka uglavnom je I kategorije, a povremeno II za SO_2 i taložne tvari (Rijeka i Zagreb). Analiza je pokazala da utjecaj termoelektrana nije uzrok II kategorije kakvoće zraka već ostali izvori, najviše promet i mala ložišta.

Opsežna istraživanja na području Zagreba, gdje je izvršeno modeliranje onečišćenja za sve izvore s područja, pokazala su da je u prizemnim koncentracijama (SO_2+NO_x+čestice) učešće termoelektrana i toplana 15 posto, a učešće u riziku (populacijska doza) manje od 1 posto (L5). U okolini TE Plomin nakon priključenja na veliki dimnjak koncentracije su na razini vrijednosti koje se pojavljuju u ostalim ruralnim područjima Hrvatske.

4. Međugranični transport onečišćenja

Proračuni daljinskog međugraničnog transporta atmosferom koji se provode u sklopu LTRAP konvencije pokazuju da je Hrvatska veći "uvoznik" onečišćenja nego "izvoznik". To je osobito izraženo u posljednjih nekoliko godina, kada je emisija svih onečišćujućih tvari pala za 15 do 40 posto. Vrlo zoran prikaz utjecaja termoelektrana HEP-a na emisiju sumpora te doprinos Europe i Hrvatske taloženju sumpora, dan je na slici 2.

Sa slike 2 proizlazi da je doprinos termoelektrana ukupnom taloženju sumpora u Hrvatskoj 3,3 posto, a istovjetni proračun za NO_x pokazuje da je doprinos taloženju dušika manji od 0,3 posto. Navedeni iznosi vrijede za čitavo područje Hrvatske i predstavljaju grubu procjenu, ali je ovdje bitan red veličine.



Slika 2. Bilanca emisije i taloženja sumpora (SO2-S) u Hrvatskoj, godina 1994.

5. Međunarodne obveze i zakonska regulativa

Slijedom međunarodnih obveza Hrvatske, za termoelektrane najznačajniji je Drugi protokol o smanjenju emisije SO_2 i Konvencija o promjeni klime (dani su skraćeni nazivi protokola). Drugi protokol o smanjenju emisije SO_2 zahtjeva smanjenje emisije SO_2 u Hrvatskoj za 35 posto u odnosu na 1990. godinu, u 2010. godini (117.000 t u 2010. godini). Konvencijom o promjeni klime postavlja se cilj "zamrzavanja" emisije na razini 1990. godine što za Hrvatsku iznosi 5 tCO_2/stanovnik. U pripremi je Drugi protokol o smanjenju emisije NO_x po kojem će također biti postavljene određene obveze, ako se Hrvatska odluči pristupiti protokolu.

6. Tehnike za smanjenje emisije

Tehnike smanjenja emisije danas su u fazi pune komercijalne primjene. Regulativa i zahtjevi međunarodnih protokola neprestano se usklađuju sa stanjem tehnike, odnosno slijede princip primjene **Najboljih raspoloživih tehnika (BAT)**. BAT uvažava izvodljivost, komercijalnu raspoloživost i troškove. U Europi je danas instalirano postrojenja za odsumporavanje na ukupno 160 GJ/s, a DeNOx postrojenja na 100 GJ/s što odgovara snazi od 23 do 43 puta većoj od ukupne instalirane snage termoelektrana HEP-a (L6). Postiže se stupanj odvajanja sumpor dioksida 95 do 98 posto, dušičnih oksida 90 do 95 posto, a čestica do 99,9 posto. Javljaju se postupci druge generacije, obično za istovremeno smanjenje emisije više tvari, vrlo pogodni za objekte u rekonstrukciji. Za smanjenje emisije CO_2 nema komercijalno raspoloživih tehnika, a u probnom pogonu su i postrojenja za odlaganje CO_2 u podzemne slojeve. Glavna mjera za smanjenje emisije CO_2 je smanjenje potrošnje kod potrošača, povećanje učinkovitosti pretvorbe energije, veća primjena prirodnog plina i uporaba obnovljivih izvora energije.

Za Hrvatsku je zanimljivo stanje primjene tehnika za smanjenje emisije na postojećim termoelektranama na loživo ulje. Izvršeno anketiranje deset europskih zemalja pokazuje da relativno malo ovih postrojenja ima ugrađene uređaje za smanjenje emisije. Naknadno ugrađene uređaje imaju uglavnom postrojenja u Njemačkoj i Austriji, dok ostali koriste niskosumporno gorivo. Neki imaju ugrađene filtere za smanjenje emisije čestica.

7. Scenariji mogućeg smanjenja emisije te HEP-a

Smanjenje emisije termoelektrana HEP-a analizirano je za izgradnju 1092 MW u novim termoelektranma (392 MW p. plin i 700 MW ugljen), planiranu višu razinu potrošnje i scenarij izgradnje s ograničenom količinom raspoloživog plina od 600 milijuna m^3 za potrebe HEP-a nakon 2000. godine (referentni scenarij). Razmatran je raspon mogućih rješenja od maksimalno mogućeg tehnički izvedivog scenarija - EKOMAX, do scenarija bez poduzimanja ikakvih mjera za smanjenje emisije - EKOMIN (osim za čestice - filtri na TE na ugljen). Ključno za izbor scenarija bilo je stanje tehnike BAT koje se zahtjeva današnjim europskim propisom (BAT88), stanje koje se očekuje nakon 2000. godine (BAT2000) te obveze koje proizlaze iz protokola i konvencija. U određivanju tehnika za smanjenje emisije odabrane su najzastupljenije tehnike i to za svaki pojedinačni kotao ili ukupno.

Za SO_2 proizlazi da je moguće značajno smanjenje emisije u odnosu na 1990. godinu, po scenariju EKOMAX čak 95 posto, ali i po ostalim scenarijima više od 75 posto.

Emisiju NO_x moguće je zadržati na razini iz 1990. godine jedino scenarijem EKOMAX koji podrazumjeva primjenu najstrožih graničnih vrijednosti za nove i stare objekte što trenutno ne primjenjuje niti jedna zemlja u svijetu. Realno izvodljivi scenariji su povećanje emisije NO_x za 50 posto u odnosu na 1990. godinu, što je opet upola manje od scenarija u kojem se ne bi poduzimalo ništa.

Emisija čestica, što je relativno manji problem, može se zadržati na razini iz 1990. Dakako, potrebno je hitno riješiti problem ekscesnih emisija iz termoelektrana na loživo ulje koje se kratkotrajno pojavljuje pri promjeni tereta i vrste goriva.

Emisiju CO_2, uz planirani porast potrošnje električne energije nije moguće smanjiti, niti zadržati na razini 1990. godine što je cilj Konvencije o promjeni klime. Čak i uz pretpostavku da se u svim termoelektranama, postojećim i novim, koristi samo plin, emisija bi rasla u odnosu na 1990. godinu za 27 posto. Ukoliko dođe do porasta potrošnje električne energije za 88 posto, u odnosu na 1990. godinu, treba računati s porastom emisije CO_2 iz termoelektrana za oko 2 puta.

8. Zaključak

Uvažavajući sve analizirane čimbenike, kao najprihvatljivije rješenje predloženo je: da sve nove termoelektrane budu u skladu s direktivama EU, a postojeći objekti do isteka radnog vijeka trebali bi koristiti niskosumporno gorivo, s manje od 1 posto sumpora. Emisiju NO_x na postojećim objektima treba nastojati smanjiti poboljšanjem vođenja pogona i načina izgaranja. Pri zamjeni gorača primijeniti isključivo one s malom emisijom NO_x. Emisiju čestica u postrojenjima na tekuća goriva treba smanjiti primjenom niskosumpornog goriva i goriva s manjim sadržajem pepela. Potrebno je riješiti problem kratkotrajnih ekscesnih emisija čestica. U elektranama potrebno je uposostaviti trajno praćenje stupnja pretvorbe (specifičnog potroška), a nove jedinice trebaju biti s najvišim stupnjem djelovanja. Potrebeno je raditi na racionalizaciji potrošnje kod potrošača.

Značajno je da će po predloženom rješenju, emisija HEP-a u 2010. godini biti relativno manja od emisije koja se planira ostvariti u EU u 2010. godini (iskazano po stanovniku).

Za ostvarenje predloženog rješenja potrebno je investirati 260 milijuna $ do 390 milijuna $. Troškovi posvećenja cijene proizvedene električne energije iz termoelektrana iznosili bi 0,65 do 0,83 c/kWh_e. U odnosu na današnju prosječnu prodajnu cijenu električne energije (7,5 $c/kWh) to je 9 do 11 posto. Ako bi se dodatni troškovi raspodijelili na čitavi sustav, povećanje cijena električne energije na razini sustava (termo+hidro+nuklearna) bilo bi 0,36 do 0,44 $c/kWh, a to je 4,8 do 5,9 posto današnje cijene. Troškovi scenarija s najvećim smanjenjima emisije za oko 3 puta su veći.

Literatura

L1 Granić G., Jelavić B., Jandrilović N., Buchberger E., Jelavić V., Kolundić S., Malbaša N., Pešut D., Staničić L., Vuk B. (1995.): *Projekt Razvoja i organizacije hrvatskog energetskog sektora, Prethodni rezultati*, Energetski institut Hrvoje Požar, Zagreb

L2 Jelavić V., Jurić Ž., Podnar D., Herceg J., Abramović B., Barbalić N., Bandalović M. (1997.): *Analiza mogućnosti smanjenja emisije iz termoelektrana HEP-a*, EKONERG Institut za energetiku i zaštitu okoliša, Zagreb

L3 EKONERG: *Godišnje izvješće o emisiji onečišćujućih tvari iz termoelektrana Hrvatske elektroprivrede*, Izvješća za 1991., 1992., 1993., 1994. i 1995. godinu

L4 Jelavić V., Jurić Ž., Sučić H. (1996.): *Emisija onečišćujućih tvari u Hrvatskoj za razdoblje od 1991. do 1995. godine*, Ekonerg, Zagreb

L5 Jelavić V., Sučić H. (1995.): *Komparativna analiza utjecaja EL-TO i TE-TO Zagreb na kakvoću zraka pri varijantnom korištenju energenata* , Goriva i maziva, br. 34/4

L6 *Messrs R., Dorn R., Schleef F.J., Rentz O. (1996):* Recent development in emission control technologies and aplication in energy sector, *UNECE Seminar on control Technology for Emissions from Stationary Sources, Budapest*

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP

ZAŠTITA ZRAKA '97.

Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Jelavić, V.[1] i Črnjar, M.[2]

Emisija onečišćujućih tvari s područja Županije primorsko-goranske

Sažetak: *Prikazan je postupak i rezultati proračuna emisija onečišćujućih tvari (SO_2, NO_x, NMVOC i čestica) za područje Županije primorsko-goranske, za 1995. godinu. Emisija se uspoređuje s prosječnim gustoćama emisije u Hrvatskoj i Europi.*

Air Pollutants Emission Inventory from Županija Primorsko-goranska

Summary: *Air pollutant emission inventory of Županija primorsko-goranska is described, presenting the methodology and emission of different sectors as well as spatial spread of emission. Emission per capita and per square kilometre are compared with average Croatian and European emission.*

1. Uvod

Usprkos stalnom razvoju tehnika za smanjenje emisije broj različitih onečišćujućih tvari koji se emitiraju u atmosferu zbog ljudskih aktivnosti sve je veći. Suvremeni propisi o ograničavanju emisije pokrivaju obično nekoliko stotina štetnih tvari i njihovih skupina. U posljednjih deset godina došlo je do značajnog napretka u standardiziranju načina utvrđivanja emisije i njenog prikazivanja, a tome je najviše pridonjeo projekt europske baze podataka o emisiji CORINAIR. Hrvatska je uključena u ovaj projekt od 1990. godine od kada EKONERG za potrebe Državne uprave za zaštitu okoliša utvrđuje emisiju u skladu s usvojenom europskom metodom.

Nacionalne bilance emisije za potrebe europske baze podataka sadrže 8 štetnih tvari: SO_2 , NO_x, NMVOC, CH_4, CO, CO_2, NH_3 i N_2O. Od protekle godine predmetom bilance postali su teški metali (11 metala), i postojani organski spojevi (pesticidi, klorirani ugljikovodici, dioksini i furani). Na regionalnoj razini i razini gradova, obično se bilanca nadopunjuje emisijom čestica, a ponekad i tvarima koje su specifične za određeno područje (npr. H_2S, HCl, benzen itd.). Pravilnikom o katastru emisije u okoliš (N.N. 36/96) propisuje se obveza dostavljanja podataka o emisiji. Ovaj Pravilnik daje vrlo široki popis tvari čiju emisiju treba iskazati ali ne propisuje prag emisije iznad kojeg je potrebno izvještavanje.

1 Vladimir Jelavić, EKONERG, Zagreb

2 Mladen Črnjar, Zavod za razvoj, prostorno uređenje i zaštitu čovjekove okoline Županije primorsko-goranske

U ovom radu daje se prikaz emisije s područja Županije primorsko-goranske, s prostora koji ima relativno najveće probleme s gledišta zaštite zraka u Hrvatskoj. Rezultati su dobiveni studijskim istraživanjima provedenim za potrebe prostornog plana Županije. Istraživanja sličnog opsega provedena su za Županiju Krapinsko-zagorsku i grad Zagreb, a u tijeku je projekt za Županiju Osječko-baranjsku i grad Sisak.

2. Metoda proračuna

Pri proračunu emisija postoje dva osnovna pristupa:

Pristup odozgo prema dolje

kojim se na bazi statističkih energetskih i drugih podataka određuju emisije određenog područja ili objekata, a zatim se raspoređuju u prostoru. Do ovakvih emisija moguće je za određene grupe izvora doći i putem indirektnih pokazatelja (na pr. broja stanovnika, stanova, itd.), ali u tom slučaju rezultati su nešto manje pouzdani.

Pristup odozdo prema gore

kojim se polazi od podataka sakupljenih po izvorima emisija. Ovaj pristup je detaljniji i temelji se na anketiranju izvora emisija, a što je uvijek vrlo opsežan i skup postupak.

Ovisno o namjeni i zahtjevima izrade katastra primjenjuje se ili jedan od dva pristupa ili kombinacija oba pristupa. Najme drugi pristup nikada se ne može ostvariti u cijelosti, jer je neracionalno sakupljati podatke od svakog pa i najmanjeg izvora emisije, kao što je to na primjer u slučaju domaćinstva, prometa i slično. Zbog toga se za potrebe izrade ovog katastra primijenila kombinirana metoda na način kojom su, ovisno o raspoloživim podacima, korišteni podaci anketa i/ili statistički podaci. Pri čemu se osim raspoloživosti podataka vodilo računa i o utjecajnosti pojedinih izvora ili grupa izvora na ukupne emisije pojedinog područja.

Postupak proračuna emisija čini više faza i to: prikupljanje podataka s formiranjem određenijih baza podataka, razradu algoritama za proračune i njihovo prilagođivanje vrsti i razinama podataka, proračun emisija, te pohranjivanje podataka i prikaz izvora i količina emisija.

Obzirom na svrhu ovog rada obrađene su emisije isključivo iz antropogenih izvora koji su podijeljeni u dvije osnovne grupe, a to su točkasti i plošni izvori. Točkaste izvore čine industrijska i energetska postrojenja dok su grupom plošnih izvora obuhvaćena domaćinstva, promet i uslužne djelatnosti. Najvažniji izvori podataka bili su podaci anketa prikupljeni od strane "Zavoda za razvoj, prostorno planiranje i zaštitu čovjekova okoliša - Rijeka", statistički podaci "Republičkog zavoda za statistiku", "Ministarstva za energetiku", "Hrvatskih cesta", "Hrvatske elektroprivrede" i "Ministarstva unutarnjih poslova", te podaci iz urbanističkog i prostornog plana grada Rijeke i Primorsko-goranske Županije. Samo u izuzetnim slučajevima korišteni su i literaturni podaci drugih izvora.

Za sakupljanje anketnih podataka korišteni su standardni obrasci Pravilnika o katastru: PI-1, PI-2, PI-Z-2, PI-Z-3, te obrasci EKONERG-a za promet i formulari Ministarstva za energetiku izrađeni i prikupljeni za potrebe Projekta reorganizacije Hrvatskog energetskog sustava (PROHES). Zbog korištenja velikog broja različitih izvora podataka, a vezano na njihovo ažuriranje nije bilo moguće izbjeći korištenje vremenski neusklađenih podataka. Svi korišteni statistički podaci odnose se na 1995. godinu, anketni podaci projekta PROHES odnose se na 1994. godinu, dok se podaci anketa prikupljenih od strane "Zavoda za razvoj, prostorno planiranje i zaštitu čovjekova okoliša" odnose na 1996. godinu, a statistički podaci o popisu stanovništva i stanova odnose se na izvršeni popis 1990. godine.

Emisija onečišćujućih tvari predstavlja emitiranu količinu neke tvari ili grupe tvari u vremenskom periodu. Određuje se kao umnožak faktora emisije i utroška goriva, sirovine ili proizvoda. Faktori emisije mogu biti definirani na temelju podataka mjerenja, na osnovu proračuna ili podataka iz literature, na osnovu vrste i kvalitete goriva, te vrste i veličine postrojenja. Ukoliko nije poznata potrošnja goriva ili se radi o onečišćujućim tvarima koji nisu posljedica izgaranja ili ako se radi o neenergetskim izvorima, emisija i faktori emisije mogu se odrediti posredno, poznavanjem količine utrošene sirovine, poznavanjem naturalne proizvodnje ili nekog drugog podatka s kojim se emisija dovodi u korelaciju. U posljednjem je slučaju potrebno poznavati vrstu tehnološkog procesa za koji se odabire faktor emisije iz literature. Primijenjeni postupci proračuna emisija i korištenih faktora emisije opisani su kasnije za svaku od grupa emisionih izvora. Prilikom utvrđivanja faktora emisije korišteni su faktori emisija iz priručnika projekta CORINAIR (L1) i faktori upotrijebljeni za proračun emisija u Hrvatskoj (L2).

3. Prikaz rezultata

Za potrebe prostornog plana Županije primorsko-goranske proveden je proračun emisije SO_2, NO_x, čestica i NMVOC (hlapive organske tvari bez metana). Posebno je iskazan i onaj dio SO_2 i NO_x koji čini potencijalnu opasnost stvaranja kiselina takozvani kiseli plinovi iskazani u masenim jedinicama ekvivalentne kiseline. Proračun je proveden za antropogene izvore emisije, a emisije iz prirodnih izvora u ovoj fazi nisu uzimane u obzir. Emisija iz prirodnih izvora značajna je za NMVOC. Proračun za Hrvatsku pokazuje da je oko 50% emisije ovih tvari posljedica emisije šumske vegetacije (L2). Pod antropogenom emisijom, ovdje se smatraju emisije nastale zbog izgaranja fosilnih goriva i emisije direktno iz tehnoloških procesa (npr. ishlapljivanje ugljikovodika). U utvrđivanju emisije najveće nesigurnosti vezane su za emisiju čestica jer nema dovoljno podataka o faktorima emisije fugativnih izvora kao što je podizanje prašine s ulica ili emisija s poljoprivrednog zemljišta. U ovom radu određivana je emisija čestica do koje je došlo izgaranjem goriva.

Kad se govori o emisiji, treba napomenuti da SO_2 nastaje isključivo oksidacijom sumpora iz goriva, dok su dušikovi oksidi posljedica oksidacije dušika iz goriva ali velikim dijelom nastaju i oksidacijom dušika privedenog zrakom za izgaranje. Zbog toga emisija NO_x ne ovisi toliko o vrsti i kvaliteti goriva, već o načinu izgaranja i izvedbi ložišta. Emisija čestica najvećim dijelom je posljedica pepela u gorivu, a manji dio nastaje zbog nepotpunog izgaranja (dim i čađa). Hlapive organske tvari nastaju zbog emisije iz prometa, nepotpunog izgaranja, procurivanja i gubitaka pri pretakanju i spremanju goriva, a veliki dio emisije dolazi od upotrebe otapala u domaćinstvima i industriji (premazi, lakovi, mirisi, suho pranje).

Prikaz ukupne emisije po pojedinim grupama izvora (sektorima) za Županiju dan je u tablici 1. Emisija SO_2 iznosi 12.565 t/god, NO_x 6.543 t/god, čestica 1.881 t/god i NMVOC 6.530 t/god. U ukupnoj emisiji Hrvatske Županija primorsko-goranska učestvovala je u emisiji SO_2 s 19,9 %, u emisiji NO_x s 11,8 %, te s 9,1 % u emisiji NMVOC. Za usporedbu, Županija čini 10,2 % površine Hrvatske i ima 5,7 % stanovništva Hrvatske.

Tablica 1.: Sumarne emisije po sektorima

Redni broj	NAZIV	SOx		NOx		Čestice		NMVOC		Kiseli plinovi	
		Godišnje emisije	Udio u ukupnoj emisiji	Godišnje emisije	Udio u ukupnoj emisiji	Godišnje emisije	Udio u ukupnoj emisiji	Godišnje emisije	Udio u ukupnoj emisiji	Godišnje emisije	Udio u ukupnoj emisiji
		t/god	%	t/god	%	t/god	%	t/god	%	Aeq/god	%
1	Termoelektrane	3237	25.8	942.6	14.4	209.2	11.1	9.8	0.2	121.77	22.7
2	Rafinerije	6687	53.2	1784.4	27.3	368.0	19.6	2458.8	37.7	248.01	46.3
3	Industrija	1060	8.4	166.5	2.5	133.2	7.1	288.6	4.4	36.80	6.9
4	Opća potrošnja	786	6.3	264.0	4.0	983.0	52.2	1955.3	29.9	30.33	5.7
5	Promet i ostali mobilni izvori	795	6.3	3386.0	51.7	188.0	10.0	1817.0	27.8	98.36	18.4
	UKUPNO	12565	100.0	6543.5	100.0	1881.3	100.0	6529.5	100.0	535.27	100.0

U emisiji SO_2 dva najveća izvora, Rafinerija i TE Rijeka, čine 79 % posto emisije u Županiji. U posljednjih nekoliko godina dolazi do stalnog smanjenja emisije zbog upotrebe niskosumpornog goriva u TE Rijeka, Rafineriji i ostalim većim potrošačima, a i zbog izlaska iz pogona Koksare Bakar (4400 t/god). U 1990. godini emisija SO_2 iz TE Rijeka, Rafinerije i Koksare Bakar iznosila je 35.400 t, što znači da je došlo do smanjenja za čak 72 %. Istovremeno u čitavoj Hrvatskoj emisija SO_2 je smanjena za 63 %.

U emisiji NO_x, iz TE Rijeka i Rafinerije emitiralo se 41,7 % emisije, a iz prometa i ostalih mobilnih izvora 51,7 %. U ostalim dijelovima Hrvatske veći je udio prometa, koji obično iznosi od 50-70 %.

U emisiji čestica najveći dio je od emisije malih ložišta na drva u domaćinstvima. Emisija iz ostalih izvora relativno je mala jer se uglavnom koristi tekuće i plinovito gorivo.

Emisije NMVOC najviše je iz Rafinerije (37,7 %) i iz opće potrošnje (30,0 %), zatim iz prometa (27,9 %). Iz opće potrošnje veliki dio emisije nastaje izgaranjem drveta i zbog korištenja premaza i različitih otapala i mirisa u domaćinstvima.

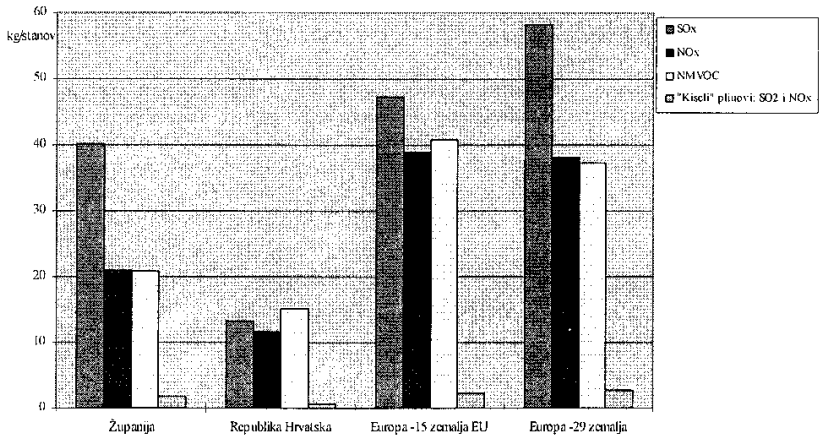
Na slici 1. dan je prikaz emisija po stanovniku i po površini, uspoređeno s Hrvatskom i Europom. Emisija SO_2 po stanovniku veća je 3 puta od prosječne emisije u Hrvatskoj, NO_x 1,8 puta, a emisija NMVOC 1,4 puta. Emisija NO_x i NMVOC po stanovniku Županije otprilike je dvostruko manja od prosjeka EU i prosjeka čitave Europe, a za SO_2 je manja samo za 15 % od emisije EU i 31 % od prosjeka Europe. Emisija po površini, također je između prosjeka u Hrvatskoj i Europi.

Emisija na području Županije relativno je veća od prosjeka u Hrvatskoj, posebno s gledišta SO_2. To je posljedica emisije iz dva velika izvora Rafinerije i Termoelektrane, usprkos tome što je u posljednjih pet godina iz ovih izvora emisija smanjena za čak 68 %. U usporedbi s Europom gustoća emisije SO_2 je 20 % manja, dok su ostale emisije upola manje. Teritorijalno, glavnina emisije vezana je za područje grada Rijeke i Kostrene, 86% SO_2 i 55 % NO_x na ostalom području emisija je vrlo mala, a na nekima i potpuno zanemariva (primjer slika 2.).

Treba istaknuti da je u 1995. godini za koju je određena emisija TE Rijeka radila s 40 % manje kapaciteta i da je Rafinerija preradila 3,5 mil. tona nafte, što je 20 % manje od prijeratne 1990. godine. Slijedom navedenog, može se u skoroj budućnosti očekivati, ako se mjere zaštite ne počnu primjenjivati odmah, povećanje emisije za 30 do 50 % u ovim izvorima.

4. Zaključak

Utvrđivanje emisije predstavlja polazni korak u sustavnom rješavanju problema zaštite zraka. Objavljivanjem Pravilnika o katastru emisija u okoliš (NN 36/96) određivanje emisije postaje zakonska obveza. Pravilnikom se postavljaju osnovni preduvjeti za sakupljanje podataka, ali se ne daje kompletna metoda za određivanje emisije, što se naročito odnosi na plošne izvore. Pravilnik pokriva emisiju zbog izgaranja goriva i inustrije, ali ne i ostale izvore emisije.



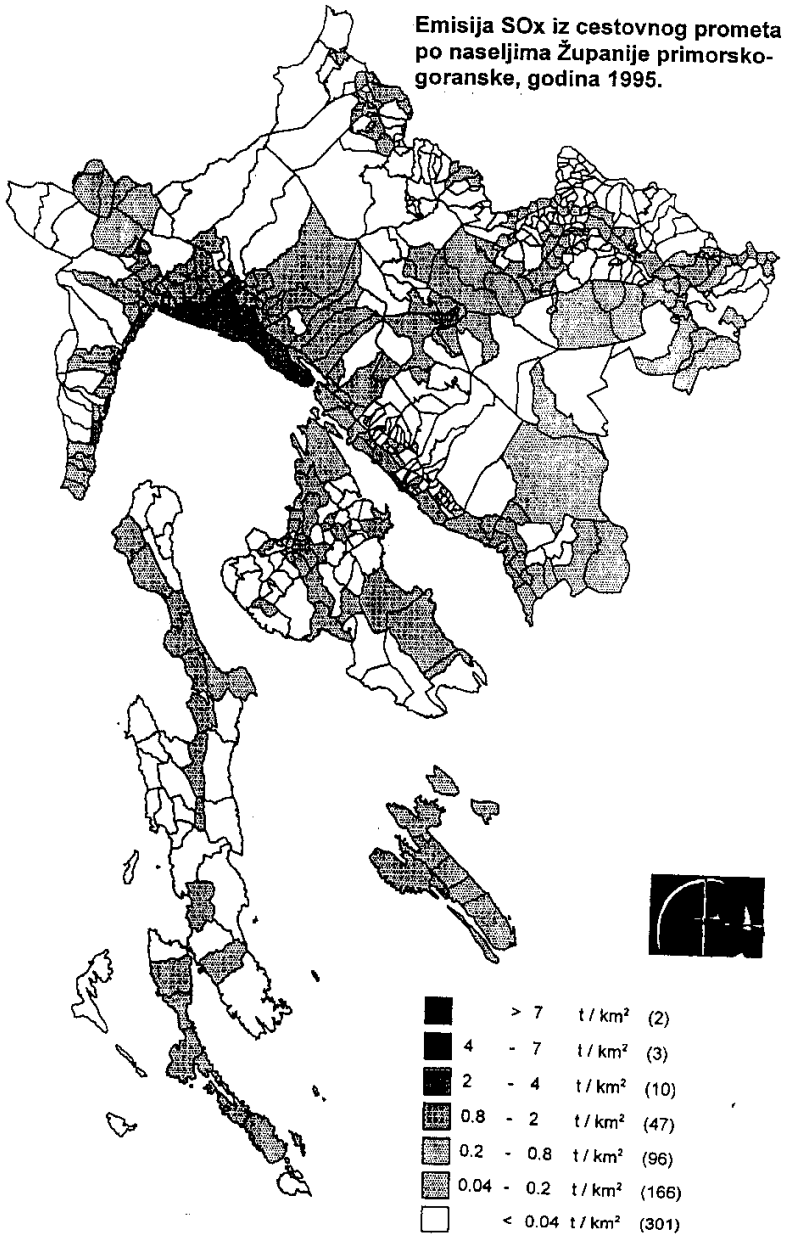
Slika 1. Pregled i usporedba specifičnih emisija Županije, Hrvatske i Europe (bey prirodnih izvora)

Niz dosadašnjih istraživanja EKONERG-a na ovom području, prvo započetih u okviru energetskih studija gradova (npr. Zagreb, Sisak, Karlovac), a kasnije i za potrebe programa okoliša pojedinih područja, dovoljno je iskustvo za izradu kvalitetnih katastara emisija u okoliš primjenom GIS sustava. Ovdje se na primjeru Županije primorsko-goranske iskazuju neke osnovne metodološke smjernice izrade katastra i dobiveni rezultati. U istraživanju koje je u pripremi podaci katastra primjenit će se za modeliranje onečišćenja i utvrđivanje doprinosa onečišćenju pojedinih izvora emisije.

Literatura

L1) EMEP/CORINAIR: Atmospheric Emission Inventory Guidebook, EEA, Copenhagen 1996.

L2) EKONERG, DUZO : Proračun emisije onečišćujućih tvari u atmosferu za Hrvatsku, godina 1995., Zagreb 1996.



Slika 2.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Matković, N. i Alebić-Juretić, A.[1]

Imisija i emisija sumpor dioksida na području Riječkog zaljeva

Sažetak: *Sredinom osamdesetih godina Rijeka je bila među gradovima s najvišom koncentracijom sumpor dioksida u Hrvatskoj. Prosječne godišnje koncentracije sumpor dioksida prelazile su 100 μg/m³ u centru grada, na području Bakarskog zaljeva godišnji prosjek kretao se od 70-80 μg/m³, dok je u prigradu iznosio oko 40 μg/m³. Od kraja osamdesetih godina započinje trend pada koncentracija sumpor dioksida tako da su 1995.god. prosječne godišnje vrijednosti zadovoljavale preporučenu vrijednost kakvoće zraka na čitavom području Riječkog zaljeva. Razlog tome je smanjenje emisija sumpor dioksida u promatranom razdoblju. Katastrom emisija napravljenom na bazi podataka za 1989.god. emisija sumpor dioksida procjenjena je na 36.000 t/god., dok je novim katastrom na bazi podataka za 1995.god. dobivena nova procjena od 11.000 t/god, što predstavlja smanjenje za 70%. Ovakvo smanjenje emisija odrazilo se na imisione koncentracioje sumpor dioksida te je u radu dan prikaz kretanja koncentracija sumpor dioksida u razdoblju 1986-1995. na dvije postaje na području grada Rijeke (Čandekova ul. i ul. F. la Guardia) i Bakarskog zaljeva (Bakar, Krasica) te na jednoj u prigradskom naselju (Viškovo) na zapadnom dijelu Riječkog zaljeva.*

Ambient Levels and Emissions of Sulphur Dioxide in the Rijeka Bay Area

Summary: *During the eighties the city of Rijeka was one of the most polluted sites in Croatia regarding sulphur dioxide. Annual means of SO_2 exceeded 100 μg/m³ in the city centre, in the Bakar Bay area the annual averages varied between 70-80 μg/m³, while in the suburban residential area they were 40 μg/m³. Since the end of the eighties, a decline in ambient SO_2 levels is observed, so that in 1995. annual means were below guided value of 50 μg/m³ in the whole Rijeka Bay area. Emission inventory based on 1989. data estimated total SO_2 emission to 36 000 t/a, while the update to 1995.data gave new estimate of 11 000 t/a, i.e. SO_2 emission was reduced by 70%. Such a reduction resulted in ambient level decrease. Trends in SO_2 annual mean concentrations during the period 1986-1995 for two sites within the city (Čandekova and F.la Guardia street), two sites situated in the Bakar Bay area (Bakar and Krasica) and the suburban residential site (Viškovo) are presented in this work.*

1 Nada Matković i Ana Alebić-Juretić, Zavod za javno zdravstvo Županije primorsko-goranske, Rijeka

Uvod

Industrijalizacija Rijeke započela je već u 18.st. (Tvornica konopa, Rafinerija šećera), dok se veći industrijski pogoni, ujedno i veći zagađivači zraka osnivaju u 19. st. (Tvornica papira, Rafinerija nafte). Kapaciteti Rafinerije nafte na Mlaki u nekoliko su se navrata proširivali i nadograđivali, da bi šezdesetih godina započela izgradnja rafinerije na novoj lokaciji u Kostreni. Sedamdesetih godina izgrađuje se i termoelektrana na području Kostrene, te koksara u Bakru koja je zatvorena 1994.god. Ovakav snažan industrijski razvoj rezultirao je pogoršanjem kakvoće zraka na širem području Kvarnera, tako da je sredinom osamdesetih godina Rijeka bila jedan od najzagađenijih gradova na području Hrvatske. U ovom radu dan je prikaz imisija i emisija sumpor dioksida na području Riječkog zaljeva u razdoblju 1986-1995.god.

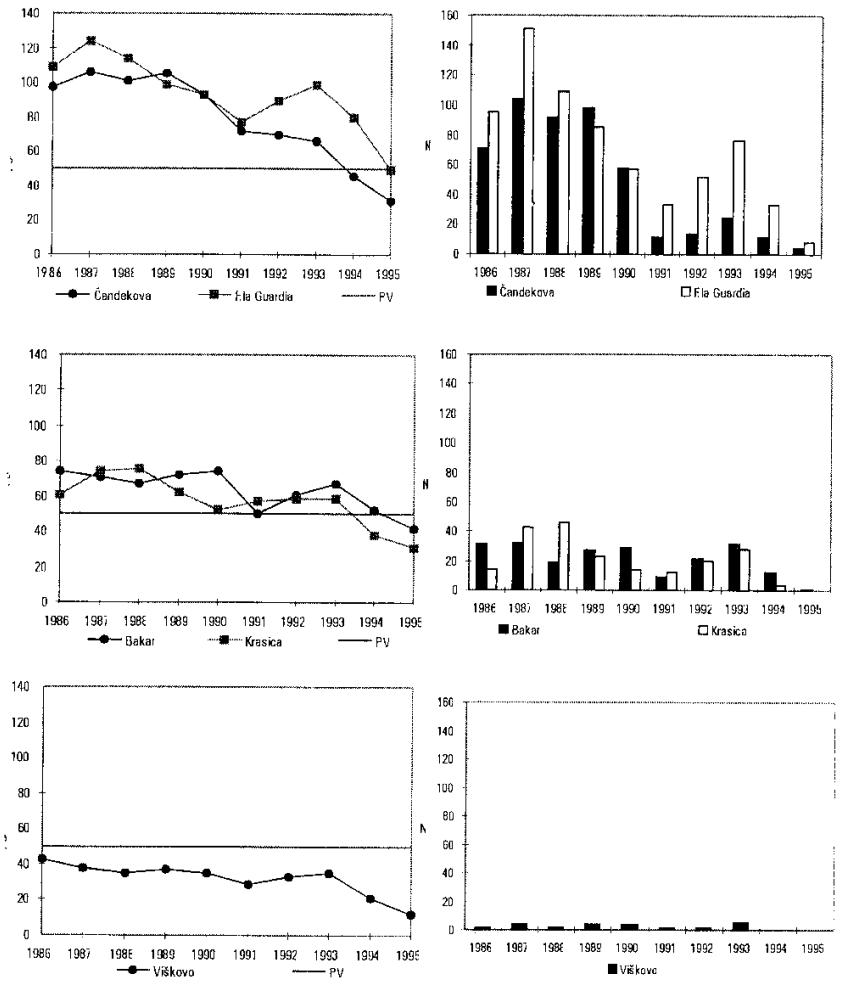
Imisije

Praćenje kakvoće zraka na području Riječkog zaljeva započelo je sredinom sedamdesetih godina prije puštanja u pogon velikih industrijskih objekata na području Kostrene i Bakarskog zaljeva. Zbog visokih emisija sumpor dioksida iz industrijskih izvora, kao i korištenja goriva s visokim sadržajem sumpora za potrebe stanovanja i u prometu, prosječne godišnje koncentracije sumpor dioksida prelazile su 100 $\mu g/m^3$ na pojedinim postajama u gradu. Za praćenje trenda koncentracija sumpor dioksida u razdoblju 1986-1995 (1-2), odabrani su rezultati dvaju postaja u gradu: u Čandekovoj ul. koja je pod velikim utjecajem emisija iz INE-Mlaka, i u ul. F. la Guardia, u strogom centru grada za koju je karakterističan gust promet, velik broj kotlovnica i individualnih ložišta te slaba mogućnost provjetravanja. Dvije odabrane lokacije na području Bakarskog zaljeva su : Bakar te Krasica, prigradsko naselje na cca 250 m nadmorske visine, koji su pod utjecajem emisija iz industrijskih pogona (INA-Urinj, TE Rijeka I, Koksara). Za usporedbu uzeti su rezultati iz Viškova, prigradskog naselja zapadno od Rijeke bez direktnog utjecaja industrijskih objekata.

Prosječne godišnje koncentracije sumpor dioksida

Zajednička karakteristika tijeka prosječnih godišnjih vrijednosti na odabranim stanicama (Slika 1) je lagani pad do 1991.god (osim Krasice gdje je pad evidentiran 1990.god), ponovni manji porast do 1993.god. (izuzetak je Čandekova ul), nakon čega slijedi značajniji pad na svim postajama. U 1995.god. srednje godišnje vrijednosti zadovoljavale su preporučenu vrijednost (PV) od 50 $\mu g/m^3$ (3) na svim promatranim postajama.

U prvih pet godina promatranja prosječne godišnje vrijednosti SO_2 na postajama u gradu vrlo su visoke i kretale su se u rasponu od 93-124 $\mu g/m^3$. Od 1991 god. na ovim postajama nisu dobivene prosječne godišnje vrijednosti iznad 100 $\mu g/m^3$, a u Čandekovoj je PV zadovoljena i 1994.god. Najviše prosječne godišnje koncentracije sumpor dioksida (106 $\mu g/m^3$ u Čandekovoj, odnosno 124 $\mu g/m^3$ ul. F. la Guardia) registrirane su na obje postaje u 1987.god. Iako pod utjecajem velikih industrijskih objekata, zbog bolje mogućnosti provjetravanja, na području Bakarskog zaljeva prosječne godišnje koncentracije SO_2 niže su u odnosu na vrijednosti evidentirane u gradu, a na ovom području u vrijeme rada koksare ne može se zanemariti ni intenzivnije odvijanje kemijskih reakcija u atmosferi. Tijekom promatranog razdoblja srednje godišnje koncentracije SO_2 u Bakru i na Krasici bile su između 50 i 76 $\mu g/m^3$ s tim da je u Krasici PV zadovoljena već 1994.god. Najviše prosječne godišnje koncentracije SO_2 dobivene su u Bakru u 1986. i 1990.god. (74 $\mu g/m^3$) te u Krasici u 1988.god (76 $\mu g/m^3$). Prosječne godišnje koncentracije sumpor dioksida u Viškovu tijekom čitavog promatranog razdoblja zadovoljavaju PV.



Slika 1. Prosječne godišnje koncentracije SO_2 te broj dana kada je pređena PV_M u razdoblju 1986-1995

Maksimalne dnevne koncentracije

Na različit izvor imisijskih koncentracija SO_2 ukazuju i učestalost te razina maksimalnih dnevnih vrijednosti izmjerenih na pojedinim postajama. U prvih pet godina promatranog razdoblja (1986-1990) maksimalne dnevne koncentracije u Čandekovoj ul., koja je pod značajnim utjecajem emisija iz industrijskih pogona i gradskih kotlovnica, kreću se u rasponu od 485-1084 $\mu g/m^3$, dok su u drugom petogodišnjem razdoblju (1991-1995) one niže i iznose 174-446 $\mu g/m^3$. U ul F. la Guardia, gdje su godišnji prosjeci redovito viši u odnosu na Čandekovu ul., maksimalne dnevne

koncentracije u oba petogodišnja razdoblja su niže (298-383 μg/m^3, odnosno 169-296 μg/m^3), i ukazuju na značajan utjecaj stalno prisutnih manjih izvora SO_2 (promet i kotlovnice). Isto tako, broj dana kada je dnevna koncentracija prelazila PV_M od 125 μg/m^3 (3) mnogo je veći u oba promatrana petogodišnja razdoblja u ul. F. la Guardia (497, odnosno 202) u odnosu na Čandekovu ul. (248, odnosno 64).

Dok je na postajama u gradu evidentan pad maksimalnih dnevnih koncentracije tijekom promatranog razdoblja, na postajama u Bakarskom zaljevu ova pojava nije izričita. Tako su se maksimalne dnevne koncentracije u razdoblju 1986-1990 kretale u Bakru u rasponu 198-309 μg/m^3, odnosno 166-308 μg/m^3 u Krasici, dok su u zadnjih pet godina ove vrijednosti iznosile 131-339 μg/m^3 u Bakru, te 116-621 μg/m^3 u Krasici. Maksimalna vrijednost od 621 μg/m^3 izmjerena je pri nepovoljnim meteorološkim uvjetima u Krasici 1993. god. Kao i na postajama u gradu, broj dana kad je dnevna koncentracija prelazila PV_M također je veći u prvih pet godina promatranog razdoblja (138 u Bakru, odnosno 140 u Krasici) u odnosu na zadnjih pet godina (74 u Bakru, odnosno 63 u Krasici).

Pad razine maksimalnih, te učestalosti pojavljivanja povišenih dnevnih koncentracija SO_2 uočljiv je i na postaji u prigradu. U razdoblju 1986-1990 izmjerene maksimalne dnevne koncentracije SO_2 u Viškovu bile su u rasponu 167-332 μg/m^3, dok su u zadnjih pet godina niže i iznose 80-202 μg/m^3. Broj dana kada su izmjerene koncentracije prelazile PV_M također je pao sa 16 u prvih pet, na 9 u zadnjih pet godina promatranog razdoblja.

Smanjenje imisionih koncentracija sumpor dioksida posljedica je smanjene emisije zbog prelaska na gorivo s manjim sadržajem sumpora, smanjene proizvodnje te djelomične plinifikacije pogona INE na Mlaci i nekih gradskih toplana.

Emisije

U sklopu izrade SUO TE Plomin II 1985.god sačinjen je prvi katastar emisija za Kvarnerski zaljev (4), dok je katastar emisija velikih industrijskih zagađivača na području Kostrene i Bakarskog zaljeva izrađen 1991god. (5). U okviru Studije zaštite prostora općine Rijeka sačinjen je novi katastar emisija SO_2 na osnovu podataka iz 1989.god. (6). Ovim katastrom obuhvaćeni su svi stacionarni izvori, odnosno svi energetski i industrijski objekti te kotlovnice instalirane snage iznad 45 kW. Emisije SO_2 iz prometa nisu obuhvaćene, budući da je udio prometa u emisiji u centru grada, gdje je i najgušći, procjenjen na manje od 1% (7).

Na temelju raspoloživih podataka, ukupna emisija SO_2 za 1989.god. procijenjena je na 36 320 t/god (Tablica 1). Udio četiri najveća industrijska zagađivača: INA Urinj i Mlaka, TE Rijeka I te koksare u Bakru iznosio je 90.91% (32 935 t/god), odnosno gotovo 95% ako se pribroje i emisije Tvornice papira. Svi ostali točkasti izvori tvorili su 5% u ukupnoj emisiji, od čega je udio 13 kotlovnica gradskih toplana iznosio 1.9%, a preostalih 210 kotlovnica 2.72%, te manje od 1% na sva individualna ložišta na području bivše općine Rijeka (6).

Za potrebe izrade prostornog plana Županije primorsko-goranske izrađen je novi katastar emisija prema podacima za 1995.god. (8). Izvršene procjene navedene su u Tablici 1. Zbog razlike u prikupljanju podataka, vrijednosti pod točkama 7 i 8 su zbrojene kako bi se mogla izvršiti usporedba s rezultatima iz 1995.god. U Tablici 1 također nije naveden promet, no njegova emisija iznosi 171 t/god i čini 1.57% ukupne emisije SO_2 u 1995.god na području Rijeke (8).

Tablica 1. Emisija sumpor dioksida na području Riječkog zaljeva

Red. broj	Izvor	Emisija 1989		Emisija 1995		Pad emisije	Razlika udjela
		t/god	%	t/god	%	%	D%
1.	INA - Mlaka	3 557	9.82	1 036	9.69	71	-0.13
2.	INA - Urinj	16 000	44.16	5 651	52.86	65	+8.70
3.	TE Rijeka I	8 600	23.74	3 237	30.28	62	+6.54
4.	Koksara	4 778	13.19				
5.	Tvornica papira	1 260	3.48	279	2.61	78	-0.87
6.	Gradske toplane	690	1.90	202	1.89	71	-0.01
7.	Kotlovnice i	985	2.72				
8.	Individualna ložišta	360	0.99				
7+8		1 345	3.71	286	2.67	78	-1.04
Ukupno		36 230	100.00	**10 691**	100.00	71	

Iako ukupno smanjenje emisija SO_2 na promatranom području iznosi 70.5% u odnosu na 1989.god, udio pojedinih izvora u ukupnoj emisiji nije bitno izmijenjen. Premda je koksara prestala s radom u 1994.god., udio velikih industrijskih zagađivača (INA-Mlaka i Urinj, TE Rijeka) u ukupnoj emisiji iznosi 92.83% što je neznatno više od udjela četiri velika zagađivača u 1989.god. (90.91%), odnosno ako se pribroje emisije Tvornice papira tada udio ovih industrijskih zagađivača iznosi i nadalje približno 95 %. Uz postignuto smanjenje emisija za više od 60%. INA- Urinj i TE Rijeka i dalje su najveći izvori SO_2 na području Riječkog zaljeva, od kojih INA-Urinj učestvuje sa više od 50%, dok je udio TE Rijeka oko 30% u ukupnoj emisiji. Porast udjela ovih dvaju industrijskih objekata iznosi 8.70% (INA-Urinj), odnosno 6.54% (TE Rijeka), dok se promjene udjela u emisiji ostalih izvora kreću oko 1% u odnosu na podatke iz 1989.god.

Usporede li se prosječne godišnje koncentracije SO_2 u godinama kada su napravljeni katastri emisija (1989 i 1995 god.), u Čandekovoj ul i na Viškovu pad imisijskih vrijednosti iznosi 70.5, odnosno 67.6 %, što su vrijednosti bliske kako smanjenju emisija iz INA-Mlake, tako i općem smanjenju emisija na Riječkom području. Pad imisionih koncentracije SO_2 u ul F.la Guardia iznosi 49.5%, što ukazuje na dominantan utjecaj malih lokalnih izvora (kotlovnice i promet). Iako su emisije SO_2 na području Bakarskog zaljeva i Kostrene smanjene za čak 70%, ambientalna koncentracija SO_2 niža je za samo 41.7% u Bakru, odnosno 50% u Krasici.

Zaključak

Sredinom osamdesetih godina Riječki je zaljev bio jedan od najzagađenijih područja Hrvatske s obzirom na koncentracije sumpor dioksida u zraku. Premda je emisija SO_2 u 1995.god smanjena za gotovo 71% u odnosu na 1989.god., četiri najveća industrijska zagađivača (INA- Mlaka i Urinj, TE Rijeka i Tvornica papira) i dalje učestvuju u emisiji SO_2 sa 95%. Uzrok smanjenju emisija je djelomična plinifikacija INA-Mlake i nekih gradskih toplana, prelaz na gorivo s nižim sadržajem sumpora kao i smanjenje

proizvodnje u nekim industrijskim objektima. Ovako drastično smanjenje emisija odrazilo se i na imisione koncentracije SO_2 koje su niže za 40-70% u odnosu na vrijednosti iz 1989.god. I pored zatvaranja koksare, te smanjenje emisija TE Rijeka i INA-Urinj za 60% najmanje smanjenje imisionih koncentracija evidentirano je u Bakru i u Krasici. Razlog tome mogu biti kako meteorološki faktori (veća izloženost vjetru), tako i izmijenjena kemija atmosfere nakon zatvaranja koksare.

Literatura

1. Mjerenje osnovnih i specifičnih pokazatelja zagađenja zraka na području Riječkog zaljeva, Zavod za zaštitu zdravlja Rijeka, Rijeka, 1986; ibid. 1987-1994
2. Izvještaj o praćenju onečišćenja zraka na području Županije primorsko-goranske, Zavod za javno zdravstvo Županije primorsko-goranske, Rijeka, 1996; ibid. 1997
3. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće ztaka, NN 101/96
4. Postojeće stanje zagađenja atmosfere sumpornim dioksidom u široj okolici TE Plomin, Institut za elektriprivredu Zagreb, Zagreb, srpanj 1986.
5. Idejno rješenje monitoringa aerozagađenja i neugodnih mirisa rafinerije nafte Rijeka, Željezare Sisak- Koksara Bakar i TE Rijekal (MEISA), Centar za varstvo okolja, Maribor, Januar 1991.
6. Studija zaštite prostora Općine Rijeka-Zrak, Zavod za zaštitu zdravlja, Rijeka, 1992.
7. Provedbeni urbanistički plan centra grada Rijeke, Zaštita i unaprijeđenje okoliša, Rijeka, lipanj 1991.
8. Zaštita zraka-Polazne podloge za prostorni plan Županije primorsko-goranske, Ekonerg, Zagreb, 1997

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Nikolić, O., Perišić[1], R., Mikulić, J.[2]

Tehnologije rasplinjavanja teških rafinerijskih ostataka i zaštita zraka na rafinerijskim lokacijama

Sažetak: *Tehnologije rasplinjavanja teških rafinerijskih ostataka predstavljaju danas sve češću energetsku opciju u rafinerijama za preradbu nafte. Zaoštravanje standarada za kakvoću teških derivata na sadržaj sumpora čini rasplinjavanje jednom od najviše obećavajućih tehnologija. Umjesto korištenja procesa za duboku konverziju teških ostataka izborom procesa rasplinjavanja rafinerije u indirektnim metodama pronalaze rješenja za desulfurizaciju proizvodeći istovremeno sintetski plin bogat vodikom.*

Analizirana je mogućnost primjene IGCC sustava na visbreaking ostatku rafinerije na Urinj. Prednosti primjene IGCC sustava analizirana je kroz smanjenje emisija u zrak. U odnosu na emisiju na nazivni kapacitet rafinerije primjenom IGCC sustava emisije osnovnih energetskih polutanata se smanjuju na sljedeći način: lebdećih čestica 71%, S02 91 %, NOx 63 % i CO 51 %.

Gasification of Heavy Residues and Air Protection on Locations of Oil Refineries

Summary: *Gasification technology is now more and more common energetic option for refineries. Change in the limit of sulphur in heavy residues that is expected in the near future introduced this technology as the most promising one. Instead of use of deep conversion processes with the use of gasification refineries are in the position to use the method of indirect desulfurization of heavy residues with production of hydrogen reach synthetic gas.*

Analysis of potential use of IGCC on visbreaking residue was made for the example of oil rafinery in Urinj. Advantages of the use of IGCC was analysed through the decreasing rates of emissions to air on the refinery location. According to the present nominal capacity of the refinery introducing of IGCC in the refinery technology will result in the decreasing of air pollutants resp. particulates 71%, S02 91%, NOx 63% and CO 51%.

0. Uvodna napomena

U ranijim radovima (1) napomenuto je kako će se postupno obavještavati o razinama razrade analize potencijalnog korištenja *IGCC sustava* (IGCC = Integrated Gasification Combined Cycle = Integralni rasplinjački kombinirani sustav) u rafineriji na Urinju. Ovom prilikom biti će sukladno temi skupa govora o osnovnom izračunu smanjenja emisija u zrak iz rafinerije potencijalnom primjenom *IGCC sustava* na lokaciji rafinerije na Urinju.

1 Ognjen Nikolić i Radovan Perišić, INA Rafinerija Rijeka
2 Jurica Mikulić, ECO INA Zagreb

I. Uvod

Primjena tehnologija rasplinjavanja teških rafinerijskih ostataka predstavlja danas sve raširenu energetsku opciju. U vremenu zaoštravanja normi za sadržaj sumpora u teškim loživim uljima, rafinerije pronalaze indirektna tehnička rješenja *desulfurizacije* teških ostataka umjesto ranijih godina primjene tehnike dubokih konverzija (postrojenja tipa *kokinga*, *visbreakinga* i *hidrokrekinga*). Jednu od takvih tehnika predstavlja upravo tehnika rasplinjavanja teških rafinerijskih ostataka. Umjesto da se teški rafinerijski ostaci kao do sada koriste za blending teških loživih ulja (u najvećoj količini za potrebe rafinerija odnosno bunkera za brodove), teški se ostaci rasplinjavaju unutar rafinerija uz istovremenu proizvodnju električne struje i vodene pare, te kemikalija uključujući vodik. Na taj način rafinerije postupno mijenjaju svoju funkciju pasivnog proizvođača energenata i postaju aktivni proizvođači električne energije (računa se da su kapaciteti rasplinjačkih sustava oko 50 MW po milion tona prerađene nafte ukoliko se kao sirovina koristi *visbreaking* ostatak što znači da današnje rafinerije mogu biti proizvođači električne energije od 100-700 MW. To se danas na primjerima sve većeg broja rafinerija pokazuje kao realno izvediva investicija). Procjene govore da su potencijalni kapaciteti *IGCC sustava* u europskim rafinerijama na *visbreaking* ostacima nešto iznad 12.000 MW (2).

Danas su poznati ciljevi rafinerija iza 2.000 godine koji traže povećanje kakvoće svih proizvoda, povećanje proizvodnje vodika i smanjenje emisija u zrak. Povećanje kakvoće proizvoda konkretno znači smanjenje koncentracije benzena i sumpora u benzinima, smanjenje koncentracija aromata u diesel gorivima i smanjenje koncentracija sumpora i teških metala u svim srednjim i teškim destilatima. Smanjenjem koncentracija sumpora smanjuju se koncentracije teških metala i prokursora tvorbe lebdećih čestica kod izgaranja premda je sadržaj sumpora u niskim koncentracijama (npr. kod diesel goriva 0,05%S) još uvijek uzrok povišenih emisija lebdećih čestica. Tzv. resursno rješenje koje predstavlja korištenje nafti visoke kakvoće ne može biti adekvatno rješenje jer su na tržištu prisutne nedostatne količine takvih tipova sirovih nafti bez obzira što su u posljednjih desetak godina sve zapadnoeuropske rafinerije vješto održavale ravnotežu mogućnosti proizvodnje loživih ulja za tržište sa koncentracijama sumpornih spojeva u prosjeku na 1%S. Navedeno se postizavalo korištenjem niskosumporne nafte iz Sjevernog mora. Loživo ulje dobivene visoke kakvoće se pritom koristilo jedino za tržište dok su rafinerije pritom koristile loživa ulja lošije kakvoće. Zaoštravanjem kriterija za sadržaj sumpora na 0,3% S rafinerije nisu više u mogućnosti koristiti prednost sirove nafte visoke kakvoće ne samo jer takve nafte nema dovoljno već i zato što današnja rafinerijska tehnologija ne omogućuje proizvodnju teških loživih ulja sa koncentracijom sumpora od 0,3% u punoj proizvodnji.

Sve navedene promjene koje se traže od rafinerija zahtijevaju osnovni preduvjet, a to je dovoljna raspoloživa količina vodika. To drugim riječima znači da ukoliko rafinerije žele riješiti ciljeve koji su postavljeni prvi korak predstavlja iznalaženje načina proizvodnje dovoljnih količina vodika. Današnje tehnološke konfiguracije rafinerija to ne omogućuju jer je tehnologija definirana previše ekstenzivno kada je u pitanju vodik što znači da je utrošak vodika veći od mogućnosti njegove proizvodnje.

3. Dva tehnološka principa koja vode zadanom cilju

Za postizavanje traženog kriterija poboljšavanja kakvoće goriva uz istovremeno smanjenje emisije iz rafinerija na raspolaganju su dva principijelna rješenja:

a) parcijalno rješenje je duboka konverzija nafte uz korištenje incineratora (najčešće fluidnog tipa)

b) globalno rješenje je rasplinjavanje teških ostataka

Korištenje parcijalnog rješenja konkretno znači izgradnju postrojenja za duboku konverziju tipa *hidrokrekinga*, *visbreakinga* i/ili *kokinga* i korištenje teških ostataka kao goriva energane uz eventualno uvećanu proizvodnju električne energije. Rješenje je krajem osamdesetih primjenjeno u nekoliko rafinerija uz nezadovoljavajuće ekonomske efekte (2). Principjelni nedostatak korištenje parcijalnog rješenja je manjak dovoljnih količina vodika te se iz tog razloga rafinerija mora snabdijevati dodatnim izvorima zemnog plina i koristiti se procesom parnog reforminga tog plina za proizvodnju vodika.

Globalno rješenje predstavlja pristup da se količina rafinerijskih teških ostataka rasplinjuje uz proizvodnju sintetskog plina koji se nakon separacije sa jedne strane koristi kao izvor vodika, a sa druge strane kao plin za proizvodnju električne energije i vodene pare u kogeneracijskom ciklusu.

4. Što predstavljaju IGCC-i u rafinerijskoj tehnologiji

Postupkom rasplinjavanja, kako je poznato dobijamo energent poznat pod imenom sintetski plin. Sintetski plin koji se dobija rasplinjavanjem rafinerijskih teških ostataka ima ogrijevnu vrijednost u prosjeku oko 13-14 MJ/kg, a po sastavu dominira sadržaj vodika (oko 37% vol.), ugljičnog monoksida (oko 39% vol.) te ugljičnog dioksida (oko 21% vol.). Sintetski plin koji se dobiva iz rafinerijskih teških ostataka sadrži povišene koncentracije vodikovog sulfida i zanemarive količine metana i benzena (na razini ppm-a). Sintetski plin se koristi nakon čišćenja od kiselih komponenti (u ovom slučaju H2S-a) u kogeneracijskom sustavu plinske i parne turbine.

Kako vidimo ugljični monoksid i vodik su osnovne energetske značajke sintetskog plina. Pritom se ugljični monoksid se može koristiti kao energent dok se vodik može istovremeno koristiti kao energent, ali i za procese hidriranja u rafinerijama i petrokemijama.

Rafinerijski sustavi za rasplinjavanje za podstehiometrijsku količinu kisika za rasplinjavanje koriste tekući kisik, a ne zrak iz razloga smanjenja volumena instalacije i postizavanje radnih temperatura od 1.400-1.650°C uz radne tlakove od 30-70 bara. Visoka temperatura rada omogućuje kompletno rasplinjavanje svih prisutnih C i H atoma u sirovini, a pored toga omogućuje termičku denitrifikaciju *sintetskog plina* od amonijaka te *vitrificiranje* ostatka po rasplinjavanju gdje su *vitrificirani* teški metali prisutni u nafti.

Tipične sirovine za rasplinjavanje u rafinerijskoj tehnologiji su danas *visbreaking ostatak* (u Europi), *petrolkoks* (u SAD), rafinerijski zauljeni otpaci te eventualno neki drugi teški ostaci. To drugim riječima ukazuje kako današnje rafinerije još uvijek kalkuliraju sa eventualnom proizvodnjom srednjim i lakših destilata iz (dijela) teških destilata što je moguće dok novi niži kriteriji za sadržaj sumpora u teškim gorivima ne stupe na snagu.

Kapacitet *IGCC sustava* u rafinerijskoj tehnologiji nije samo vezan na veličinu rafinerije već i na dubinu instalirane konverzije teških ostataka. Tako rafinerije koje već od ranijih godina imaju instalirane kapacitete za dubinsku konverziju sirove nafte grade *IGCC sustave* manjih kapaciteta (80-120 MW) dok rafinerije sa manjim kapacitetima grade *IGCC sustave* većih kapaciteta (250-700 MW). Najmanji do sada izgrađeni *IGCC sustav* je kapaciteta 40 MW i to u SAD, a osnovna su sirovina pored *petrolkoksa* rafinerijski zauljeni otpaci i rabljena ulja. Kogeneracijski dio pored sintetskog plina može koristiti i zemni plin.

5. Koncept "mjehura" sve prisutniji koncept u zaštiti okoliša

Koncept "mjehura" predstavlja danas sve prisutniji pristup kada govorimo o problemu onečišćenja zraka iz industrijskih zona. Konceptom *mjehura* definiraju se dozvoljene ukupne emisije na jednoj industrijskoj lokaciji. Koncept *mjehura* najčešće nije definiran državnim propisima već lokalnim zahtjevima za smanjenjem emisija. Pojednostavljeno rečeno principom *mjehura* se zahtjeva da se ukupna emisija na razini industrijske zone mora smanjivati, a može tek u izuzetnim slučajevima u pojedinim fazama razvoja industrijskih zona ostati ista. Nasuprot tome emisija nikada ne smije biti uvećana u odnosu na prethodno tehnološko stanje.

Kako su rafinerijske lokacije u većini slučajeva upravo u okviru većih industrijskih zona princip *"mjehura"* direktno pogađa razvoj svih rafinerija. Rafinerije koje koriste resursni koncept poboljšanja kakvoće goriva odnosno one koje koriste sustav incineracije umjesto klasičnih energana ne mogu zadovoljiti osnovnu postavku koju traži primjena principa *"mjehura"*. Najefikasnije tehničko rješenje kojim danas rafinerije mogu zadovoljiti princip mjehura predstavlja upravo primjena *IGCC sustava*, tim više jer primjenom *IGCC sustava* smanjenje emisija za pojedine komponente može biti i višestruko. Pored toga efekt smanjenja postiže se korištenjem goriva najlošije raspoložive kakvoće.

Korištenjem *IGCC sustava* u rafinerijama imamo samo dva ispusta takvog sustava i to ispust plinske turbine odnosno ispust *Claus* procesa. Kakvoća ispusta plinskih turbina uglavnom zadovoljava sljedeće kriterije:

lebdećih čestica	1 mg/Nm3
NOx	10-50 mg/Nm^3
CO	20 mg/Nm3

dok je veličina rekuperacije na *Claus* procesima takvih kapaciteta 99,9% (*Claus* procesi sa tri ili četiri reaktora). Također je potrebno navesti da se već uvode u rad *Claus* procesi sa recirkulacijama vršnog plina koji imaju nultu emisiju.

6. Uklapanje igcc sustava u rafinerijsku tehnološku konfiguraciju rafinerije na Urinju

Rafinerija na Urinju predstavlja tehnološki gledajući rafineriju sa manjim udjelom teške konverzije (procesi *visbreakinga* i *hidrokrekinga*). Primjena *IGCC sustava* je naročito pogodna na ostacima *visbreaking* procesa koji se danas uglavnom koriste za blending loživih ulja koja se koriste za rafinerijske potrebe. Godišnji utrošak loživih ulja za vlastite potrebe u rafineriji se već godinama kreće oko 150.000 t/god. uz približno jednak udio utroška rafinerijskog plina. Utrošak ta dva osnovna energenta nije jednoliko raspoređen na sve potrošače već se oko 2/3 utroška rafinerijskog lož ulja utroši za rad energane.

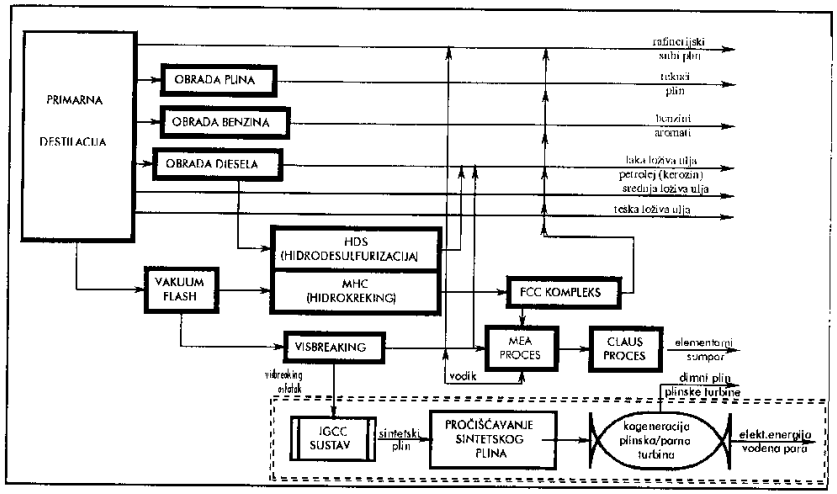
Rafinerija se suočena sa dva principjelna tehnološka nedostatka u svom razvoju:

a) rafinerija nema dovoljnih količina vodika za daljnje poboljšavanje kakvoće goriva (hidrodesulfurizacija ukupnih količina srednjih destilata), a varijanta korištenja parnih reforminga zbog nedostatka zemnog plina je nerealna opcija

b) rafinerija u bližoj budućnosti treba revitalizirati kompletnu energetiku i povećati njen kapacitet u slučajevima izgradnje novih postrojenja

Kako rafinerija već raspolaže postrojenjem *visbrekinga* ima sve osnovne preduvjete da izgradnju *IGCC sustava*, a obzirom na instalirani kapacitet *visbrekinga* realni kapacitet *IGCC sustava* bi iznosio oko 250 MW. Izgradnjom takvog sustava rafinerija bi u potpunosti prestala koristiti loživo ulje za vlastite potrebe jer bi se trećina danas utrošenog loživog plina oslobodila za trošenje na procesnim postrojenjima, a dodatna razlika bi se nadoknadila trošenjem vodika iz *sintetskog plina*. Uvođenjem rasplinjavanja rafinerija bi dakle u potpunosti koristila za vlastite energetske potrebe plinove vlastite proizvodnje, rafinerijski plin u potpunosti, a razliku sintetski plin.

Na Shemi 1. prikazana je procesna shema osnovnih proizvodnih tokova rafinerije sa naznačenom procesnom lokacijom *IGCC sustava*.



Shema I. Procesna shema rafinerije na Urinju sa naznačenim mjestom potencijalnog IGCC sustava

7. Učin IGCC na smanjenje pojedinačnih emisija u zrak

IGCC sustavom bi na primjeru rafinerije na Urinju na najbolji mogući način mogao pokazati primjenu principa mjehura. Postojeća razina emisija iz rafinerije analizirana je u izvoru (3) na nazivni kapacitet rafinerije te će ti podaci služiti kao polazna osnovica za izračun udjela *IGCC sustava* na smanjenje emisija iz riječke rafinerije. Učin *IGCC* sustava na smanjenje emisija na lokaciji vezan je na smanjenje emisija lebdećih čestica, sumpornog dioksida, dušikovih oksida i ugljičnog monoksida, a mehanizmi kojima dolazi do njihovog smanjenja su kako slijedi.

7.1. Lebdeće čestice

Emisije lebdećih čestica su kod tekućih goriva u direktnom su korelativnom odnosu sa sadržajem sumpora obzirom da povišene koncentracije sumpornih spojeva i sa njima vezanih teških metala izazivaju efekte nukleizacije čime se inducira pojava lebdećih čestica. U materijalnoj se bilanci emisija ovdje radi o promjenama emisija na razini zamjene korištenja tekućih goriva plinovitim gorivom. Primjena *IGCC sustava* dovodi

i do promjene kemijske strukture čestica koje se emitiraju što će biti tema jednog od sljedećih radova.

7.2. Sumporni spojevi

Primjenom tehnike rasplinjavanja provodi se kompletna desulfurizacija teškog ostatka koji služi kao energent u rafineriji. Praktično se jedino 0,1% ulaznog S u *IGCC sustav* ne rekuperira već emitira kao S02 što znači da u suštini odstranjivanje sumpornih spojeva predstavlja osnovnu svrhu primjene *IGCC sustava* u rafinerijskoj tehnologiji. Primjena *IGCC sustava* drastično izaziva korektivnu distribuciju sumpornih spojeva unutar rafinerijske tehnologije na potpuno novi način, time da postoji tehnička mogućnost da se do 90% ulaznog sumpora sa sirovom naftom prevede u plinoviti oblik (bilo *rafinerijski plin* bilo *sintetski plin*), čime se manja količina sumpora distribuira putem (energetskih) proizvoda.

7.3. Dušikovi oksidi

Dušikovi oksidi koji nastaju na ložištima kao termički i gorivi dušikovi oksidi primjenom *IGCC sustava* u potpunosti nestaju kao gorivi, a preostaju jedino reducirane količine termički nastalih dušikovih oksida na razini njihovih emisija iz plinske turbine odnosno *Claus* procesa.

7.4. Ugljični monoksid

Kako se ranije gorivo spaljivalo na većem broju lozišta, a sa primjenom *IGCC sustava* samo na jednom i to na plinskoj turbini, smanjenje emisija CO je proporcionalno navedenoj promjeni.

Prema izvoru (3) emisije navedenih tvari iz rafinerije prikazane su na Tablici 1. usporedno sa smanjenjem emisija tih tvari u situaciji potencijalne izgradnje *IGCC sustava*. Iz podataka na Tablici l. možemo zaključiti da se uvođenjem *IGCC sustava* definitivno rješava problem emisija lebdećih čestica i 502, te da dolazi do ujednačavanja ukupnih emisija S02 i NOx što se smatra visokim redukcijskim dometom na današnjoj razini rafinerijske tehnologije. Također uvođenjem *IGCC sustava* se na rafinerijskoj lokaciji u potpunosti poštuje princip "mjehura" i sve su emisije umanjene, a ne uvećane. Proračun ukazuje na zaključak kako je uzrok većine emisija u visokom korištenju loživih ulja.

Tablica l. Smanjenje emisija osnovnih komponenti onečišćenja zraka uvođenjem IGCC sustava

VRSTA EMISIJE	VELIČINA EMISIJE		
	SADAŠNJE STANJE RAFINERIJE	NAKON POTENCIJALNE IZGRADNJE IGCC	SMANJENJE EMISIJE
lebdeće čestice	41 kg/h	12 kg/h	71%
SO2	2.328 kg/h	205 kg/h	91%
NOx	443 kg/h	165 kg/h	63%
CO	190 kg/h	96 kg/h	51%

8. Zaključci

1. *IGCC sustavi* danas postaju realnost rafinerija za preradbu nafti čime se rješava problem sadržaja sumpora u teškim rafinerijskim ostacima, a rafinerije od proizvođača pasivnih energenata postaju aktivni proizvođač električne energije (40-700 MW).
2. Primjenom *IGCC sustava* u potpunosti se poštuje princip "mjehura" za smanjenje emisija na razini industrijskih zona.
3. Primjena *IGCC sustava* na sirovinu tipa *visbreaking* ostratka predstavlja za rafineriju na Urinju sa gledišta učina rafinerije na onečišćenje zraka optimalnu tehnološku varijantu

Literatura

l. Nikolić O., Perišić R.: RASPLINJAVANJE TEŠKIH NAFTNIH OSTATAKA KAO DIO KO-GENERACIJSKE RAFINERIJE ZA PRERADU NAFTE, Kongres Energija i zaštita okoliša, Opatija (1996)

2. Gulli F.: PRODUCT AND PROCESS INNOVATIONS IN THE ENERGY INDUSTRY, Energy Policy 23(1995)8, str.647-658

3. STUDIJA UTJECAJA NA OKOLIŠ POSTROJENJA MHC/HDS INA RAFINERIJE NAFTE RIJEKA, BJ Proces Design (1995)

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Matanić, D. i Jelavić V.[1]

Primjena modernih tehnologija na modulnom uređaju za termičku obradu tehnološkog otpada

Sažetak: *Izgradnja uređaja za zbrinjavanje tehnološkog otpada grada Zagreba spaljivanjem kao prvo postrojenje takove vrste kod nas svakako je prikladan moment da se širem krugu prikaže ovakvo postrojenje. U članku se daje opis postrojenja i tehnološkog postupka, u fazi pripreme i homogenizacije goriva, izgaranja u rotacijskog peći i komori naknadnog izgaranja te u fazi pročišćavanja dimnih plinova. Iskazuje se emisija iz postrojenja i daje usporedba s emisijom konvencionalnih postrojenja na tekuće gorivo i ugljen.*

Using of state of the art technical solution on modular facility for thermal treatment of industrial waste

Summary: *Construction of incineration plant for industrial waste of Zagreb town, as the first of that type in Croatia, is appropriate moment to be presented. Article gives short description of used technology used in different phases of waste treatment process: preparation and homogenisation of waste, its incineration and postcombustion as well as flue gas cleaning. Upper limit emission from the plant is given and compared with emission of conventional boilers fired with liquid and solid fuel.*

1. Uvod

Od prvih spaljivaonica otpada do danas tehnike spaljivanja otpada i pročišćavanja dimnih plinova neprestano su se poboljšavale. Ograničenja emisije za ova postrojenja danas su takva da su spaljivaonice s gledišta rizika po zdravlje i ekosustav jednako prihvatljive kao bilo koji drugi energetski izvor (L1). Često je stoga slučaj da se spaljivaonice grade i u samim urbanim zonama čime se postiže veća efikasnost energetskog iskorištenja, a time ekonomija rada spaljivaonice.

U početku se najveća pažnja pridavala emisiji krutih čestica i ostalim onečišćujućim tvarima koje se ispuštaju iz energetskih postrojenja (SO_2, NO_x i CO). Ubrzo se počinju ograničavati emisije plinova koji sadrže klor i fluor i koncentracije teških metala. Nakon nezgode na kemijskom postrojenju Sevezo ustanovljeno je da brzim i nepotpunim izgaranjem organskih spojeva koji sadrže klor, dolazi do stvaranja izuzetno otrovnih spojeva čije se štetno djelovanje na čovjeka očituje u izuzetno malim dozama. Radi se o polikloriranimdibenzodioxinima (dioxini - PCDD) i polikroriranimdibenzofuranima (furani - PCDF).

1 Dubravko Matanić, Vladimir Jelavić, EKONERG, Zagreb

Tehničkim zahtjevima i graničnim vrijednostima emisije koje se danas postavljaju mogu udovoljiti samo postrojenja opremljena uređajima najsuvremenije izrade (L2). Strogi zahtjevi proizlaze iz temeljnog principa koji je danas u Europi prihvaćen u zaštiti okoliša, a to je primjena najboljih raspoloživih tehnika za smanjenje emisije (Best Avaliable Techniques - BAT). BAT se smatraju tehnike koje su provjerene, komercijalno dostupne i izvedive. Primjenom BAT principa postižu se razine emisije koje uz značajan faktor sigurnosti spadaju u područje prihvatljivog rizika. Time se pokrivaju i moguće nesigurnosti vezano za spoznaje o otrovnosti pojedinih spojeva i probleme nadzora emisije mjerenjem.

U ovom članku daje se na primjeru zagrebačkog uređaja za termičku obradu otpada PUTO prikaz jedne suvremene izvedbe postrojenja koje odgovara zahtjevima BAT.

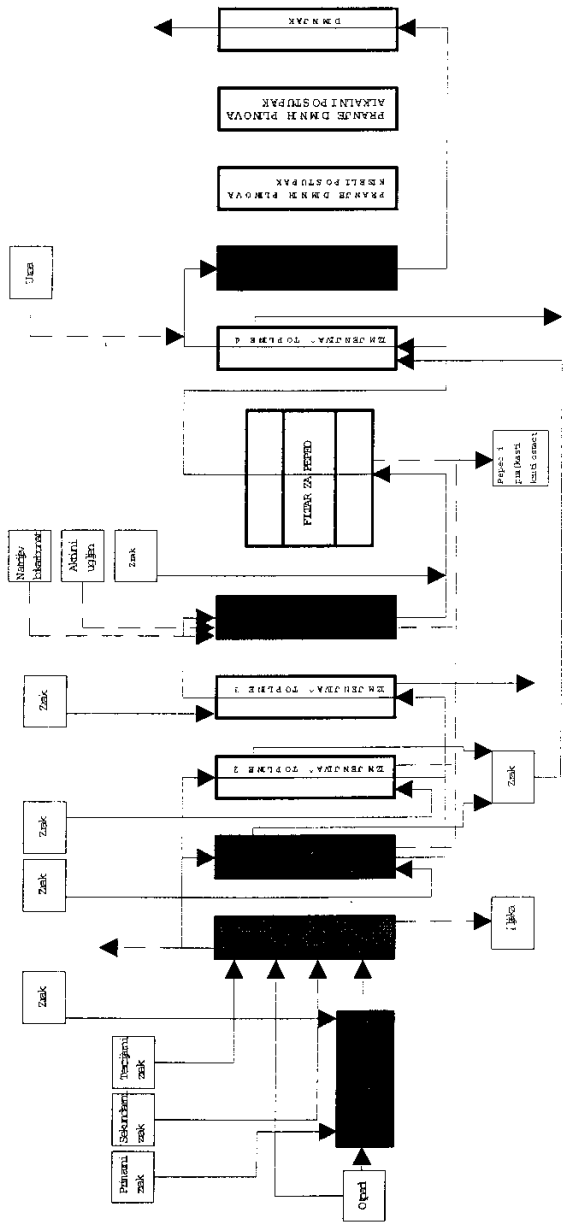
Uređaj PUTO, trenutno u izgradnji pod koordinacijom poduzeća ZGO, služit će prvenstveno za potrebe rješavanja termičke obrade opasnog ili potencijalno opasnog otpada koji je otkriven ili će tek biti otkriven u procesu sanacije smetlišta Jakuševec. PUTO je zbog toga lociran na jakuševečkom smetlištu. Njegova je namjena, međutim, mnogo šira od problema Jakuševca, jer će on istovremeno sa pomaganjem rješavanja problema Jakuševca poslužiti i za obradu dijela ukupnog zagrebačkog tehnološkog otpada (L3). Zbog svoje kompleksnosti i vrlo visokog stupnja zaštite okoliša te relativno visoke cijene, uređaj je pogodan prije svega za obradu organskog tehnološkog otpada.

2. Tehničke značajke postrojenja PUTO

Tehnološki proces koji se odvija u postrojenju shematski je prikazan na sl. 1. Postrojenje je projektirano za zbrinjavanje krutog, tekućeg i pastoznog otpada, pri čemu se izuzetna briga posvećuje strogoj kontroli ukupne količine opasnih tvari koje ulaze u proces, a što se u praksi postiže brižljivom pripremom mješavine raznih vrsta otpada. Maksimalni sadržaj S i Cl mjerodavni za dimenzioniranje postrojenja za pročišćavanje iznose 2% za S, a za Cl 1% organski +1% anorganski. Samo na taj način može osigurati rad postrojenja s izlaznom kvalitetnom dimnih plinova u skladu s tehničkim zahtjevima i europskim normama.

Sortirani i identificirani otpad se iz pojedinih pomoćnih kontejnera za međuskladištenje ubacuje u kontejner za pripremu smjese, ukoliko se isti ne mora usitnjavati. Kruti otpad pripremljen za izgaranje, uz dodatak pastoznog otpada, ubacuje se u **rotacijsku peć (RP)** pužnim transporterom. RP je ozidana s unutarnje strane, što omogućuje rad s temperaturama od 1200°C. Na čelu RP smješten je gorač koji omogućava izgaranje ekstra lakog ulja za loženje i otpadnog ulja. Dodavanjem tekućeg goriva osigurava se progrijavanje RP kod starta, ali i održavanje temperature u RP na željenom nivou. To je naročito potrebno kod izgaranja goriva niže ogrjevne vrijednosti. Dodavanjem tekućeg goriva i vremenom boravka ubačenog otpada u RP osigurava se potpuno izgaranje organskih tvari. Na kraju RP smješten je otvor za odvod dimnih plinova, a šljaka iz RP gasi se u mokrom odšljakivaču.

Dimni plinovi po izlazu iz RP ulaze u **komoru za naknadno izgaranje (KNI)** koja je vertikalne izvedbe. Dimni plinovi nastali izgaranjem organskim komponenti imaju visoku toplinsku stabilnost. Kako bi se osiguralo potpuno izgaranje i smanjenje sadržaja dioksina i furana, KNI je tako izvedena da osigurava zadržavanjem dimnih plinova najmanje 2s na temperaturi iznad 850 odnosno 1100°C, ovisno o sadržaju halogena u ulaznoj smjesi.



Slika 1. Tehnološka shema uređaja PUTO – suhi postupak

Višestruko pročišćavanje dimnih plinova ostvaruje se u suhom i mokrom režimu. U suhom režimu postrojenje radi više od 90% vremena.

"Suhi" režim pretpostavlja rad bez tornjeva za pranje dimnih plinova, a primjenjuje se uvijek kad ulazna svojstva otpada omogućuju postizanje tehničkih parametara postrojenja bez pranja dimnih plinova. U "suhom" režimu u reaktoru se u struju dimnih plinova upuhuje natrijev bikarbonat i aktivni ugljen, te ova smjesa reagensa i dimnih plinova odlazi u vrećasti filtar.

Kod "mokrog" režima rada na vrhu reaktora se u struju dimnih plinova ubrizgava voda iz tornjeva za pranje dimnih plinova. Pri tome ta voda isparava, a soli i ostale nečistoće od pranja ostaju u struji dimnih plinova te se zadržavaju u filtru.

Kod "mokrog" režima reagens se upuhuje u struju dimnih plinova u kanal odmah iza reaktora. Proces čišćenja dimnih plinova najvećim dijelom se odvija u vrećastom filtru koji se sastoji od 3 modula s ukupno 480 vreća. U vrećastom filtru odvijaju se dva procesa čišćenja dimnih plinova, i to izdvajanje čestica prašine zaustavljanjem istih na površini vreća, te vezivanje parnih i plinovitih štetnih tvari reakcijama istih s reagensom koji čini sloj na površini filtarske vreće. Pored mehaničkog čišćenja na površini filtarskih vreća odvijaju se reakcije vezivanja HCl, HF i SO_2, te izdvajanja isplinjenih opasnih elemenata kao npr. živa, kadmij, kalij, selen i arsen, nadalje PCDD-a i PCDF-a, teško hlapljivih kloriranih ugljikovodika kao npr. heksaklorbenzola i heksaciklohek-sana, polikloriranih bifenila (PCB) i polikloriranih aromatskih ugljikovodika (PAU). Površinska aktivnost aditiva koji se dodaje, natrijev bikarbonat, bitno se pojačava dodavanjem prije upuhivanja u dimne plinove, aktivnog ugljena.

Dimni plinovi zagrijani u izmjenjivaču topline (IT) br. 4 odlaze u katalizator gdje se odvija katalitičko odvajanje NO_x, dioksina i furana. Ovaj postupak, tzv. selektivna katalitička redukcija (SCR), odvija se uz dodavanje otopine uree kao redukcijskog sredstava pri čemu se NOx razlaže u dušik i vodenu paru.

U "mokrom" režimu rada, nakon izlaza iz katalizatora, dimni plinovi odlaze na pranje u toranj za pranje - kiseli postupak, pri čemu se naročito apsorbiraju klorovodik i fluorovodik. Velika kontaktna površina između vode za pranje i dimnih plinova osigurava se raspršivanjem vode po paketu kontaktnih tijela. Prije odlaska u sljedeći toranj za pranje dimni plinovi se oslobađaju od kapljica tekućine u odvajaču kapljica. Slijedeći toranj za pranje - alkalni postupak također je ispunjen s kontaktnim tijelima preko kojih se raspršuje voda za pranje. Voda za pranje cirkulira u zatvorenom krugu u koji se dodaje NaOH sve dok se ne postigne pH vrijednost 7. I kod ovoga pranja se iz dimnih plinova izdvajaju klorovodik, fluorovodik i sumporni dioksid. Na izlazu iz tornja također je ugrađen odvajač kapljica, tako da se praktički izdvoje sve kapi veće od 5-10mm.

Nakon toga dimni plinovi odlaze u dimnjak visine 16 m, u kojem se u donjem dijelu, pomoću venturijeve cijevi, miješaju s toplim zrakom iz IT br. 4.

Radom cjelokupnog postrojenja upravlja se iz kontejnerskog modula u kojem je smještena upravljačka centrala i kompjutorsko praćenje rada postrojenja. Za praćenje rada, nadzor i upravljanje postrojenjem u upravljačkoj centrali se nalazi niz pokaznih instrumenata, te upravljačkih i regulacijskih uređaja.

Ne ulazeći ovdje dublje u analiziranje raznih tehnologija zbrinjavanja termičkom obradom treba naglasiti da je, odabrano rješenje **rotacijska peć (RP)** - Komora za naknadno izgaranje (KNI) optimalno rješenje za naše uvjete. To primarno proizlazi zbog slijedećih karakteristika sistema RP - KNI:

- velika elastičnost što se tiče konzistencije i kemijskog sastava izgaranog otpada
- minimalni troškovi za pripremu otpada
- sigurne garancije što se tiče izgaranje krutog i plinovitog kombinacijom dvaju sistema
- optimizacija rada neovisno jedno o drugom RP i KNI

Danas nakon dugogodišnjeg razvoja tehnike izgaranje evidentna je prednost RP pred ostalim sistemima a što je zorno ilustrirano pregledom primjenjivosti raznih tehnologija za razne vrste otpada danih u tablici 1.

Evidentno je da su pojedine tehnologije izuzev RP pogodne za ograničeno područje primjene i stoga je njihova upotreba opravdana samo u specijalnim zadaćama tretmana otpada. Po univerzalnosti, a upravo se to kao prvom postrojenju takove vrste kod nas nameće kao nužnost, RP sa KNI je uvjerljivo superiorno u odnosu na ostala rješenja.

Tablica 1. Usporedba raznih postupaka

Vrsta otpada	Ložišta s roštiljem	Etažne peći	Vrtložni sloj	Ložišna komora	Rotacijska peć	Piroliza	Rasplinjavanje	Hidracija
Kruti - komadni d < 20 cm	2	1	1	0	2	3	0	0
- niskim talištem t< 300°	0	0	0	1	3	3	3	3
- organski sa puno pepela	0	3	3	0	3	3	1	1
- posuđe	2	3	3	0	3	3	2	0
Pastozni - visokoviskozni, moguće raspršivanje, organski	0	0	2	2	3	2	2	3
- visokoviskozni, nemoguće raspršivanje, organski	0	0	2	0	3	2	0	3
- vodeni organski muljevi	0	3	3	0	3	0	0	0
Tekući - visokorganski	0	0	2	3	2	0	2	3
- halogenizirani organski	0	0	2	3	2	0	3	2
- vodeni s malo organskog materijala	0	0	2	3	2	0	0	0
Plinovi	0	0	2	3	2	0	0	0

(0- nije pogodno, 1- pogodno nakon predobrade, 2- pogodno, 3- vrlo pogodno)

3. Emisije iz postrojenja

Štetne tvari koje nastaju izgaranjem tehnološkog organskog otpada mogu se grupirati u slijedeće skupine: čestice, ugljični monoksid, kiseli plinovi (SO_2, NO_x, HCl, HF), teški metali te hlapive organske tvari i polikloriranji ugljikovodici (posebno dioksini i furani).

Sve ove tvari nastaju izgaranjem običnih krutih i tekućih goriva. U otpadu se obično nalaze veće količine štetnih tvari koje prethode njihovom stvaranju, a zbog niže

ogrijevne vrijednosti goriva i njegovih fizičkih svojstava, uvjeti izgaranja su nepovoljniji što ima za posljedicu potencijalno veće emisije.

Isporučioc postrojenja HAFNER garantira udovoljenje standarda i ograničenja iz njemačkog 17BlmSchV/90 i europske Direktive za spaljivaonice opasnog otpada 94/67/EC, a time udovoljenje i očekivanim zahtjevima hrvatskih normi. Prikaz garantnih emisijskih vrijednosti za postrojenje PUTO dan je u tablici 2.

Tablica 2. Granične vrijednosti onečišćujućih tvari u dimnim plinovima

	Prašina	HCl	HF	SO_2	NO_2	CO	ukupno Cd, Tl	ukupno Hg	ukupno *	dioksini i furani**
24-satne (mg/Nm^3)	10	10	1	50	200	50	0.05	0.05	0.5	$0.1*10^{-6}$
polusatne (mg/Nm^3)	30	60	4	200	400	100	0.05	0.05	0.5	$0.1\text{-}10^{-6}$

* - (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni. V, Sn)

** - zbroj svih ponderiranih koncentracija

Zanimljivo je pogledati usporedbu maksimalne emisije iz PUTO s emisijom kotlovnice na loživo ulje i ugljen, jednake snage (7 MJ/s), koje je dana u tablici 3 (L3). Podaci o emisiji iz kotlovnica predstavljaju tipične vrijednosti za kotlovnice bez uređaja za smanjenje emisije, kakve su sve u Hrvatskoj. Za teške metale pretpostavljene su vrijednosti koje se mogu pojaviti u uobičajenom gorivu npr. prema njemačkim podacima. Iz tablice 3 se vidi da je emisija iz kotlovnica veća od maksimalno moguće emisije PUTO za prašinu, SO_2, NO_x, THC, HF i CO, a približno jednaka za teške metale. Za dioksine i furane emisije iz PUTO je, pri najnepovoljnijem sastavu otpada i najvećoj emisiji, za jedan red veličine veća od emisije iz kotlovnica.

Tablica 3. Emisija iz PUTO i kotlovnica na tekuće gorivo i ugljen iste snage

Onečišćujuća tvar	PUTO	**Teško loživo ulje**	**Kameni ugljen**
Prašina, kg/h	0,39	1,26	14,1
THC, kg/h	0,26	0,12	5,0
HCl, kg/h	0,78	-	0,35
HF, kg/h	0,052	-	0,09
CO, kg/h	1,30	0,38	3,27
SO_2, kg/h	2,60	12,6	20,16
NO_X, kg/h	5,23	4,7	10,0
Cd + Tl, g/h	0,65	0,63	0,09
Hg, g/h	0,5	0,63	0,30
Ostali metali, g/h	6,5	27	15
Dioksini i furani, µg/h	1,31	0,002	0,3

Međutim, ako bi se ista količina ugljena ili drveta spaljivala u malim kućnim ložištima u domaćinstvima emitiralo bi se znatno više dioksina i furana. Iz raspoložive literature može se izračunati da bi ta emisija bila barem 50 puta veća od maksimalne emisije dioksina i furana iz PUTO (L3).

4. Zaključak

Današnja ograničenja emisije zahtijevaju primjenu suvremenih tehnika za smanjenje emisije u cjelokupnom procesu termičke obrade otpada od pripreme goriva, izgaranja do uređaja za pročišćavanje dimnih plinova. Uz graničnu emisiju, utjecaj na okoliš i rizik po zdravlje vrlo je malen ili potpuno zanemariv. Međutim, osnovni uvjet za rad postrojenja je striktno pridržavanje pogonskih procedura i konstantan nadzor "ulaza" u postrojenje i emisije.

Literatura

L1) Levin A., Fratt D., Leonard A., Bruins E., Fradkin L.: Comparative of Healt Risk Assessements for Municipal Waste Combustior, JA & WM Vol. 41, No.1, 1991.

L2) Barbalić N., Jelavić V.: Granične vrijednosti emisije u zrak i potrebni , tehnički preduvjeti za spaljivanje otpada, Gospodarstvo i okoliš, Br. 1, 1996., str. 24 - 32

L3) EKONERG: Procjena utjecaja na okoliš uređaja PUTO, 1996. godina

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Eškinja, I. i Margeta, K.[1]

Emisija metala iz smjese gline i metalnih hidroksida nastalih obradom otpadnih voda u procesu dekapiranja čelika

Sažetak: *U ovom radu istraživani su metalni hidroksidi dobiveni obradom otpadnih voda iza postupka otapanja oksidnih slojeva (dekapiranja) na čeličnim materijalima. Metalni hidroksidi umješavani su u glinu. Emisija metala iz smjese metalnih hidroksida i gline praćena je tijekom temperaturne obrade do 980°C.*

Količina metalnih hidroksida koja je dodavana glini bila je u udjelu od 0-2 %. Temperaturna obrada smjese provedena je prema temperaturnom programu od 40°C – 980°C, koji je identičan temperaturnom programu proizvodnje opeke u industriji. Emisija metala praćena je u zraku tijekom procesa zagrijavanja u laboratorijskoj peći. Izlazeći plinovi apsorbirani su u 0,47 M kloridnoj kiselini. Metali su određivani atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom (AAS).

Dobiveni rezultati su uspoređivani sa dozvoljenom koncentracijom emisije metala prema standardu TA-LUFT '86 i uputili su da je emisija metala ispod razine dozvoljenih koncentracija.

Emission of Metals from the Mixture of Clay and Metal Hydroxides Produced During Waste Water Treatment û Dissolution of Oxide Leyers on Steel

Summary: *This paper shows results obtained after laboratory examinations concerning elimination of the mixture of metallic hydroxides that were produced during waste water – dissolution of oxide layers on steel. The percentage of metallic hydroxides that has been mixed with alumosilicate materials (clay) was 0 % to 2% in both cases under the stehiometric ratio. From the mixture, model bricks have been made and futher analysed.*

Mixture of metal hydroxides and clay was heated according to the temperature programe from 40°C to 980°C which is usually applied for the industrial production of bricks. Emission of metals was observed in the air during heating. Emitted gases were trapped in 0,45 molL^{-1} hydrochloric acid.

Metalls were determined by atomic absorption spectrometry.

Emission concentration of heavy metals was much lower than allowed by TA LUFT '86 standard. Quantity of added metallic hydroxides has no effect on mechanical properties of bricks. Metallic hydroxides produced by dissolution of oxide layers on steel can efficiently be immobilised into clay and in that way, safely disposed.

1 Ivan Eškinja i Karmen Margeta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za analitičku kemiju, Zagreb

Uvod

Mnogi indusrijski procesi vođeni tehnologijom otvorenog tipa stvaraju veću ili manju količinu otpadnog opasnog materijala – otpada. Završna obrada metala (čelika, aluminija) u dekorativne svrhe ili trajnu zaštitu od korozije u svojim otpadnim vodama sadrži smjesu otopljenih teških metala. Dekontaminacijom ovih voda nastaje smjesa metalnih hidroksida – anorganski muljevi.

Opći dio

Trajno zbrinjavanje metalnih hidroksida može se provesti odlaganjem na deponije s glinenim vodonepropustljivim dnom i bokovima. Glineni slojevi trebaju imati koeficijent vodopropustljivosti od $5{,}0 \cdot 10^{-6}\,ms^{-1}$ do $1{,}5 \cdot 10^{-8}\,ms^{-1}$. Ovaj način zbrinjavanja – odlaganja zahtjeva trajno praćenje sastava procjednih voda i po potrebi njihovo ponovno zbrinjavanje. Proces je skup i uvjetuje trajni gubitak površine tla – deponije, a postoji i mogućnost trajnog zagađenja podzemnih voda.

Smjesa metalnih hiroksida – anorganski mulj nastao obradom kiselih otpadnih voda u procesu dekapiranja čelika u tehnologiji vrućeg pocinčavanja može se trajno zbrinuti odlaganjem na vodonepropustljive slojeve ili imobilizirati u vodonetopljivim materijalima. Imobilizacija se provodi mješanjem hidroksida teških metala s alumosilikatnim materijalima te zagrijavanje ove smjese u oksidacijskoj atmosferi na temperaturu višu od 800°C. Metalni hidroksidi se dehidriraju i prelaze u okside koji s alumosilikatnim materijalima tvore u vodi netopljive tvari. Alumosilikatni materijali kojima su dodani hidroksidi teških metala mogu se upotrijebiti kao sekundarna sirovina za pripravu cementa ili opeke.

Proces priprave cementnog klinkera se provodi kod znatno viših temperatura (≈1400°C) pa tijekom procesa postoji mogućnost hlapljenja teških metala ili njihovih oksida. Isto tako pri usitnjavanju klinkera sitne čestice mogu se emitirati u okoliš. Tijekom proizvodnje opeke smjesa alumosilikata i hidroksida teških metala zagrijava se na temperaturi do 1000°C. Pri ovoj temperaturi oksidi teških metala ne mogu emitirati u parnu fazu i ne postoji mogućnost zagađenja okoliša. Zagrijavanjem na temperaturu nižu od 800°C ne dolazi do potpune imobilizacije pa se oksidi i hidroksidi teških metala djelovanjem vode mogu izluživati i ponovno naći u okolišu. Tijekom procesa proizvodnje opeke prati se emisija teških metala.

Metodika

Čelični materijali poslije mehaničke i termičke obrade presvućeni su slojevima fero i feri oksida. Dekapiranjem u kloridnoj ili sulfatnoj kiselini otapa se unutarnji sloj fero oksida, a feri oksidi kao teže topljivi otpadnu s površine čelika. Poslije obrade u kiselini čelični materijali se ispiru vodom i suše. Na ovaj način pripremljena površina čelika uranjanjem u vruću talinu cinka presvlači se tankim slojem cinka u svrhu trajne zaštite od korozije. U slučaju da sloj cinka na čeliku ne zadovoljava tehničke uvjete korozije, otopi se u kloridnoj kiselini. Čelični materijali se isperu vodom, osuše i postupak cinčanja se ponavlja.

Otpadne vode iz ovog procesa su jako kisele i imaju pH oko 1 – 1,5 s velikim sadržajem fero iona ($FeCl_2$). Propuhivanjem sa zrakom provodi se oksidacija fero iona u feri ion i voda neutralizira vapnenim mlijekom ili otopinom natrij hidroksida. Nastala suspenzija metalnih hidroksida se koncentrira filtriranjem u okvirnoj filter preši na sadržaj suhe tvari od 30 – 40 %.

Topljivost u vodi nastale smjese metalnih hidroksida kod 25°C je od $1{,}9 \cdot 10^{-13}$ molL^{-1} do $4{,}5 \cdot 10^{-37}$ molL^{-1} i pH vrijednost je alkalna.

Kemijski sastav smjese metalnih hidroksida

Reprezentativnom uzorku pripremljenom iz šest uzoraka smjese metalnih hidroksida nastalih tijekom neutralizacije otpadnih kiselih voda u periodu od 60 dana određen je sastav metodom po DIN – 38414-97. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav smjese metalnih hidroksida

Metal	c(metala) u mg/kg smjese hidroksida	Metal	c(metala) u mg/kg smjese hidroksida
Fe	340350 – 350650	Mn	105 – 130
Zn	82300 – 85400	Co	12 – 15
Cu	230 – 280	Cd	3 – 5
Al	36300 – 37100	Ca	230550 – 270600
Cr(III)	350 – 382	Mg	62000 – 67000
Cr(IV)	0 – 0	Na	320 – 350
Ni	324 – 355	K	10 – 15
Pb	32 – 45	ostatak žarenja na 800 °C	37000 – 39100

Tijekom zagrijavanja dolazi do smanjenja mase metalnih hidroksida (dehidratacije) u području temperature od 20°C do 980°C i iznosi 74,2% – 75,3%.

Kemijski sastav alumosilikata – gline

Imobilizacija teških metala iz smjese metalnih hidroksida provedena je u glini " Rečica – Ilovac". To je srednje do jako plastična glina i smjesa je žuta s tragovima plave, pliocenske do pleistocenske starosti. Kemijski sastav reprezentativnog uzorka gline prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Kemijski sastav gline "Rečica – Ilovac"

Sastavne komponente	w (oksida) u %	Sastavne komponente	w (oksida) u %
SiO_2	60,92	CaO	1,62
Al_2O_3	22,14	MgO	0,38
Fe_2O_3	6,54	K_2O	1,22
TiO_2	0,82	Na_2O	0,73
		Ostatak iza žarenja	7,12

Priprava laboratorijskih uzoraka opeke

Laboratorijski uzorci opeke (20 x 40 x 80 mm) u kojima je imobilizirana smjesa metalnih hidroksida pripremljeni su mješanjem vlažne gline w(H_2O)= 22,74 % i

dodatkom vlažne smjese metalnih hidroksida w (suhe tvari) = 30-40% u udjelu od 0-2% (w(suhe tvari) = 100%). Uzorci opeke se suše kod 110°C tijekom 72 sata. Osušeni uzorci opeke se postupno zagrijavaju do 980°C, a potom hlade do 20°C u hermetiziranoj električnoj peći u oksidacijskoj atmosferi po slijedećem programu promjene temperature: početak, sobna temperatura 20°C do 130°C / 2 h, 130°C do 180°C / 3 h, 180°C do 620°C / 15 h, 620°C do 980°C / 5 h, izotermno zagrijavanje kod 980°C / 1 h, 980°C do 900°C / 2 h, 900°C do 600°C / 4 h, 600°C do 500°C / 3 h, 500°C do 150°C /12 h i od 150°C do 20°C / 5 h. Promjena temperature tijekom 52 sata prilagođena je promjeni temperature u realnim industijskim tunelskim pećima. Udio ispune labaratorijske peći opekom prema ukupnom volumenu peći identičan je ispuni tunelske peći kod industrijske proizvodnje opeke.

Tijekom zagrijavanja uzoraka opeke oslobođena kristalna i vezana voda iz alumosilikata i metalnih hidroksida u obliku vodene pare te eventualno ispareni teški metali se sa strujom zraka koja prolazi kroz peć iznesu iz peći (emisija). Ukupni volumen zraka (oko 5 – 7 m^3) iz peći prolazi kroz dva u seriju spojena apsorpciona tornja ispunjena s 150 mL kloridne kiseline koncentracije; c(HCl) = 0,47 $molL^{-1}$. Metali koji se nisu imobilizirali u glini mogu biti izneseni iz peći strujom zraka i predstavljaju emisiju metala. Uz metale mogu se u emisiji naći i fluoridi (F) koji sinergetskim djelovanjem metalnih hidroksida povećavaju intenzitet svoje emisije. Količina metala u apsorpcionim otopinama određivana je metodom atomske apsorpcijske spektrometrije.

Rezultati i rasprava

Tragovi teških metala koji nisu imobilizirani u alumosilikatnim materijalima – glini određeni su u plinovima koji su prethodno apsorbirani i predstavljaju emisiju tijekom pečenja opeke. Vrući plinovi prije apsorpcije su ohlađeni na temperaturu oko 80 – 100°C da se smanji isplinjavanje kloridne kiseline tijekom apsorpcije. Rezultati su prikazani u tablici 3.

Tablica 3. Emisija teških metala iz uzorka laboratorijske opeke kojoj je dodana određena količina metalnih hidroksida

Metal	w (metalnih hidroksida)					DVE
	0%	0,5%	1%	1,5%	2%	mgm^{-3}
Fe	0,0006	0,0007	0,0008	0,0008	0,0008	5 (III)
Zn	-	-	-	0,0016	0,0018	5 (II)
Cu	-	-	-	-	-	5 (III)
Cr	-	-	-	-	-	5 (II)
Ni	-	-	-	-	-	1 (II)
Pb	-	-	-	-	-	5 (III)
Mn	-	-	0,0022	0,0024	0,0026	5 (III)
Cd	-	-	-	-	-	0,2 (I)

Dekapiranje čeličnih materijala uvjetuje i najveći udio željeza (34 – 35 %) u sastavu smjese metalnih hidroksida. Udio cinka (8,2 – 8,5 %) je također velik jer se pojavljuje kao produkt otapanje defektnih uzoraka pocinčanog čelika dobivenih tijekom vrućeg cinčanja (Tablica 1.). Ostali elementi prisutni u tragovima su posljedica dodataka tijekom proizvodnje čelika. Određeni udio kalcija i magnezija su kationski ostaci vapnenog mlijeka upotrebljenog za neutralizaciju kiselih otpadnih voda. Bakar, krom, olovo, kobalt i kadmij nađeni su u tragovima pa se i ne očekuju u emisiji plinova iz peći.

Smanjenje mase metalnih hidroksida uslijed dehidratacije od 74,2% do 75,3% nije imalo utjecaja na ukupno stezanje opeke tijekom pečenja kao i na njezina mehanička svojstva. Tijekom pečenja uzorka opeke nisu zapažene nikakve promjene koje bi mogle upućivati na štetno djelovanje metalnih hidroksida (pukotine, kalanje i cvjetanje površine).

Određene količine teških metala u emisiji su znatno ispod dozvoljene prema normama TA – LUFT – u '86. Ove norme se odnose na grupu (III) izgrađenih industrijskih pogona iza 1987. Udjeli metalnih hidroksida veći od 2 % nisu ispitivani jer već i kod preliminarnih mjerenja dobiveni rezultati su upućivali na povećanu emisiju cinka i fluorida (kod 6 % dodanog anorganskog taloga u emisiji plinova je određena količina cinka od 0,032 mgm^{-3}) koja je još uvijek znatno niža od normama dozvoljene.

U vodenom eluatu usitnjene opeke nisu određeni niti tragovi ispitivanih teških metala što upućuje na potpunu imobilizaciju metalnih hidroksida u alumosilikatne materijale.

Zaključak

Razvijenom metodom umješavanja smjese metalnih hidroksida u alumosilikate – glinu postiglo se njihovo trajno uklanjanje. Imobilizacijom se postiže kemijsko i mehaničko vezanje u strukturu alumosilikata. Udio umješanih metalnih hidroksida nije sinergetski utjecao na emisiju fluorida. Emisija metala iz smjese metalnih hidroksida i alumosilikata je znatno ispod dozvoljene i omogućuje tehnološku primjenu anorganskog taloga ovog ili sličnog sastava za njegovo trajno uklanjanje na ekološko prihvatljiv način.

Literatura

1. L. Hartiger; Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Carl Hauser Verlag Wien, Vol.1. (1976) str. 92.
2. G. Tehobanoglaus; Solid Wastes , Mc Graw – Hill Tokyo (1977) str. 87.
3. I. Eškinja et all, Proceedings, Environmental Impact Assessment, Prague, Czech. Republic, 23 – 26. September (1996), Vol. 2. str. 386.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Dobeic, M.[1]

Odour and Ammonia Emmision Reduction from Poultry and Pig Farms

Summary: *The paper studies the effects of Clinoptilolite and De-Odorase aditives, used in broiler and pig farming. It was found that odour emissions in the clinoptilolite treated broiler building were significantly lower (58%) (P<0.05) than in the control building. The average odour emissions in De-Odorase treated broiler building were 55% (P0.05) lower and significantly lower (36%) (P<0.05) in the De-Odorase treated pigsty. The ammonia concentrations in the broiler building dropped by 11.8% (P>0.05) after application of clinoptilolite and by 23.4% (P>0.05) after application of De-Odorase. The De-Odorase treated pigsty displayed a 21.4% (P>0.05) drop in ammonia.*

Key words: *clinoptilollite; De-Odorase; malodours; ammonia; broilers; pigs*

Smanjivanje emisija neugodnih mirisa i amonijaka iz peradarske i svinjogojske proizvodnje

Sažetak: *Ovaj rad istražuje učinke aditiva deodoraze i klinoptilolita u brojlerskoj i svinjogojskoj proizvodnji. Ustanovili smo značajno (P<0.05) (58%) smanjenje emisija neugodnih mirisa u klinoptilolitom tretiranim brojlerskim objektima, odnosno 55-postotno smanjenje u deodorazom tretiranim brojlerskim objektima. U objektu za uzgoj svinja tretiranog deodorazom smanjenje emisija bilo je značajno (P<0.05), 36%. Primjenom klinoptilolita, koncentracije amonijaka smanjene su u brojlerskih objektima za 11.8% (P>0.05), odnosno 23.4% (P>0.05) primjenom deodoraze, dok su u svinjogojskom objektu primjenom deodoraze te vrijednosti smanjene za 21.4% (P>0.05).*

Ključne rIječi: *klinoptilolit; deodoraza; neugodni mirisi; amonijak; brojleri; svinje*

Introduction

How to decrease environmental pollution arising from intensive livestock farming? The malodours from farm buildings make an important aspect due to a large number of complaints, while ammonia emissions represent a serious environmental risk. Odour emissions are most intensive when the manure is spread on fields.

The methods to reduce ammonia and odour emissions rely on aerobic, anaerobic, chemical and biological alteration, as well as on the processing of manure, sludge and slurry. Some of the methods are based on the use of additives in animal food and/or in

1 Martin Dobeic, Inštitut za higieno okolja in živali z etologijo, Veterinarska fakulteta, Ljubljana

making litter and slurry. Such additives are of different origin, namely chemical, biological or mineral and are believed to have the potential to reduce malodour and ammonia emissions by binding the ammonia and other noxious gases that would otherwise be released from manure (1, 2, 3, 4, 5). One such additive is De-Odorase based on extract of Yucca shidigera which contains selected glycocomponents. The other is clinoptilolite-zeolite, a mineral species of volcanic origin which mainly acts as an absorbent and ion exchanger. In our study, we tried to establish the effect of both substances on the reduction of ammonia and odour emissions from pig and broiler farms.

Material and Methods

Broiler buildings. Two separate two-storey broiler buildings were studied in the experiment. The buildings were equipped with a forced horizontal ventilation system. Each building held about 9,000 broilers. At the end of the rearing period of 42 days, the broilers gained about 2 kg of body weight each. The ground bedding was made of sawdust. One group of broilers was treated with clinoptilolite and the other with De-Odorase. The clinoptilolite treatment consisted both of adding clinoptilolite to the feed in the ratio of 2% of the ration weight (nominal granule size 300 μm), and of spreading a total dose of 1.5 kg clinoptilolite (nominal granule size 2,000 μm, ZEOLIT, Zaloška Gorica, Slovenia) per m^2 of litter surface for 42 days. The De-Odorase (De-Odorase, Alltech Biotechnology Center, USA) treatment consisted of adding a dose of 165 g to each ton of feed and of spreading 5 times 1g per m^2 of litter surface for 42 days. The control group of broilers was not treated.

The pigsties. Two similar pigsties were studied in the experiment. The experimental pigsty held 16-20 pregnant sows and 30-60 fattening pigs. The control pigsty held 7 pregnant sows, 3-8 bacon pigs and 20-30 fattening pigs. The ventilation system consisted of a fan and 6m long outlet above the building. The pen flooring was slatted and the slurry beneath drained into a slurry storage lagoon. De-Odorase was added to food in doses of 57 g a ton. The slurry was treated with 50 g of additive suspended in 5 l of water, poured daily into the compartments below the slatted flooring.

Additionally, a part of the experiment consisted of a comparison between ammonia and odour emissions in broiler and turkey farms. We monitored 4 broiler buildings and 10 turkey buildings. Each building had several sampling/monitoring positions.

Air sampling/monitoring and analysis. The following measurements were made once a week; ammonia (NH_3) and carbon dioxide (CO_2) concentrations were measured by Drager tubes (Drager GmbH, Lubeck, Germany) at three monitoring positions. At other three positions the air samples were taken at the vents of each building by drawing 50 L of air into Tedlar bags with stainless steel pumps (6, 7, 8, 9, 10). The odour concentrations (Ou/m^3) were measured at an olfactometric laboratory within 24 hours using "Olfactomat" dynamic dilution olfactometer (Project Research bv, Amsterdam, Netherlands) with a forced-choice method of sampling presentation to a panel of 8-10 assessors (11, 12, 13, 14, 15, 16). Six dilutions of each sample, differing from each other by factor of two, were presented to the panellists three times. Dilutions were made using odour-free air supplied by a compressor fitted with activated carbon filters and an air dryer. Olfactometer had two sniffing ports, one releasing the diluted sample and the other releasing odour-free air. For each presentation, panellists indicated, via keyboard, which port released the odorous air. The final results were studied using Misellbrook et al. (1993) method of comparing concentrations (C) with intensity (I) of odour emissions (Ou/s).

I=1.61/lnC+0.45 for odour emissions from pig farms

I=2.35/lnC+0.30 for odour emissions from poultry farms

The relation between intensity and concentration is expressed as odour offensiveness which is graded from 1 to 6 (1 Inoffensive Odour, 2 Very Faintly Offensive Odour, 3 Faintly Offensive Odour, 4 Definitely Offensive Odour, 5 Strongly Offensive Odour and 6 Very Strongly Offensive Odour).

Results

Broiler buildings.

In the clinoptilolite treated group of animals, there was a 27% decrease (P>0.05) in odour concentration (Ou/m^3) compared to the control group. The average reduction of odour emission (Ou/s) was 58% and was statistically significant (P=0.05). Ammonia (NH_3) concentrations were 11.8% lower and carbon dioxide concentration values were 18% lower than those in the control group (P>0.05). We found a 19% decrease in odour concentrations (Ou/m^3), while odour emissions (Ou/s), calculated according to ventilation capacity were insignificantly lower on the average; 55% (P>0.05). (Table 1., Graph 1)

Pigsties.

We found out that the results were irrelevant unless calculated with regards to the number of animals in the building. Therefore, we present the results of odour concentrations and odour emissions calculated with regards to the number of animals in the pigsties.

In the test building where De-Odorase was added to food and manure, the odour concentrations (Ou/m^3) were 23.84 % lower than in the control group, which is statistically significant (P). The reduction of odour emissions was also significant; 36% (P<0,005). Ammonia (NH3) concentrations in the test building treated with clinoptilolite were insignificantly (P>0.05) reduced for 21.43%. When the results were calculated regarding the number of animals, the reduction amounted to 57.04%, which was still statistically insignificant (P>0.005). The carbon dioxide (CO_2) values in the air of the test building were higher by 29,56% on the average than in the control building. After the calculation, the situation was inverted. The CO_2 values were 29.76% lower in the test building than in the control one, yet still remaining statistically insignificant (P>0.05). We used the method developed by Misselbrook et al. (1993) to measure extremely strong odours (grade 6) at the fan outlet as the source of odour emissions in all researched buildings. According to Clarkson and Misselbrook (1991), people exposed to unpleasant odours can tolerate odour emissions with grade 2 (Table 2., Graph 2).

Broiler and Turkey Farms Regarding Ammonia Concentrations and Odour Emissions

We were additionally interested in finding out whether turkey farms were bigger odour polluters for the environment than broiler farms. For this purpose we monitored/analysed 4 broiler buildings and 10 turkey buildings. The values of ammonia concentrations in the air did not exceed the standards (DIN). The average value of ammonia was 5.46 p.p.m. in clinoptilolite treated building, 4.74 p.p.m. in the De-Odorase treated building and 21 p.p.m. in the control building. The values measured obtained from the broiler buildings averaged 5 p.p.m while those measured in the turkey buildings

amounted to 12.5 p.p.m.. We established that turkey farms released concentrations of ammonia than broiler farms (except the broiler control building which displayed the highest ammonia values in the air).

The odour concentrations in the clinoptilolite treated building averaged 341 odour units (Ou) per m^3, in the De-Odorase treated building 382 Ou/m^3, while In the control building the measured values averaged 471 Ou/m^3.

The values measured in other 4 monitored broiler buildings which we compare to the experimental buildings averaged 595.5 Ou/m^3. The odour concentrations measured in 10 turkey buildings were averaged 291.7 Ou/m^3.

Emission units (odour units per second) amounted to 264 Ou/s in the clinoptilolite treated building and were up to 281 Ou/s in the De-Odorase treated building (experiment). In the control building (experiment), the measured values amounted to 629 Ou/s. The odour emissions from the other 4 monitored broiler buildings averaged 726 Ou/s while the emissions from the 10 monitored turkey buildings averaged 360.5 Ou/s. The above figures indicate that the odour concentration and odour emission values move within the range of values measured in other European countries. Furthermore, turkey farming presents a heavier burden for the environment than broiler farming, as far as the ammonia and odour emissions are concerned.

Discussion and Conclusions

Our conclusion is that the administration of clinoptilolite and De-Odorase to food, litter and manure, as well as an appropriate exchange of air reduce odour and ammonia concentrations and emissions. We recorded a relatively high decrease in odour emissions, especially in the air of broiler buildings treated with clinoptilolite, while the reduction was only somewhat lower in buildings treated with De-Odorase. The concentrations of ammonia were also much lower in the air of the test animal groups as compared to the control group. It is very likely that particularly De-Odorase affected the reduction of ammonia.

We can draw a conclusion that clinoptilolite is more efficient in reducing unpleasant odour emissions, while De-Odorase is more efficient in reducing ammonia in the air.

Our results, however, leave some space for doubt whether the pig farming has a greater environmental impact than the poultry farming with respect to odour and ammonia emissions.

The measured values for concentrations and emissions in our research correspond to values measured in similar pig and poultry facilities in other European countries. Even though the additives helped reduce the odour concentrations and emissions to some degree, their intensity is still high and disturbing for the environment.

References

1. Amon, M., M. Dobeic, T.H. Misselbrook, B.F. Pain, V.R. Phillips, R. W. Sneath.Farm scale study on the use of De-Odorase for reducing odour and ammonia emissions from intensive fattening piggeries. Bioresource Technology 51(1995)2-3, 163-171.
2. Košorok-Drobnič Marinka, M. Dobeic. Merjenje neugodnih vonjav iz živinorejske proizvodnje Zb. Bioteh. fak. Vet., 32(1995)2, 173-185.
3. Dobeic M.Uporabnost domačega klinoptilolita v intenzivni proizvodnji brojlerskih piščancev Zb. Bioteh. fak. Vet. , 32(1995)1, 101-11515.
4. Dobeic M.Učinak klinoptilolita na uzrast pilića. Veterinarska Stanica, Zagreb, 25(1994)6, 323-332
5. Amon, M., M. Dobeic, T.H. Misselbrook, B.F. Pain, V.R. Phillips, R. W. Odour and ammonia emmisions from broiler buildings: a farm scale study on the use of De-odorase and clinoptilolite zeolite. V tisku.
6. Smith R.J., P.J. Watts (1994) Determination of Odour Emission Rates from Cattle Feedlots: Part 1, A Rewiew; Journal of Agricultural E. Research 57, 145 – 155
7. Hartung J., V.R. Phillips (1993) Control of Gaseous Emissions from Livestock Building and Manure Stores; Journal of Agricultural E. Research 57, 173 – 189
8. Amon M. (1994) Olfaktometrija, evropski trendi ter opcije pri izvajanju emisijske politike. Veterinarske novice 20/2, 51-55.
9. Amon M., M. Dobeic (1994) Uporaba olfaktometrijskih meritev pri vrednotenju emisij vonjav. Zbornik 3. slovenskega simpozija s področja higiene okolja, dezinfekcije, dezinsekcije in deratizacije. 109-116.
10. Schauberger G., J. Eder in sod. (1995) Vorlufige Richtlinie zur Beurteilung von Immissionen aus der Nutztierhaltung in Stallungen
11. VDI Richtlinien, Emissionsminderung. Tierhaltung – Schweine, 3471
12. Richtlinien, Emissionsminderung. Tierhaltung – Hhner, 3472
13. Richtlinien, Olfaktometrie Geruchsschwellenbestimmung, Probenahme, 3881
14. Richtlinien, Olfaktometrie Geruchsschwellenbestimmung, Grundlagen, 3881
15. Richtlinie Olfactometer, 3881 Bl. 2 16.VDI Richtlinien, Bestimmung der Geruchstoffemission durch Begehungen, 3940

Table 1 : Average values of odour emissions (Ou/s) and ammonia concentrations (p.p.m.) in experimental and control building for broiler production

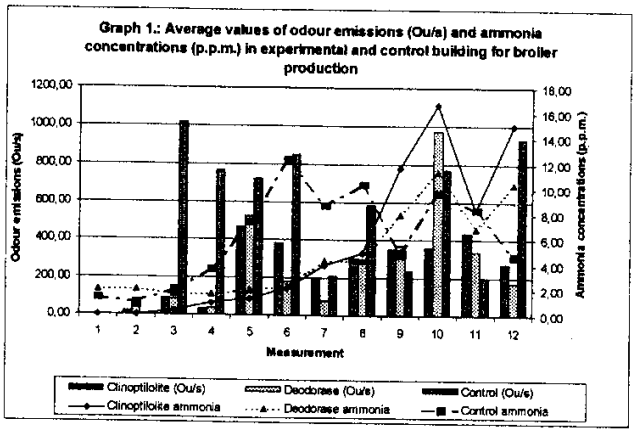
Serial no. of measurement	Zeolite		De - Odorase		Control	
	Odour units (Ou/s)	Ammonia (p.p.m.)	Odour units (Ou/s)	Ammonia (p.p.m.)	Odour units (Ou/s)	Ammonia (p.p.m.)
1	*	0,00	*	2,00	*	1,33
2	16,57	0,00	53,81	2,00	*	1,00
3	89,95	0,33	84,45	1,67	1013,33	2,00
4	34,57	1,00	35,30	1,67	766,97	3,67
5	468,60	1,33	521,41	2,00	725,48	7,33
6	383,72	2,17	180,88	2,33	849,12	12,33
7	202,92	4,00	77,53	4,33	209,73	8,67
8	303,10	5,00	297,44	4,33	585,24	10,33
9	350,04	11,67	369,63	8,00	237,96	5,00
10	358,92	16,67	970,55	11,33	771,04	9,67
11	433,01	8,33	337,41	6,83	201,77	8,33
12	270,94	15,00	173,42	10,33	929,81	4,67
Average values	264,76	5,46	281,99	4,74	629,05	6,19

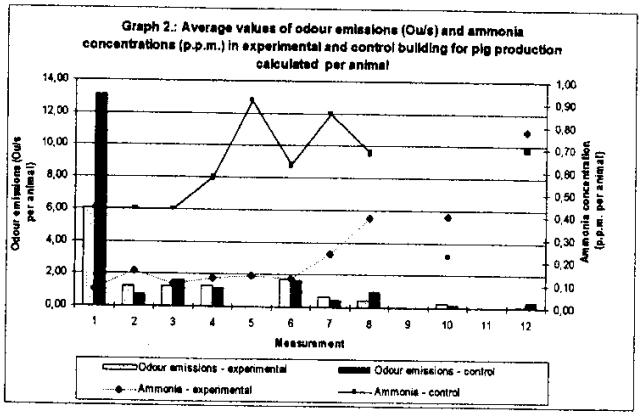
Table 2.: Average values of odour emissions (Ou/s) and ammonia concentrations (p.p.m.) in experimental and control building for pig production calculated per animal

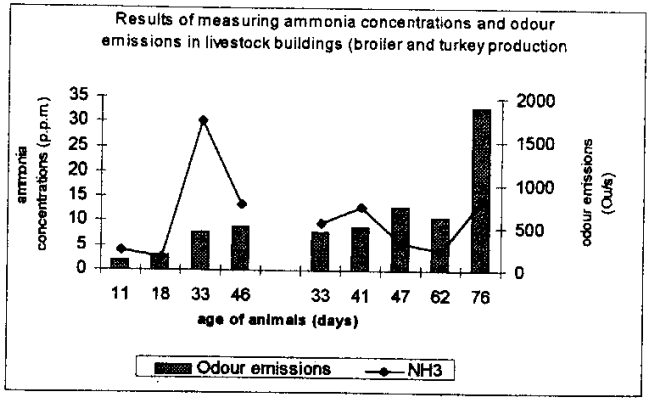
Measurement	Experimental building		Control building	
	Ammonia (p.p.m.)	Odour emissions (Ou/s)	Ammonia (p.p.m.)	Odour emissions (Ou/s)
1	0,07	6,02	0,43	13,09
2	0,15	1,22	0,43	0,76
3	0,10	1,19	0,43	1,61
4	0,12	1,29	0,57	1,10
5	0,14		0,91	
6	0,12	1,67	0,63	1,63
7	0,23	0,66	0,86	0,41
8	0,40	0,40	0,69	0,97
9				
10	0,40	0,28	0,23	0,14
11				
12	0,78	0,06	0,70	0,35
Average values	0,21	1,42	0,49	2,23

Table 3.: Results of measuring ammonia and odour in livestock buildings (broiler and turkey production)

Building	*Animal*	*Age of animals (days)*	*No. of animals*	*NH_3 (p.p.m.)*	*Odour emissions (Ou/s)*
1	broiler	11	7.600	2	237,52
2	broiler	18	7.600	3	151,3
3	broiler	33	14.500	8	1739,62
4	broiler	46	8.050	9	777,35
5	turkey	33	8.320	8	567,81
6	turkey	41	1.227	9	756,72
7	turkey	47	960	13	328,66
8	turkey	62	500	11	228,62
9	turkey	76	2.670	33	826,96







Tema 3
Onečišćenje vanjske atmosfere

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Duran, F.[1]

Specifičnosti zagađenosti zraka u gradu Zenica za period 1986. - 1996.

Sažetak: *Na temelju dugogodišnjih mjerenja utvrđeno je da je za vrijeme rada Željezare Zenica kvalitet zraka u gradu jako ugrožen. Visoke koncentracije sumpornog dioksida, lebdećih čestica, velike količine taložnog praha, visok sadržaj olova i kadmija, cinka i drugih teških metala u lebdećim česticama i taložnom prahu, pojave epizoda visoke zagađenosti zraka u jesen i zimi, kada se u dane jako stabilnog stanja atmosfere polutanti nagomilavaju u zeničkoj kotlini i u roku od nekoliko dana dostignu alarmno visoke vrijednosti, prisutnost naročito štetnih organskih materija - osnovne su karakteristike rezultata mjerenja i istraživanja zagađenosti zraka u Zenici. To je posljedica izgradnje integralne željezare i grada u dubokoj kotlini gdje ima malo prostora za razvoj grada i industrije.*

Međutim, obustavljanjem rada Željezare 1992. godine kvalitet zraka u gradu ima karakteristike većine urbanih sredina.

Specific Characteristics of Air Quality in Zenica over Ten-year Period 1986-1996.

Summary: *Zenica was one of the biggest industrial center in Balkan. Iron and Steel Industry Zenica has reached annual steel production of 2 mil. t/a. The air pollution was very high. The results of measurements and analysis of air pollution in Zenica had the following characteristics: the high concentrations of SO_2, total suspended particulates, high quantities of settling dust, high contents of lead, cadmium, zinc and other heavy metals in total suspended particulates and settling dust, phenomena of high air pollution episodes in autumn and winter when during the days of high stable atmosphere the pollutants gathered in the Zenica valley and in few days they reached the alarming high values, presence of especially hazardous organic substances.*

The paper gives figures for sulphur dioxide, total suspended particulates, lead and cadmium in total suspended particulates, settling dust, lead in settling dust, high pollution episodes in january 1989. in Zenica.

However, when Iron and Steel Works Zenica stopped in 1992. air quality in Zenica has been satisfying.

1 Fahrudin Duran, Metalurški institut "Kemal Kapetanović" - Zenica

Uvod

U cilju utvrđivanja kvaliteta zraka na području Zenice Metalurški institut obavlja kontinirana mjerenja zagađenosti zraka već više od 15 godina. U ovom radu obuhvaćeno je razdoblje od posljednih 10 godina dok su za ranije razdoblje obrađeni i publicirani rezultati (1, 2) mjerenja zagađenosti zraka na području Zenice. Karakteristično je da je u ovom periodu Željezara Zenica dostigla godišnju proizvodnju od 2 miliona tona čelika kao primarnog proizvoda (tabela 1). Zbog ratnih dejstava 1992. godine obustavljen je rad ove integralne željezare, glavnog izvora zagađivanja zraka u zeničkoj kotlini. U tabeli 2 je dat pregled emisija SO_2 i prašine u Željezari Zenica.

Tabela 1: Proizvodnja u Željezari Zenica (mil. t/a)

	85/86	86/87	87/88	88/89	89/90	90/91	91/92
Koks	1,36	1,40	1,33	1,41	1,30	0,90	0,40
Aglomerat	2,44	2,47	2,41	2,61	2,26	1,67	0,93
Gvožđe	1,51	1,70	1,67	1,71	1,39	1,07	0,56
Čelik	1,76	1,93	1,89	1,94	1,70	1,31	0,73
Potrošnja uglja	0,45	0,39	0,37	0,40	0,31	0,30	0,35

Tabela 2: Procjena emisije SO_2 i prašine u Željezari Zenica

	85/86	86/87	87/88	88/89	89/90	90/91	91/92
SO_2	74	72	70	65	53	42	27
Prašina	20,2	19,9	18,5	14	12,2	10,5	6,8

Rezultati mjerenja i ispitivanja

Rezultati mjerenja su obrađeni i prikazani na dijagramima (slike 1-11 u prilogu). Najteža situacija je u zimskom periodu kada se u dane stabilnog stanja atmosfere, polutanti nagomilavaju u prizemnom sloju atmosfere i u toku nekoliko dana dostignu alarmantno visoke koncentracije (3). Posebno je bila teška situacija u januaru 1989.godine. Tada je utvrđen veoma velik broj dana najvišeg stepena alarma. Provedene mjere na smanjenju emisije nisu davale željene efekte. Na svim mjernim mjestima hod koncentracija je imao sličan karakter. Na slici 11 može se uočiti karakterističan dnevni hod koncentracija sumpornog dioksida kritičnog dana 18. januara. Dva dana kasnije, 20. januara 1989. godine, održan je protestni miting građana Zenice zbog ovakve situacije koja se održavala neubičajeno jako dugo.To je bacilo u sjenu efekte ugradnje 12 elektrofiltera na Aglomeraciji, rekonstrukcije 4 elektrofiltera na Toplani i ugradnje novog elektrofiltera u Staroj Termoelektrani u periodi od 1985-1988 godine. Procjenjuje se da je time smanjena emisija prašine za 35%. Najveći efekat je smanjenje sadržaja teških metala kako u taložnom prahu tako i u lebdećim česticama.

Za vrijeme rada Željezare u zraku su prisutne i druge štetne materije od kojih najveću brigu zadaje relativno visok sadržaj naročito štetnih organskih materija čije je glavni izvor Koksara. Mjerenje koncentracija volatilnih organskih spojeva u zraku nije obavljeno, a u 100 odabranih uzoraka lebdećih čestica u jednogodišnjem periodu utvrđen je sadržaj određenih policikličkih aromatskih ugljikovodika u lebdećim česticama (tabela 3):

Tabela 3: Sadržaj PAU u lebdećim česticama (ng/m^3) na mjernom mjestu "Centar" u periodu juli 1988.-juni 1989.

Naziv	Prosjek	Minimmum	Maksimum
Benzzo(a)piren	13,50	0,93	128
Benzo(j)fluoranten	6,65	0,29	62
Benzo(b)fluoranten	15,08	1,31	163
Indeno(1,2,3-cd)piren	8,81	0,40	84
Benzo(k)fluoranten	6,12	0,52	53
Dibenzo(aha)antracen	4,57	0,06	47

Izvod iz Izvještaja Instituta za medicinska istaživanja i medicinu rada-Zagreb

U sadašnjim uslovima kad Željezara ne radi kvalitet zraka u Zenici je u prihvatljivim granicama. Najveće poboljšanje je na području oko Željezare (naselje Tetovo). Međutim može se sada konstatirati da je uticaj izvora zagađivanja zraka izvan Željezare veći nego što je to procijenjeno u Tehničkom projektu za smanjenje zagađivanja zraka u Željezari Zenica (4).

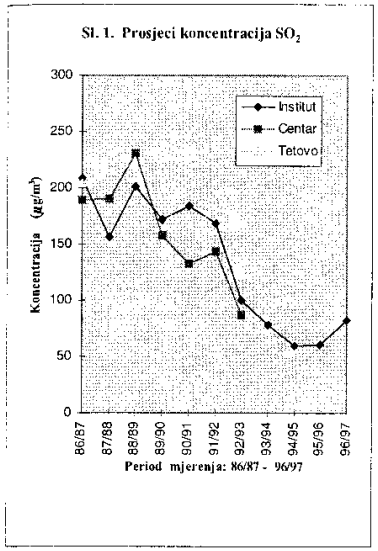
Zaključak

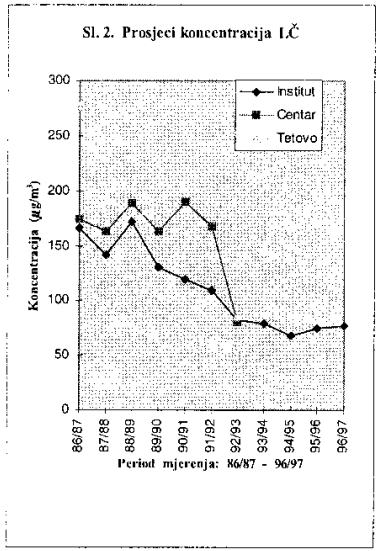
Na temelju dugogodišnjih mjerenja zagađenosti zraka u Zenici može se zaključiti:

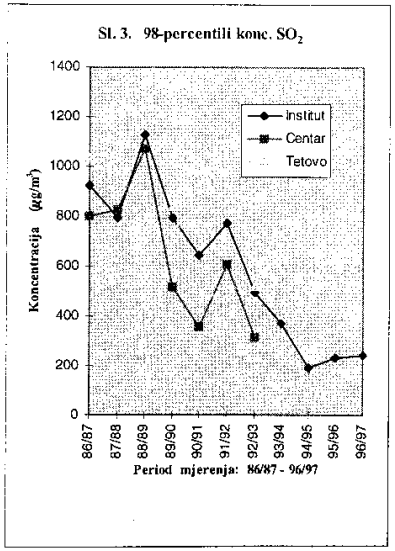
1. Kvalitet zraka u Zenici je izrazito ugrožen za vrijeme rada integralne željezare.
2. Osnovne karakteristike kvaliteta zraka u Zenici u uslovima rada integralne željezare ovolikog kapaciteta (proizvodnja 2000000 t/a čelika kao primarnog proizvoda) su visoke koncentracije sumpordioksida, lebdećih čestica, velike količine taložnog praha,visok sadržaj teških metala u lebdećim česticama i taložnom prahu, pojave epizoda alarmantno visokih koncentracija štetnih materija u dane nepovoljnih meteoroloških uslova u hladnom periodu godine, prisutnost jako štetnih organskih spojeva i još nekvantificiranih drugih štetnih materija (sumporvodik, fenoli, amonijak,...)
3. U uslovima kad ne radi integralna željezara u Zenici je kvalitet zraka u prihvatljivim granicama, ali su koncentracije štetnih materija veće nego što se u procjenjivalo u projektima sanacije.

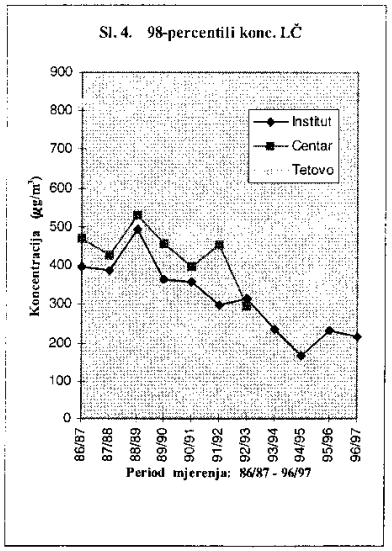
Literatura

1. F.Duran: Studija o stanju zagađenosti zraka u Zenici i preporuke mjera za njeno smanjenje (Magistarski rad,Tehnološki fakultet u Zegrebu, 1982.)
2. F.Duran, Z.Arnautović, D.Galijašević: Stanje zagađenosti zraka u Zenici, Prvi jugoslovenski kongres o očuvanju čistoće vazduha, Zenica 1989.
3. Studija uticaja glavnih izvora emisije SO_2 na aerozagađenje u Zenici, Republički hidrometeorološki zavod, Zagreb,1987.
4. Technical Design for Pollution Abatement at Iron and Steel Works Zenica, Volume 2: Air Baseline, (BIEC-USA, Zenica 1985.)
5. Godišnji izvještaji o rezultatima mjerenja zagađenosti zraka u Zenici, Metalurški institut - Zenica,1983.-1992.

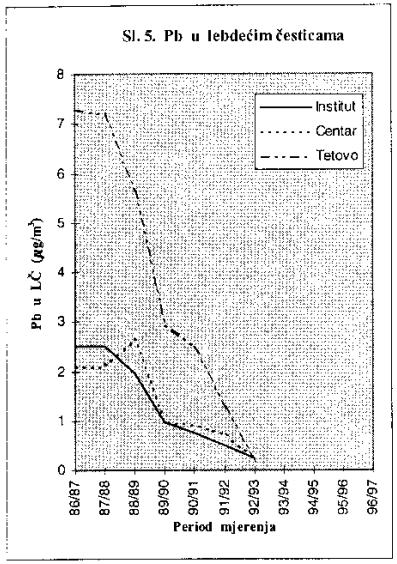




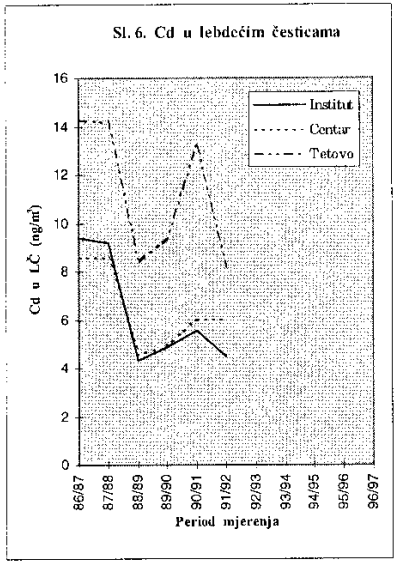




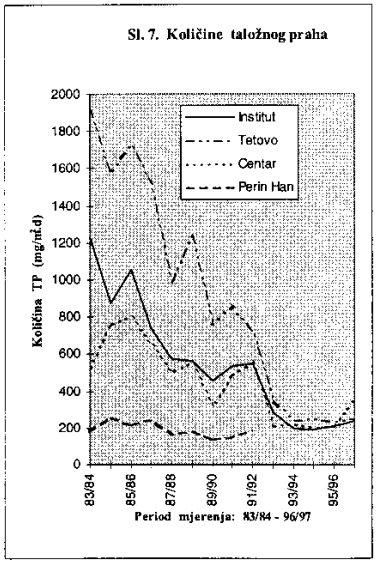
Sl. 5. Pb u lebdećim česticama



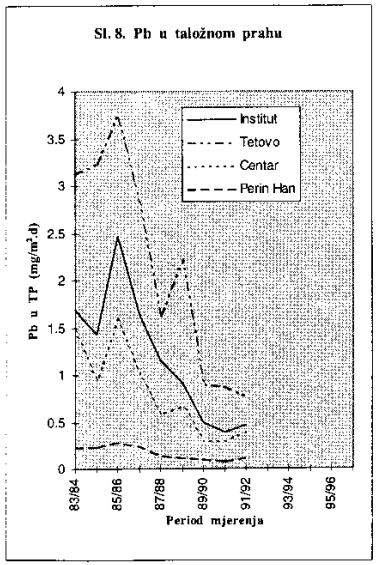
Sl. 6. Cd u lebdećim česticama



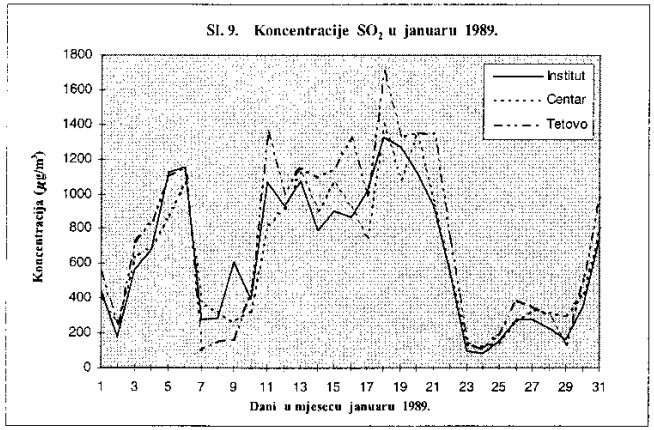
Sl. 7. Količine taložnog praha



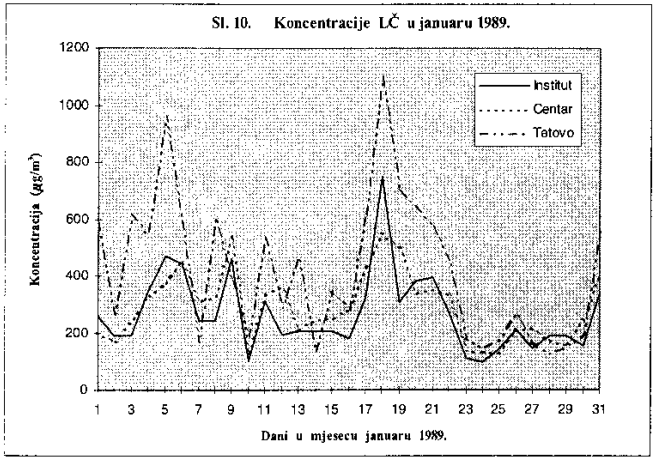
Sl. 8. Pb u taložnom prahu



Sl. 9. Koncentracije SO_2 u januaru 1989.

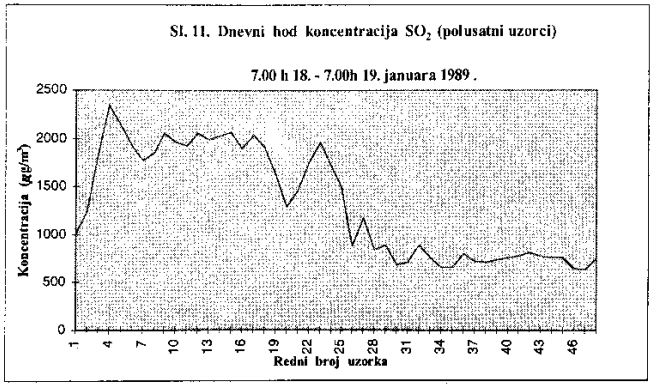


Sl. 10. Koncentracije LČ u januaru 1989.



Sl. 11. Dnevni hod koncentracija SO_2 (polusatni uzorci)

7.00 h 18. - 7.00h 19. januara 1989 .



PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Vađić, V.[1]

Trendovi kakvoće zraka u Zagrebu

Sažetak: *Prikazan je program praćenja kakvoće zraka u Zagrebu te razine i trendovi onečišćujućih tvari od 1963. godine kada su mjerenje započela, pa do danas.*

Šezdesetih i sedamdesetih godina razine SO_2 i dima bile su izrazito visoke, no širenjem plinske i toplinske mreže, uporabom tekućih goriva umjesto ugljena te izgradnjom visokih dimnjaka dviju velikih termoelektrana-toplana, bilježimo padajući trend SO_2 i dima u gradu.

Razine ukupnih lebdećih čestica, koje ne potječu samo od ložišta, nisu se smanjile tijekom godina mjerenja te se sada smatraju dominantnim onečišćenjem u gradu. Razine teških metala (olova, mangana i kadmija) nisu tijekom godina mjerenja prelazile preporučene granične vrijednosti.

Mjerenja NO_2 provode se tek tri godine i pokazuju da su izmjerene koncentracije tog onečišćenja na svim mjernim postajama iznad preporučenih graničnih vrijednosti, dok prva mjerenja ozona pokazuju da razine ozona u gradu ne prelaze preporučene vrijednosti.

Kako posljednjih godina promet sve više postaje glavni izvor onečišćenja zraka u gradovima, neophodno je trajnim praćenjem kakvoće zraka u Zagrebu obuhvatiti i mjerenje dnevnih kolebanja koncentracija pokazatelja onečišćenja zraka od vozila, na razini kretanja pješaka, ovisno o gustoći prometa i vremenskim uvjetima.

Trends of Air Quality in Zagreb

Summary: *This paper presents the constant monitoring of air quality in Zagreb together with the levels and trends of air pollution since 1963. During the 60s and the 70s the levels of SO_2 and smoke were very high, especially in densely populated areas. Based on air quality measurements in Zagreb, the measures for reduction (development of gas supply and public heating, replacement of solid with liquid fuel and the construction of industrial chimneys for two thermal power plants - heating plants) of the observed pollutants were carried out and trends of SO_2 and smoke decreased considerably.*

Suspended particulate matter (SPM) has been the most common air pollutant in Zagreb. The levels of SPM were over the recommended limit values and have not shown a decreasing trend for the entire measuring period. The mass concentrations of heavy metals (lead, manganese and cadmium) in SPM were below recommended limit values.

For the last 3 years, ever since the measurement commenced, the concentration levels of NO_2 have remained above the recommended limit values at all measuring sites.

---

1 Vladimira Vađić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb
Jerka Jukić, Gradski ured za zdravstvo i socijalnu skrb, Zagreb

The first measurements of ozone in Zagreb show that the concentration levels are very low and that they are below recommended limit values at all three measuring sites.

Lately, the traffic has become the main source of air pollution in the European cities and it would be necessary to start automatic measuring of NO_2 on the street level where the pedestrians are moving.

Uvod

U gradovima koji kontinuirano prate onečišćenje atmosfere praćenje uobičajeno započinje s određivanjem sumpor-dioksida i dima kao osnovnih pokazatelja onečišćenja zraka pojedinog područja. Tako je i u Zagrebu još 1963. godine Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI) započeo s praćenjem tih onečišćenja. Mjerna mreža proširena je 1972. godine mjernim postajama za određivanje ukupnih lebdećih čestica i teških metala u njima.

Tri postaje za praćenje koncentracija SO_2 i lebdećih čestica i metala u Zagrebu uključene su od 1973. godine kao jedine u ovom dijelu Europe u svjetski sustav praćenja okoliša (GEMS/AIR UNEP/WHO). Iste godine IMI je imenovan suradnim laboratorijem Svjetske zdravstvene organizacije za pitanja kakvoće zraka. U okviru tog sustava IMI sudjeluje u međunarodnim provjerama kakvoće rada.

Pratiti sva onečišćenja u zraku nije izvedivo, no broj onečišćenja koja se prate raste u ovisnosti o sadržaju emisija dominantnih izvora te o novim saznanjima, o štetnosti ovih spojeva na okoliš i ljudsko zdravlje.

Tijekom boravka u atmosferi onečišćenja mogu doživjeti kemijske promjene zbog međusobnih kemijskih reakcija, odnosno fotokemijskih ili katalitičkih reakcija pri kojima mogu nastati sekundarna onečišćenja zraka još štetnija od primarnih. Zbog toga se počela pridavati važnost razinama NO_2, NH_3 i O_3 u zraku, te se i u Zagrebu započelo s određivanjem tih spojeva.

Uzorak i metode

Broj mjernih postaja za pojedina onečišćenja mijenjao se tijekom godina mjerenja, a sada se u Zagrebu SO_2 i dim određuju na 9 mjernih postaja, ukupne lebdeće čestice i metali u njima na 4 mjerne postaje, NO_2 na 5 mjernih postaja, NH_3 na 2 i O_3 na 3 mjerne postaje.

Koncentracija sumpor-dioksida u 24-satnim uzorcima određuje se u Zagrebu standardnom britanskom peroksidnom metodom i sulfatnom torinskom metodom (1-4).

Princip metode za određivanje dima u atmosferi sastoji se u mjerenju smanjenja refleksije zbog istaloženog dima iz prosisanog uzorka zraka poznatog volumena i očitavanju težinske koncentracije iz internacionalne baždarne krivulje (5).

Uzorci ukupnih lebdećih čestica sakupljaju se prosisavanjem velikih volumena zraka tijekom 24 sata kroz membranski filtar veličine pora 3 μm, a koncentracija čestica određuje se gravimetrijski (6). U uzorcima lebdećih čestica određuju se metali: olovo, kadmij, mangan, željezo, bakar i cink, spektrometrijom atomske apsorpcije.

Uzorkovanje 24-satnih uzoraka NO_2 vrši se pasivnim sakupljanjem, tj. adsorpcijom NO_2 na filtar, a nakon ekstrakcije s impregniranih filtara NO_2 određuje se spektrofotometrijski (7). Dnevna kolebanja NO_x prate se na jednoj mjernoj postaji pomoću automatskog analizatora ANSYCO AC 30M.

Uzorci amonijaka određuju se spektrofotometrijski Nesslerovom metodom.

Uzorci ozona sakupljaju se i analiziraju pomoću automatskog UV fotometrijskog analizatora ANSYCO O_3 41M.

Zastupnički dom Sabora Republike Hrvatske donio je u lipnju 1995. godine Zakon o zaštiti zraka (8), a Vlada Republike Hrvatske, u studenom 1996. godine, Uredbu o preporučenim (PV) i graničnim (GV) vrijednostima kakvoće zraka (9), pa se sada ti dokumenti koriste za vrednovanje izmjerenih rezultata i kategorizaciju područja.

Rezultati i diskusija

Na slikama 1 i 2 prikazan je trend kretanja trogodišnjih pomičnih srednjih vrijednosti SO_2, dima, lebdećih čestica, olova i kadmija u gusto naseljenom centru grada s jakim prometom. Na slikama 3 i 4 prikazan je trend kretanja trogodišnjih pomičnih srednjih vrijednosti istih onečišćenja u sjevernom dijelu grada, s nešto slabijim prometom i stanovanjem uglavnom u obiteljskim kućama. Iz slika je vidljivo da su razine SO_2, dima i lebdećih čestica znatno više u centru grada nego li u sjevernom dijelu grada. Šezdesetih i sedamdesetih godina u centru grada srednje godišnje vrijednosti SO_2 i dima prelazile su granične vrijednosti, te je okolni zrak bio III kategorije glede tih spojeva. U isto vrijeme u sjevernom dijelu grada koncentracije SO_2 i dima bile su na razinama II kategorije kakvoće zraka. Širenjem plinske i toplinske mreže, uporabom tekućih goriva umjesto ugljena, izgradnjom visokih dimnjaka dviju velikih termoelektrana-toplana, te kontrolom kakvoće benzina i diesel goriva za pogon automobila, bilježimo padajući trend SO_2 i dima u gradu. Zadnjih godina koncentracije su se kretale na razinama I kategorije kakvoće zraka.

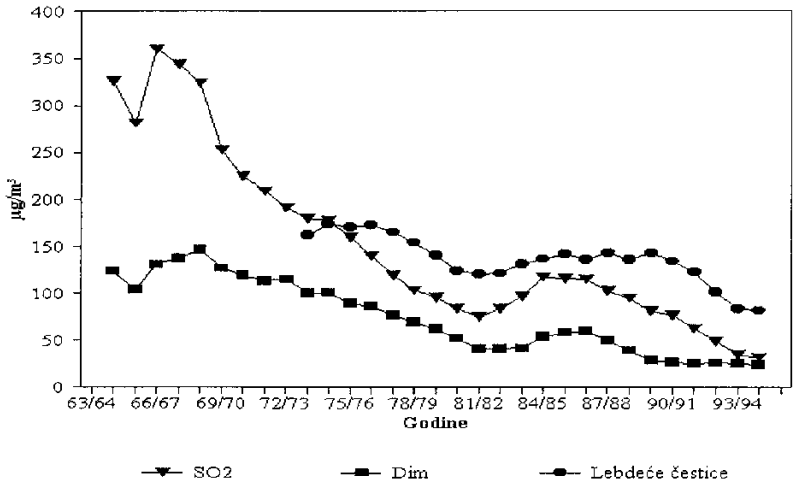
Za razliku od toga razine ukupnih lebdećih čestica nisu se tako značajno smanjile tijekom godina mjerenja i izmjerene vrijednosti prelaze na svim mjestima PV te je okolni zrak glede lebdećih čestica II kategorije, a lebdeće čestice jedno od dominantnih onečišćenja u gradu.

Razine teških metala (olova, kadmija i mangana) tijekom godina mjerenja na svim postajama u gradu nisu bile visoke i nisu prelazile preporučene granične vrijednosti.

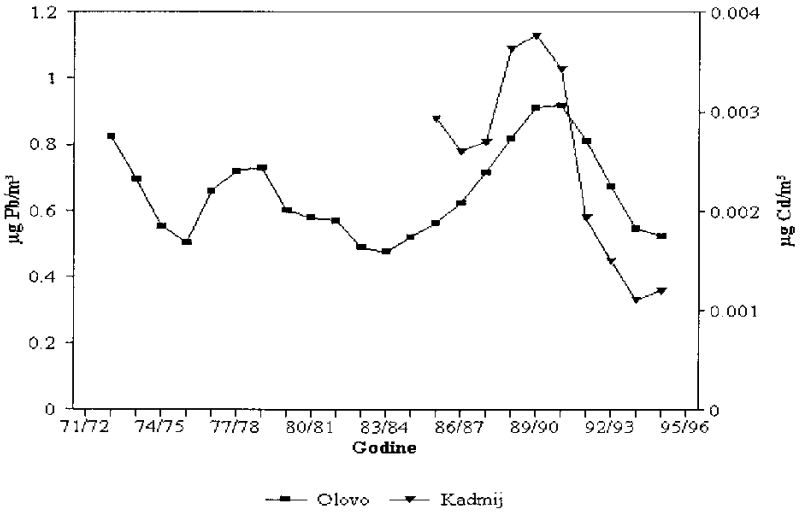
Trajno praćenje koncentracija NO_2 u zraku započelo je u Zagrebu tek 1994. godine. Na slici 5 prikazane su vrijednosti 98. centila koncentracija za sve tri godine mjerenja, na svih pet mjernih postaja. Iz slike je vidljivo da je na svim mjernim postajama, tijekom cijelog razdoblja praćenja, vrijednost 98. centila bila viša od PV_{98}, te je kakvoća zraka glede NO_2 u okolišu tih postaja bila II kategorije. Kako se NO_2 smatra dobrim pokazateljem jačine prometa, na slici 6 prikazan je tijek srednjih mjesečnih masenih koncentracija NO_2 na različitoj udaljenosti od prometnice, gdje se vidi kako koncentracije NO_2 padaju za oko 30%, ako se uzorci sakupljaju na 50 m udaljenosti od prometnice.

Na slici 7 prikazan je trend kretanja trogodišnjih pomičnih srednjih vrijednosti amonijaka na dvije mjerne postaje u gradu. U centru grada bilježimo padajući trend tijekom godina mjerenja, a u zapadnom dijelu grada oscilacije razina amonijaka, što se može pripisati i industriji koja je u blizini (Pliva, Pivovara, Franck).

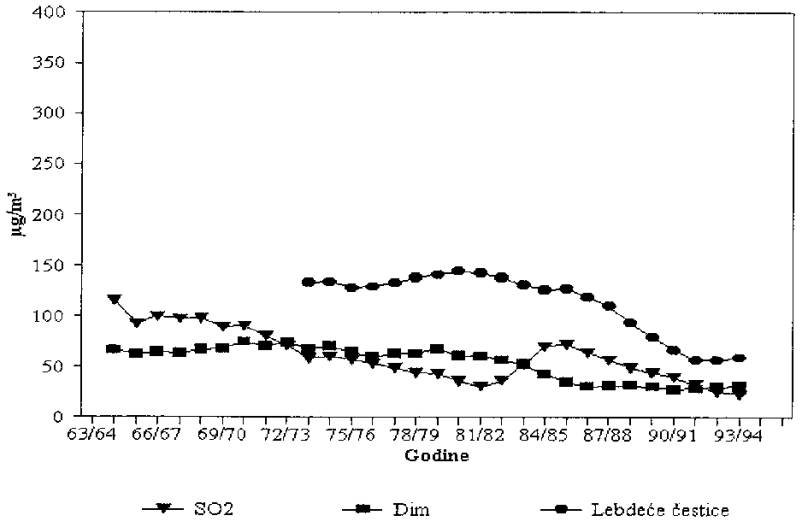
Prvi rezultati praćenja ozona u gradu, započetog 1996. godine, pokazuju da razine ozona nisu visoke i ne prelaze PV (slika 8). Najniži satni i 24-satni prosjeci zabilježeni su u centru grada, jer su tamo razine ostalih onečišćenja najviše, pa se ozon troši sudjelovanjem u fotokemijskim reakcijama, naročito s dušikovim oksidima i nepotpuno razgrađenim organskim spojevima iz ispušnih plinova automobila.



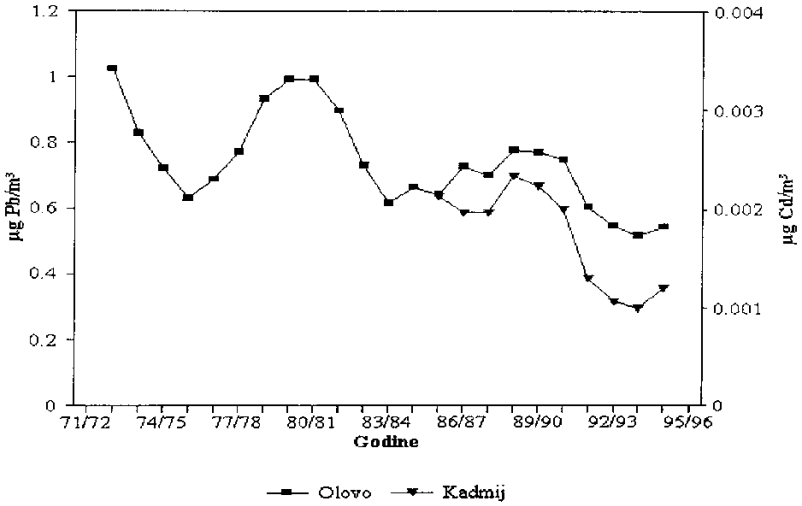
Slika 1. Trend kretanja trogodišnjih pomičnih srednjih vrijednosti SO_2, dima i lebdećih čestica u centru Zagreba (Đorđićeva ulica)



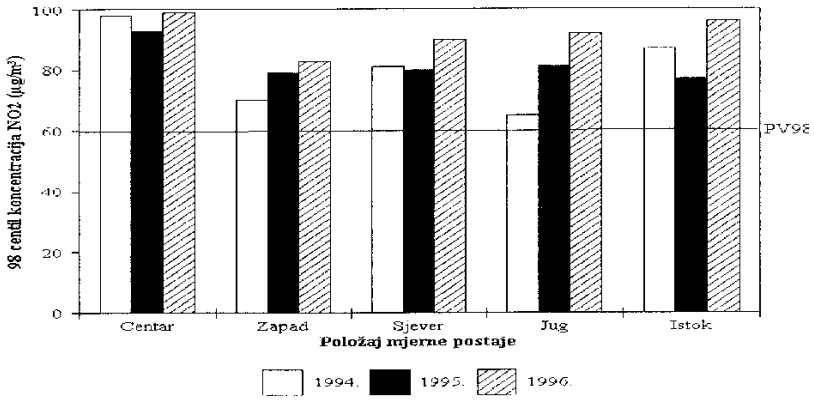
Slika 2. Trend kretanja trogodišnjih pomičnih srednjih vrijednosti olova i kadmija u centru Zagreba (Đorđićeva ulica)



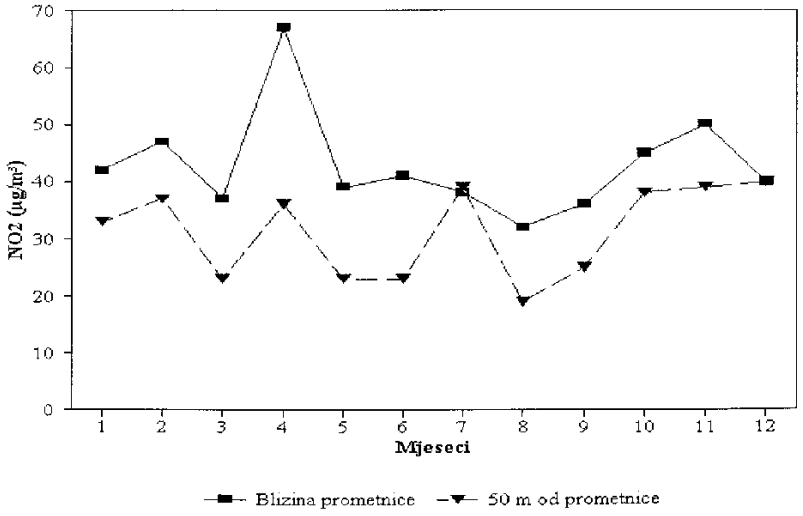
Slika 3. Trend trogodišnjih pomičnih srednjih vrijednosti SO_2, dima i lebdećih čestica u sjevernom dijelu Zagreba (Ksaverska cesta)



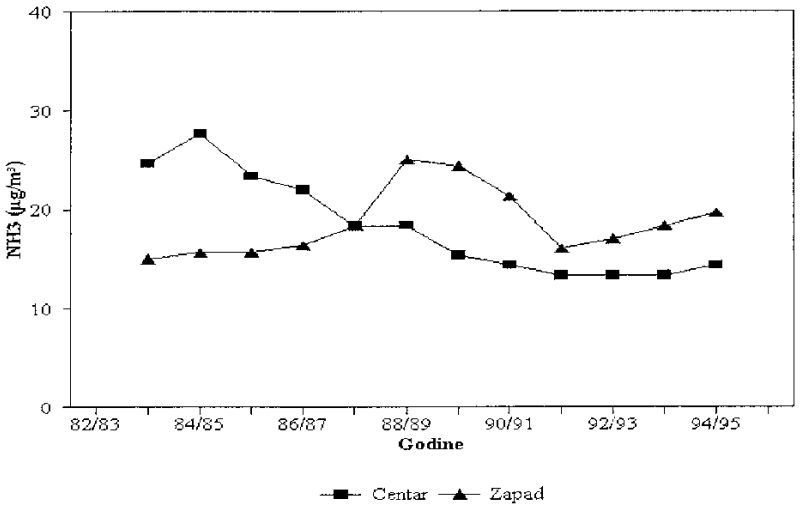
Slika 4. Trend kretanja trogodišnjih pomičnih srednjih vrijednosti olova i kadmija u sjevernom dijelu Zagreba (Ksaverska cesta)



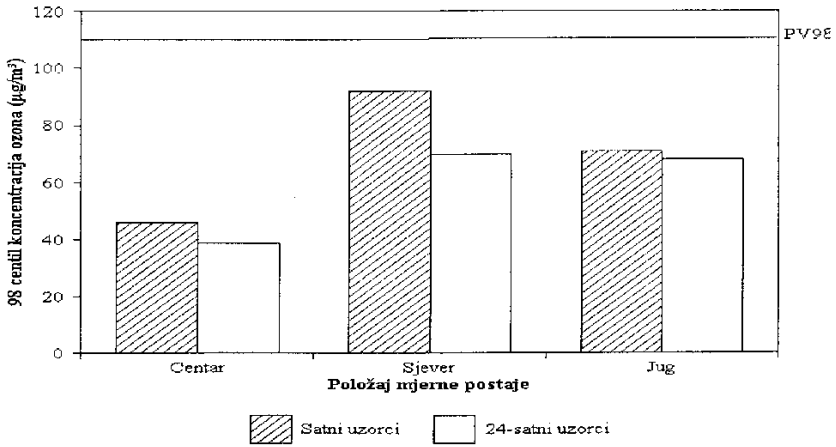
Slika 5. 98. centil vrijednosti NO_2 na svim mjernim postajama u Zagrebu tijekom tri godine mjerenja



Slika 6. Tijek srednjih mjesečnih koncentracija NO_2 na različitoj udaljenosti od prometnice u sjevernom dijelu Zagreba u 1996. godini



Slika 7. Trend kretanja trogodišnjih pomičnih srednjih vrijednosti NH_3 na mjernim postajama u Zagrebu



Slika 8. 98. centil vrijednosti O_3 tijekom 1996. godine

Zaključak

Praćenje onečišćenja zraka u Zagrebu pokazuje trend smanjenja koncentracija SO_2 i dima tijekom godina mjerenja i poboljšanje kakvoće zraka od III do I kategorije. Razine teških metala u lebećim česticama bile su tijekom godina mjerenja niske i zadovoljavale su uvjete I kategorije kakvoće zraka. Mjerenje ozona tijekom 1996. godine pokazuje da njegove razine u gradu nisu visoke. Dominantnim onečišćenjem možemo smatrati lebdeće čestice i NO_2, jer koncentracije tih onečišćenja na svim mjernim postajama prelaze PV. Na smanjenje razina lebdećih čestica moglo bi se utjecati ne samo potpunijim izgaranjem goriva u ložištima i nadzorom industrije, nego i boljim održavanjem fasada i čišćenjem ulica, a na smanjenje NO_2, uz suzbijanje industrijskih emisija, još i regulacijom prometa, kontrolom kakvoće goriva i zabranom uporabe automobila koji ne zadovoljavaju uvjete kakvoće.

Značajno smanjenje emisija od ložišta dovelo je do toga da je promet postao vodeći izvor onečišćenja zraka u gradovima, pa treba strategiju praćenja kakvoće zraka u Zagrebu prilagoditi tom saznanju. U tu svrhu potrebno je pratiti pokazatelje onečišćenja zraka od prometa na razini pješaka, kako bi se kolebanja njihovih koncentracija tijekom dana mogla analizirati u odnosu na gustoću prometa i vremenske prilike. To bi poslužilo kao podloga za prijedlog mjera u cilju daljnjeg poboljšavanja kakvoće zraka u Zagrebu.

Poboljšanjem cjelokupnog gospodarstva u gradu treba razmišljati o automatizaciji dijela mjerne mreže da bismo dobili podatke o trenutnim vrijednostima za veći broj onečišćenja, te nastaviti sustavno s uvođenjem praćenja novih onečišćenja, kako bismo, kao i do sada, u potpunosti išli u korak sa svjetskim trendovima.

Literatura

1. ISO-4219-1979, Air Quality Determination of gaseous sulphur compounds in ambient air - Sampling equipment.
2. BS-1747, Part 1, 1969 - Methods for the measurement of air pollution, Determination of Sulphur Dioxide.
3. ISO-4220-1984, Ambient Air - Determination of gaseous acid air pollution index - Titrimetric method with indicator or potentiometric and point detection.
4. ISO-4221-1980, Air Quality - Determination of mass concentration of sulphur dioxide in ambient air - Thorin spectrophotometric method.
5. Methods of Measuring Air Pollution, OECD Paris, 1964.
6. Određivanje masene koncentracije lebdećih čestica u zraku, Smjernica SDČVJ 203, 1987.
7. Pauković, R.: Određivanje dušik-dioksida u zraku primjenom pasivnih sakupljača, Arh. hig. rada toksikol., 38 (1987) 17-23.
8. Zakon o zaštiti zraka, Nar. novine br. 48/1995, str. 1452.
9. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Narodne novine br. 101/1996., str. 4198.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Šolić, M. i Tadić, L.[1]

Mjerenje specifičnih onečišćujućih tvari na područnoj mreži u gradu Sisku

Sažetak: *U radu se daje ocjena kakvoće sisačkog gradskog zraka na osnovi mjerenja specifičnih onečišćujućih tvari /sumporovodika, policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU), pesticida (atrazin), fluorida/ na područnoj mreži u gradu Sisku.*

Ispitivanjem su utvrđena prekoračenja preporučenih i graničnih vrijednosti onečišćenosti zraka, pa se nameće potreba daljnjeg nadzora imisijskih razina specifičnih onečišćujućih tvari.

Measurement of Specific Polluting Matters in Local Network in the City of Sisak

Summary: *The paper presents the results measurements of specific polluting matters in local air quality monitoring network of the City of Sisak.*

Prior to the enactmenting of the Law on Environmental Protection, 1994, and the Law on Air Protection, 1995, on the basis of the Programme of long-term supervision and protection of environment and air in the Commune of Sisak, some specific obligations of local self-government arised regarding the Programme of environmental protection and local-level measurements of polluting matters.

Periodical specified purpose measurements comprised following measuring parameters: hydrogen sulphide, pesticides (atruzin), fluoride, polyciclic aromatic hydrocarbons.

The achieved results of specified purpose measurements are compared with EU guide values and WHO guidelines and are in conformity with Requirements arising from the Act of recommended and limit values of air quality in the Republic of Croatia.

Uvodna razmatranja

S mjerenjima osnovnih parametara onečišćenosti započelo se 1975. godine. Prva mjerenja obuhvaćala su samo dva osnovna parametra onečišćenosti, SO_2 i dim: mjerio ih je Medicinski centar Sisak. Godine 1977. Laboratorij za zaštitu okoliša u željezari Sisak započeo je s mjerenjima taložne tvari i ispitivnjem sadržaja teških metala u taložnoj tvari.

Prije donošenja Zakona o zaštiti okoliša, 1994. godine, Zakona o zaštiti zraka, 1995. godine, na postavkama Programa dugoročnog nadzora i zaštite okoline u općini Sisak, obaveza mjerenja specifičnih onečišćujućih tvari je zadatak pojedinog onečišćavatelja. Tako je mjerenja sumporovodika provodila INA-Rafinerija nafte Sisak, "Herbos"

1 Mira Šolić, Lidija Tadić, IRI Sisak d.d., Sisak

Sisak (nekadašnja "Radonja") provodila je mjerenja koncentracija pesticida (atrazina) u zraku, a mjerenja fluorida u zraku provodio je Laboratorij za zaštitu okoliša, IRI Sisak (nekadašnji Insititut za metalurgiju željezare Sisak). Zavod za javno zdravstvo županije Sisačko-moslavačke (bivši Medicinski centar Sisak) provodi mjerenja policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU). Ovim načinom ostvarena je jedna od osnovnih postavki "Programa" - sudjelovanje glavnih onečišćavatelja u provođenju nadzora.

Ostvareni rezultati mjerenja uspoređeni su s propisima europskih zemalja, propisima Svjetske zdravstvene organizacije i u skladu sa zahtjevima koji proizlaze iz Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka Republike Hrvatske.

Za mnoge specifične onečišćujuće tvari nisu niti predviđena ograničenja propisima o graničnim vrijednostima onečišćenosti, već se njihova prisutnost u zraku ograničava i kontrolira putem emisija, a mjerenja prisutnosti u zraku koja se obično ne provode kontinuirano, treba shvatiti kao mjeru opreza.

Rezultati ispitivanja specifičnih onečišćujućih tvari

Rezultati ispitivanja sumporovodika

Povremena ispitivanja 24-satnih koncentracija H_2S provedena su samo na jednoj mjernoj postaji, u Ulici M. Cvetkovića, 1988. godine, tijekom šest mjeseci, 1989. godine na dva mjerna mjesta, u Ulici M. Cvetkovića i Viktorovcu tijekom tri, odnosno šest mjeseci te 1990. godine, u Ulici M. Cvetkovića tijekom četiri mjeseca, i to na prelazu proljeća u ljeto (obično od travnja do srpnja) te tijekom jeseni (od rujna do prosinca).

Nakon prekida ispitivanja od 5 godina, 1996. godine organizirano je ponovno mjerenje na jednoj mjernoj postaji, Ulica M. Cvetkovića, tj. u naselju smještenom u neposrednoj okolici INA-Rafinerije nafte Sisak, odakle dolazi najviše prigovora stanovništva zbog smetnji neugodnog mirisa i smanjenja kvalitete življenja.

U tablici 1 prikazani su rezultati ispitivanja 24-satnih koncentracija sumporovodika (H_2S), i to srednja vrijednost (C), maksimalna vrijednost (C_M) i percentil (C_{98}) za mjerno razdoblje.

Tablica 1. Rezultati ispitivanja sumporovodika ($\mu g/m^3$) po mjernim postajama

Mjerna postaja	Godina	N	C	C_{98}	C_M
M. Cvetkovića	1988.	153	6,2	14,0	17,7
	1989.	62	11,2	13,0	57,0
	1990.	68	5,2	11,3	17,8
	1996.	85	2,0	11,4	18,6
Viktorovac	1989.	153	8,9	16,0	33,0

N- broj mjerena
C- srednja vrijednost mjernog razdoblja
C_{98}- koncentracija od koje je 98% izmjerenih vrijednosti niže
C_M- najveća izmjerena vrijednost

Do donošenja Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka Republike Hrvatske, ocjena kakvoće zraka vršila se usporedbom ostvarenih rezultata ispitivanja s koncentracijom od 10 $\mu g/m^3$ (1), odnosno 7 $\mu g/m^3$ (2) sumporovodika u zraku, što predstavlja koncentracije od kojih je 98% izmjerenih vrijednosti niže. U skladu s tim proizlazi da su područja u okruženju navedenih mjernih postaja spadala u onečišćena područja. U Republici Njemačkoj se za urbana područja dozvoljava prosječna godišnja koncentracija sumporovodika u vanjskoj atmosferi do 3 $\mu g/m^3$ (3). Granična vrijednost onečišćenja (GV) od 2 $\mu g/m^3$ za GV_{sr} i 5 $\mu g/m^3$ (4) za GV_{98} prekoračene su na svim mjernim mjestima tijekom razdoblja ispitivanja. Slijedom toga proizlazi: područja zastupljena mjernom postajom u Ulici M. Cvetkovića i na Viktorovcu ubrajaju se u III katergoriju kakvoće zraka, tj. zrak je prekomjerno onečišćen sumporovodikom.

Budući da je pojava relativno visokih koncentracija H_2S u zraku na području grada Siska prvenstveno posljedica emisija iz industrijskih procesa, put rješenja je pojačana kontrola tehnološkog procesa (eventualno rekonstrukcija ukoliko je potrebna), odnosno sprječavanje, ograničavanje emisije navedenog onečišćenja u zrak.

Rezultati ispitivanja policikličkih aromatskih ugljikovodika

Prisustvo PAU adsorbiranih na lebdećim česticama ispitivano je na tri mjerne postaje: u Ulici A. i S. Radića, Viktorovcu i u Ulici M. Cvetkovića, od 1989. do 1992. Od 1993. godine vrše se ispitivanja na jednoj mjernoj postaji u Ulici A. i S. Radića, u skladu s racionalizacijom programa nadzora kakvoće zraka u gradu Sisku, jer se u tom dijelu grada može očekivati daljnja prisutnost relativno visokih koncentracija PAU s obzirom na način grijanja stambenog prostora i promet, kao dva najznačajnija izvora PAU u zraku na području gradova.

U tablici 2 prikazani su rezultati ispitivanja policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU), i to srednje godišnje koncentracije benzo(a)pirena (BaP) i ukupnih PAU.

Tablica 2. Srednje godišnje koncentracije ukupnih policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) i benzo(a)pirena (BaP) po mjernim postajama od 1989. do 1996. (ng/m^3)

Godine	Mjerne postaje					
	A. i S. Radića		Viktorovac		M. Cvetkovića	
	PAU	BaP	PAU	BaP	PAU	BaP
1989.	13,10	3,13	10,30	2,19	10,58	2,85
1990.	38,10	17,60	20,05	7,64	18,65	8,36
1991.	76,02	21,19	43,01	10,93	28,76	8,35
1992.	48,57	13,13	39,33	12,07	44,29	10,15
1993.	196,27	17,01	-	-	-	-
1994.	25,45	3,49	-	-	-	-
1995.	25,06	2,51	-	-	-	-
1996.	41,25	7,01	-	-	-	-

Iz rezultata ispitivanja vidljivo je da su koncentracije ukupnih PAU /fluoranten, benzo(b)fluoranten + benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-c,d)piren, benzo(g,h,i)perilen i koncentracija benzo(a)pirena tijekom mjernog razdoblja uvijek bile

najviše na mjernoj postaji u Ulici A. i S. Radića. U tom dijelu grada stambeni prostor se pretežito zagrijava na kruta goriva koja se svrstavaju u najznačajniji izvor ove vrste onečišćenja.

Prema podacima iz literature (3), srednja godišnja koncentracija PAU u vanjskoj atmosferi kreće se oko 0,01 ng/m^3 u čistom području, do 60 ng/m^3 u gradovima, uz naznaku da su koncentracije zimi u pravilu od 8 do 23 puta više nego ljeti. U Republici Njemačkoj postoje tzv. zahtjevi za najniži standard kakvoće zraka prema namjeni prostora. Tako je npr. za područja stanovanja, odnosno stanovanja sa sadržajima za slobodne aktivnosti preporučena prosječna godišnja koncentracija PAU od 1 do 10 ng/m^3 (5). PAU spadaju u kancerogene tvari koje ne bi smjele biti prisutne u vanjskoj atmosferi, te se do ostvarenja toga cilja koriste ograničenja preko preporučenih i graničnih vrijednosti onečišćenosti zraka na jednoj razini.

Ograničenje za BaP od 2 ng/m^3 kao prosječna godišnja 24-satna koncentracija prema Uredbi Republike Hrvatske (4) prekoračena je na svim postajama u gradu Sisku.

Početkom rada Nove aglomeracije u željezari Sisak provela su se kratkotrajna mjerenja koncentracija fluorida u zraku na jednoj mejrnoj postaji koja je bila smještena neposredno uz izvor onečišćenja. Koncentracija fluorida iznosila je 0,3 µg/m^3. Budući da je koncentracija fluorida u zraku bila ispod prosječne koncentracije od 1 µg/m^3, odnosno ispod granične koncentracije za C_{98} percentil od 3 µg/m^3, a u međuvremenu je i obustavljen rad Nove aglomeracije , mjerenja se više ne provode (6).

Tijekom 1987. godine počela su mjerenja specifičnog onečišćenja na četiri lokacije u okolici kemijske industrije "Herbos". Mjerenja su provođena za vrijeme rada pogona sinteze pesticida (atrazina). Rezultati ispitivanja imisijskih vrijednosti bili su na granici detekcije metode, a već je i spomenuto da se mjerenja ove vrste onečišćenja provode kao mjera opreza. Ovakovu vrstu onečišćenja treba ograničiti na samom ispustu, kontrolom emisijskih vrijednosti, što je i učinjeno. Emisijske vrijednosti ovih specifičnih praškastih tvari u otpadnom plinu bile su ispod 20 mg/m^3, što udovoljava zahtjev za tvari prve klase prema TA-Luftu. Paralelna kontrola emisijskih i imisijskih vrijednosti jedan je od načina uspješnog provođenja nadzora kakvoće zraka na nivou grada.

Zaključak

Povremena mjerenja posebne namjene specifičnih onečišćujućih tvari u sisačkom gradskom zraku (H_2S i PAU) ukazala su na potrebu organiziranog, kontinuiranog ispitivanja zbog pojave prekoračenja graničnih vrijednosti za kakvoću zraka (H_2S), odnosno pojavnosti koncentracije kancerogenih tvari (BaP) iznad koncentracijskih ograničenja.

Literatura

1. Studija stanja i unapređenja nadzora i zaštite okoline u općini Sisak, Metalurški fakultet u Sisku, Sveučilišta u Zagrebu, Sisak 1989.

2. Izvješće o praćenju onečišćenja atmosfere na području Republike Hrvatske, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 1983.

3. Jost, D., Staub-Reinhaltung der Luft, 44 (1984) 137.

4. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Nar. novine 101/96.

5. Stadtklima und Luftreinhaltung, Springer-Verlag, 1988, 217-224.

6. Izvješće o stanju i zaštiti okoliša u općini Sisak za 1992. Zavod za planiranje i razvoj općine Sisak, Sisak 1993.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Tomić, T., Periš, N.[1], Papak, B.[2]

Onečišćenje zraka u Šibeniku prije i poslije Domovinskog rata

Sažetak: *U ovom radu provedena je usporedba rezultata ispitivanja koncentracija kritičnih pokazatelja onečišćenja zraka i to plinovitih fluorida, fluorida i mangana u česticama, sumpor dioksida, dima, ukupne taložne tvari, te istaloženih fluorida i mangana za mjerno razdoblje 1989./90., kada je industrija Šibenika radila punim kapacitetom i za razdoblja 1994./95., 1995./96., kada većina pogona nije bila u funkciji. Svrha je bila utvrditi utjecaj predhodno navedenih izvora onečišćenja na kakvoću zraka grada Šibenika. Utvrđeno je s obzirom na navedene pokazatelje kakvoće, da je zrak na području grada Šibenika do domovinskog rata bio prekomjerno onečišćen (III kategorija), a da je danas neznatno onečišćen (I kategorija).*

Air Pollution in Šibenik Before and After the National Liberation War

Summary: *Before National Liberation War the air pollution in Šibenik area was mostly the result of the emissions from TLM (factory of light metals) and TEF (factory of electrodes and ferroalloys). High emissions of gases, particles and vapours were mainly the consequence of the obsolete technology, the insufficient purification equipment and its low degree of efficiency as well as its poor maintenance. Industry of Šibenik suffered significant damage due to the warfare. High voltage device of TLM was completely destroyed and all electrolytic furnaces became useless due to the aluminium congealment. Under decision of Croatian government TEF, the factory of electrodes and ferroalloys which also suffered significant damage ceased to work. In order to find out the influence of the above-mentioned pollutant the comparison of the results of the critical parameters consentrations including gaseous fluorides, manganese, sulphur dioxide, smoke, deposit gauge, particulate fluorides and particulate manganese in measuring periods of 1989/90 and 1994/95 was carried out. In regard to the above- mentioned quality parameters it was found out that the air in Šibenik area was excessively polluted before the war (3rd category) while today it is just slightly polluted (1st category). This fact proves that emissions from TLM and TEF had the highest influence on the air pollution in Šibenik area.*

1 Tatjana Tomić, Nenad Periš' Zavod za javno zdravstvo Županije splitsko-dalmatinske

2 Borka Papak, Sanitarna inspekcija Županije šibensko-kninske

Uvod

Onečišćenje zraka na području grada Šibenika potjecalo je prije domovinskog rata najvećim dijelom od emisija iz tvornice lakih metala (TLM) tvornice elektroda i ferolegura (TEF), luke za pretovar i uskladištenje sirovog fosfata, asfaltne baze i kamenoloma.

Visoke emisije plinova, čestica i para bile su uglavnom posljedice zastarijele tehnologije, nedovoljne opremljenosti uređajima za pročišćavanje, te njihove slabe djelotvornosti i održavanja.

Industrija grada Šibenka pretrpila je usljed ratnih zbivanja znatne štete. Visoko naponsko postrojenje TLM-a potpuno je razoreno, a sve elektrolitičke peći su radi skrućivanja aluminija postale neupotrebljive. Odlukom Vlade Republike Hrvatske prestao je s radom TEF-a, koji je također pretrpio znatna oštećenja. Luka za pretovar fosfata započela je ponovno s radom u lipnju 1996. godine.

U ovom radu provedena je usporedba rezultata ispitivanja koncentracija kritičnih pokazatelja onečišćenja zraka za mjerno razdoblje 1989./90., kada je industrija Šibenika radila punim kapacitetom i za razdoblja 1994./95., 1995./96., kada većina pogona nije bila u funkciji. Svrha je bila utvrditi utjecaj predhodno navedenih izvora onečišćenja na kakvoću zraka grada Šibenika.

Uzorak i metode

Da bi se utvrdio stupanj onečišćenosti zraka uspostavljena je na području grada Šibenika mreža mjernih postaja. Ispitivanja su se kontinuirano obavljala do 1990., a zatim nastavila u nešto smanjenom obimu u prosincu 1994.

Mjerne postaje	Onečišćujuća tvar
Središte grada	- SO_2, dim, plinoviti F^-, F^- i Mn u česticama
Vukovac	Ukupna taložna tvar (U.T.T.) u kojoj se određuje
Zapadna magistrala	- pH
Knezova Bribirskih	- netopljivo
Središte grada	- topljivo
Vidici	U netopivom dijelu određuje se
Iznad TLM-a	- Mn
Iznad terminala	U topivom dijelu određuje se
	- Mn, F^-, Ca, Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NO_3^-

24- satni uzorci SO_2 sakupljaju se u otopini 1% H_2O_2 i određuju se sulfatnom metodom. 24- satni uzorci dima prikupljaju se na filter papiru Whatman No. 1 i određuju se refrektometrijski.

24-satni uzorci plinovitih fluorida sakupljaju se u otopini 0,25 M NaOH, a fluoridi u česticama na filter papiru koji je impregniran sa otpinom sastava 1% NaOH i 2% glicerola. Koncentracija fluorida određuje se potenciometrijski (ISE).

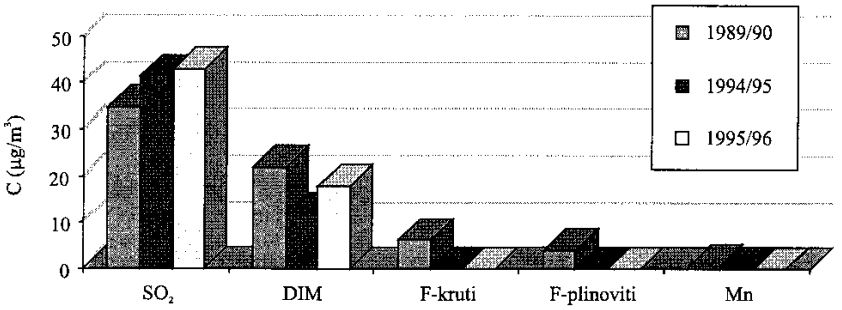
Mjesečni uzorci ukupne taložne tvari sakupljaju se u tzv. sedimentatore.

Istaloženi mangan i mangan u česticama određuje se bezplamenom tehnikom na AAS.

Nitrati i fosfati se određuju spektrofotometrijski.

Rezultati i rasprava

Na slici 1. prikazani su sumarni podaci koncentracija sumpordioksida, dima fluorida i mangana (μg/m³). Srednje godišnje koncentracije sumpor dioksida su se u mjernim razdobljma 1989./90., 1994./95., 1995./96. kretale u rasponu od 34,8 μg/m³ do 42,8 μg/m³, a C_{98} od 90,3 μg/m³ do 110μ g/m³.



Slika 1. Srednje godišnje koncentracije SO_2, dima, fluorida i mangana

Srednje godišnje koncentracije dima u istim mjernim razdobljima kretale su se u rasponu od 12μg/m³ do 22μg/m³, a C_{98} od 52μg/m³ do 105μg/m³. Uočava se da su koncentracije SO_2 i dima tijekom godina gotovo na istoj razina što ukazuje da su glavni izvori tih onečišćivaća kućna ložišta i promet.

Srednje godišnje koncentracije SO_2 i dima nisu tijekom promatranih razdoblja prelazile preporučenu graničnu vrijednost (PV), te zrak možemo kategorizirati kao zrak I kategorije.

Srednja godišnja koncentracija plinovitih fluorida na postaji u središtu grada je u mjernoj godini 89./90. iznosila 4,13μg/m³, a C_{98} 60,31μg/m³.

Istovremeno dobivena srednja koncentracija fluorida u česticama je iznosila 6,25 μg/m³, a C_{98} 76,4 μg/m³. Sve dobivene vrijednosti su iznad graničnih vrijednost (GV).

U mjernim razdobljima 1994./95. i 95./96. došlo je do pada koncentracija plinovitih fluorida za 30 puta, te su srednje koncentracije iznosile 0,121μg/m³, odnosno 0,103 μg/m³. Istovremeno došlo je do pada koncentracija fluorida u česticama za oko 65 puta (0097 μg/m³, odnosno 0,078 μg/m³). Sve ove vrijednosti su značajno niže od GV.

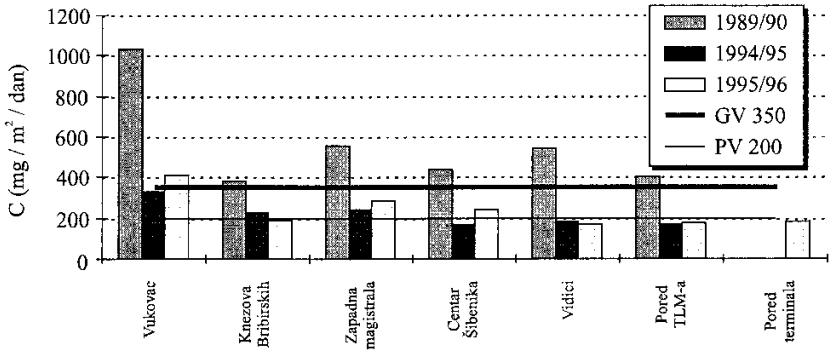
Glede koncentracija plinovitih fluorida i fluorida u česticama zrak je u gradu Šibeniku do 1990. bio kategoriziran u zrak III kategorije, a danas je I kategorije.

Srednje godišnja koncentracija mangana u česticama je u mjernoj godini 1989./90. iznosila 0,759μg/m³, a C_{98} 3,297 μg/m³. U mjernim razdobljima 1994./95. došlo je do pada koncentracija mangana za oko 7 puta, te su srednje godišnje koncentracije iznosile 0,112μg/m³, odnosno 0,033 μg/m³. U sva tri razdoblja ispitivanja koncentracije mangana su bile niže od GV, s time što moramo istaknuti da su tijekom posljednih godina te koncentracije značajno niže.

Srednje godišnje koncentracije U.T.T. su se tijekom mjerne godine 1989./90. kretale po mjernim postajama od 379 mg/m^2/dan (Knezova Bribirskih) do 1032 mg/m^2/dan (Vukovac). Istovremeno najviša izmjerena koncentracija je iznosila 3600 mg/m^2/dan. Na svim postajama srednje godišnje koncentracije U.T.T. su prelazile GV.

Tijekom mijerne godine 1994./95. dolazi na svim postajama do pada koncentracija. U zapadnom dijelu grada srednje godišnje koncentracije (od 228 mg/m^2/dan do 239 mg/m^2/dan) neznatno prelaze preporučenu vrijednost (PV), dok su u istočnom dijelu niže.

Tijekom 1995./96. dolazi do laganog porasta koncentracija U.T.T., usljed ponovnog oživljavanja privrednih aktivnosti. Najviši porast zabilježen je na postaji Vukovac--iznad kamenoloma (410 mg/m^2/dan) gdje je prosječna godišnja koncentracija iznad GV. (Slika 2.). Glede U.T.T. do 1990. zrak grada Šibenika bio je katagoriziran u III kategoriju. 1994./95. zrak u istočnim dijelovima grada bio je neznatno onečišćen (I kategorija), a u zapadnim dijelovima umjereno onečišćen (II kategorija). 1995./96. zrak je u zapadnom dijelu ponovno znatno onečišćen (III kategorija).



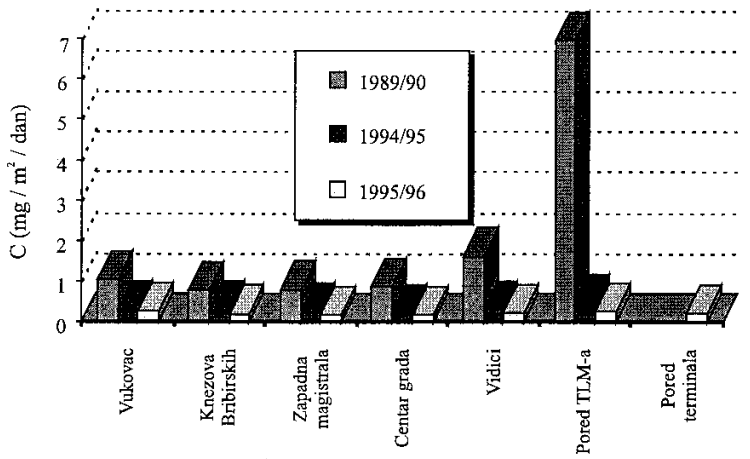
Slika 2. Srednje godišnje koncentracije ukupne taložne tvari

Srednje godišnje koncentracije fluorida u topljivom dijelu taložne tvari tijekom 1989/90 kretale su se od 6,96 mg/m^2/dan u istočnom dijelu grada preko središta gdje je srednja godišnja koncentracija iznosila 0,864 mg/m^2/dan, do zapadnog dijela gdje je iznosila 0,782mg/m^2/dan.

Srednje godišnje koncentracije fluorida u topljivom dijelu izmjerene tijekom 1994./95., kao i 1995/96 bile su u svim dijelovima grada ujednačene i kretale su se u rasponu od 0,219 mg/m^2/dan do 0,290 mg/m^2/dan (94./95.), odnosno od 0,181 mg/m^2/dan do 0,245 mg/m^2/dan (95./96.).

Uočljivo je da su se koncentracije fluorida u zraku istočnog dijela grada u odnosu na 1989./90. smanjile 30 puta. (Slika 3.)

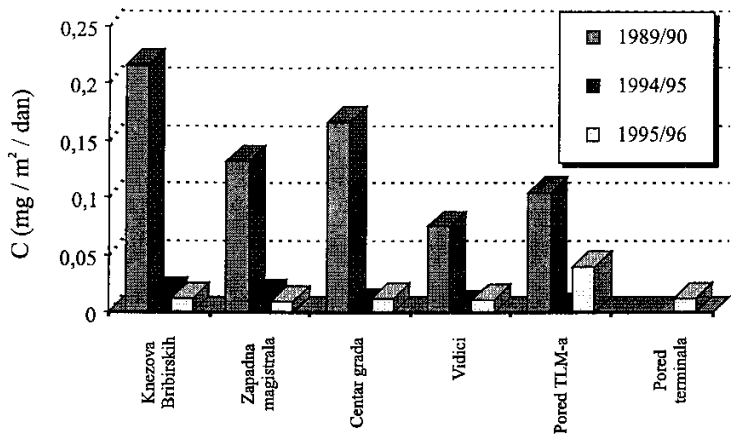
Srednje godišnje koncentracije mangana u topljivom dijelu taložne tvari u mjernoj godini 1989./90. kretale su se po postajama od 0,075 mg/m^2/dan do 0,216 mg/m^2/dan, a u netopljivom dijelu od 0,513 mg/m^2/dan do 2,569 mg/m^2/dan. Najviše koncentracije izmjerene su u zapadnom dijelu grada (Knezova Bribirskih).



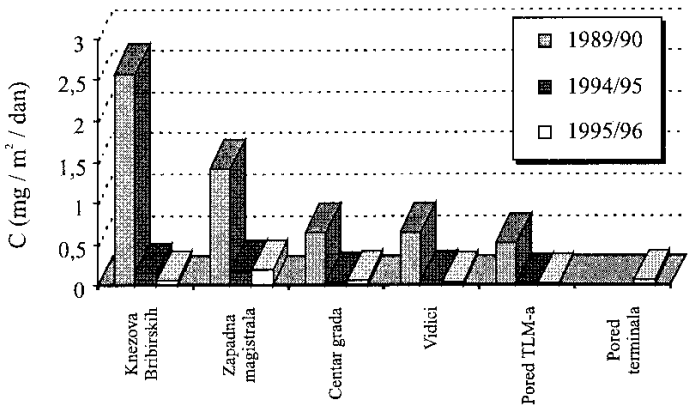
Slika 3. Srednje godišnje koncentracije fluorida u topivom dijelu taložne tvari

Tijekom 1994./95. srednje godišnje koncentracije mangana u topljivom dijelu U.T.T. su se kretale u rasponu od 0,003 mg/m^2/dan do 0,012 mg/m^2/dan, a u netopljivom dijelu od 0,027 mg/m^2/dan do 0,187 mg/m^2/dan. Daljni trend pada zabilježen je i tijekom 1995./96. Uočava se da su se koncentracije mangana u zapadnom dijelu grada smanjile u odnosu na 1989./90. za oko 35 puta. Isto tako vidljivo je da dok su prijašnjih godina postojale izrazite razlike u koncentracijama mangana i fluorida u zapadnim i istočnim dijelovima grada, sada su one izjednačene. (Slike 4. i 5.)

U mjernoj godini 1995./96. započeli smo sa ispitivanjem fosfata i nitrata u U.T.T. sa svrhom da se utvrdi utjecaj ponovnog aktiviranja luke za pretovar fosfata u lipnju 1996..



Slika 4. Srednje godišnje koncentracije mangana u topivom dijelu taložne tvari

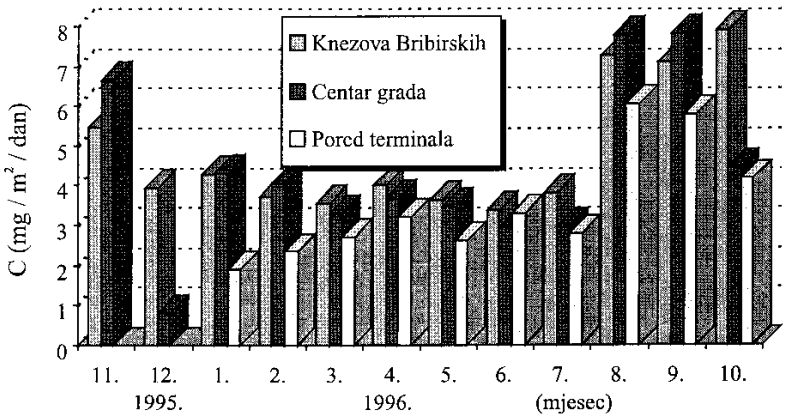


Slika 5. Srednja godišnja koncentracija mangana u netopivom dijelu taložne tvari

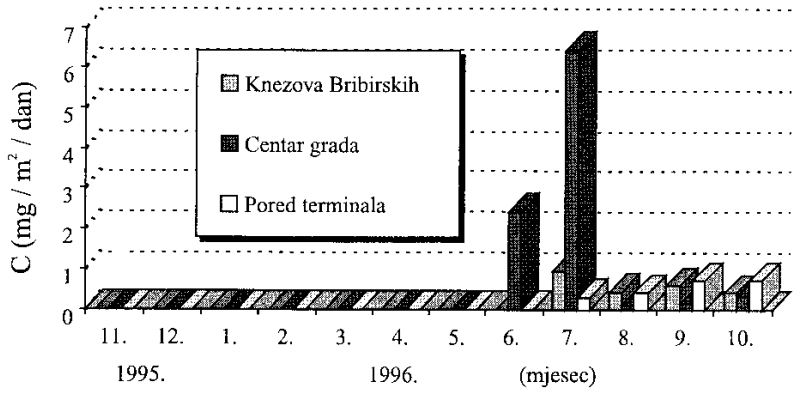
U mjernom razdoblju od studenoga 95. do kolovoza 96. mjesečne koncentracije nitrata su bile ujednačene, te je prosječna iznosila 2,569 mg/m^2/dan. Lagani porast mjesečnih koncentracija zabilježen je od kolovoza 1996., kada je Luka za pretovar ponovno započela s radom. Srednje godišnje koncentracije nitrata su se po postajama u gradu Šibeniku kretale u rasponu od 3,49 mg/m^2/dan do 5,65 mg/m^2/dan (Slika 6.).

Koncentracije nitrata u U.T.T. grada Šibenika značajno se ne razlikuju od onih izmjerenih u drugim primorskim gradovima (Rovinj 14 mg/m^2/dan, Rijeka 4-6 mg/m^2/dan, Pula 10-13 mg/m^2/dan).

Sadržaj fosfata u U.T.T. u razdoblju od studenog 1995. do lipnja 1996. je na svim mjernim postajama bio ispod granice detekcije (< 0,01 mg/m^2/dan). U lipnju i srpnju 1996. kada je Luke za pretovar ponovno započela sa radom dolazi do naglog porasta mjesečnih koncentracija na postaji iznad luke. Od kolovoza 1996. koncentracije fosfata su se ustalile i kretale su se od 0,103 mg/m^2/dan do 0,725 mg/m^2/dan. (Slika 7.)



Slika 6. Mjesečne koncentracije NO_3^-



Slika 7. Mjesečne koncentracije PO_4^{3-}

Srednje koncentracije za razdoblje od lipnja do studenog 96. po postajama su se kretale od 0,159 mg/m^2/dan do 1,891 mg/m^2/dan. Koncentracije fosfata u U.T.T. u zraku grada Šibenika značajno su niže od onih izmjerenih u gradu Kutini gdje za mjernu godinu 95./96. iznose od 2,4 mg/m^2/dan do 10 mg/m^2/dan.

Zaključak

Usporedbom rezultata ispitivanja kritičkih pokazatelja za razdoblja 1989/90, 1994/95 i 1995/96 utvrđeno je da je do domovinskog rata zrak na području grada Šibenika bio prekomjerno onečišćen (III kategorija), a da je danas neznatno onečišćen (I kategorija) To ukazuje da su emisije iz tvornica lakih metala (TLM) i ferolegura (TEF) imale najveći utjecaj na onečišćenje zraka grada Šibenika.

Literatura

1. Izvješća o ispitivanju kakvoće zraka na području grada Šibenika. Županijsko poglavarstvo Županije šibensko-kninske, Zavod za javno zdravstvo Županije splitsko-dalmatinske 1989-1996.
2. Papak B.: Onečišćenje zraka u Šibeniku prije i poslije ratnih razaranja, Diplomski rad, Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka 1996.
3. Izvješća o praćenju onečišćenja atmosfere na području Republike Hrvatske Ministarstvo zdravstva Republike Hrvatske, IMI, Zagreb 1989-1996.
4. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, N. N. 101/1996.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Butković, V.[1], Cvitaš[1], T., Kezele[1], N., Klasinc[1], L., Vidič[2], S., Đuričić[2], V.

Mjerenja ozona na području Jadrana

Sažetak: *Usprkos rastućem interesu za mjerenja ozona na obalnom području Hrvatske, postoje samo sporadični podaci za to područje. Modelni računi pretkazuju negativni gradijent koncentracije ozona u tom području od sjevera prema jugu, a preliminarna mjerenja iz 1990. i 1991. to potvrđuju. Specifična flora tog područja u usporedbi s onom u kopnenom dijelu Evrope, mogla bi biti uzrokom drugačijih koncentracija hlapljivih ugljikovodika u zraku.*

Uz intenzivnu insolaciju tijekom ljetnih mjeseci ovi ugljikovodici dovode do stvaranja ozona i doprinose pojačanom stvaranju ozona čak i na lokacijama udaljenim od izvora onečišćenja zraka. Ozon i meteorološki parametri mjereni su tijekom ljetnih mjeseci 1996. godine na meteorološkim postajama Mali Lošinj (44,5° N, 14,5° E) i Zadar, Borik (44,1° N, 15,2° E). Prosječni omjer maksimalne i minimalne vrijednosti tijekom dana iznosi 1,8 za Mali Lošinj i 1,7 za postaju Borik, Zadar, što je karakteristično za udaljene, čiste lokacije. To se također očituje i u dnevnom hodu i u obliku funkcije razdiobe. Na postaji Zadar može se primjetiti relativno slab utjecaj grada na mjerene vrijednosti. Analiza smjera i brzine vjetra zajedno s podacima o ozonu na postaji Mali Lošinj otkriva područja različitih razina fotokemijske onečišćenosti.

Ozone Measurements on Adriatic Sea

Summary: *Ozone (O_3) is a natural trace constituent of the atmosphere which acts as a pollutant in the troposphere. It is formed via series of reactions in which primary pollutants such as nitrogen oxides and hydrocarbons as well as sunlight are included. Ozone is a strong oxidant and greenhouse gas. For these reasons measurements of ozone, its precursors and other relevant parameters are performed in Croatia.*

In spite of growing interest for measurements in the Adriatic coast region of Croatia, there are only sporadic ozone data for the region. Model calculations predict negative north to south gradient of ozone concentrations in this region and preliminary measurements in 1990 and 1991 confirm this prediction. Specific flora might be the source of different abundance of volatile hydrocarbons in the air in this region as compared to continental Europe.

Due to strong insolation during summer months these hydrocarbons lead to ozone formation contributing to the ozone budget even in remote location. Ozone and meteorological parameters were measured during the summer months of 1996 at meteorological stations Mali Lošinj (44.5° N, 14.5° E) and Zadar, Borik (44.1° N, 15.2° E). Average diurnal variation and distribution of ozone concentrations at Mali Lošinj are typical for remote clean locations. Contrary, one can observe relatively weak influence of the town at Zadar station. Analysing wind speed and direction it was

1 V. Butković, T. Cvitaš, N. Kezele, L. Klasinc, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska

2 S. Vidič, V. Đuričić, Državni Hidrometeorološki Zavod, Zagreb, Hrvatska

possible to determine different sectors with respect to different levels of photochemical air pollution.

Uvod

Ozon (O_3), prirodni manjinski sastojak atmosfere, jaki oksidans i staklenički plin, u troposferi se smatra onečišćenjem a nastaje nizom reakcija koje uključuju primarna onečišćenja kao što su dušikovi oksidi i ugljikovodici te sunčevo svjetlo. Zbog toga se i u Hrvatskoj provode mjerenja ozona i ostalih spojeva i parametara značajnih za stvaranje, transport i razgradnju fotooksidansa[1,2].

Iako se samo oko 10% ukupne količine atmosferskog ozona nalazi u troposferi, ta mala količina ozona je od bitnog značaja. Ozon sudjeluje u nizu fotokemijskih reakcija u troposferi. Na ove reakcije snažno utječu koncentracije nekih manjinskih plinova u atmosferi kao što su dušikovi oksidi i hlapljivi organski ugljikovodici čija je antropogena emisija posljedica izgaranja fosilnih goriva.

Zbog toga antropogene aktivnosti zajedno sa Sunčevim zračenjem dovode do fotokemijskog onečišćenja zraka u urbanim područjima[3,4]. Kako na razinu fotokemijske onečišćenosti bitno utječe intenzitet Sunčeva zračenja, a ugljikovodici mogu potjecati i iz prirodnih izvora, razine ozona mogu biti povišene i na udaljenim lokacijama obalnog područja Hrvatske.

Usprkos rastućem interesu za mjerenja na obalnom području Hrvatske, postoje samo sporadični ozonski podaci za to područje. Modelni računi pretkazuju u tom području od sjevera prema jugu negativni gradijent koncentracije ozona[5] a preliminarna mjerenja iz 1990. i 1991. potvrđuju to predviđanje[1]. Specifična flora tog područja u usporedbi s onom u kopnenom dijelu Evrope, mogla bi biti uzrokom drugačijih koncentracija hlapljivih ugljikovodika u zraku.

Uz intenzivnu insolaciju tijekom ljetnih mjeseci ovi ugljikovodici vode do stvaranja ozona i doprinose nastanku ozona čak i na lokacijama udaljenim od izvora onečišćenja.

Nastanak ozona u troposferi

Hidroksilni radikal ($OH^\cdot$), igra vrlo značajnu ulogu u kemiji troposfere. Usprkos činjenici da je njegov prosječni volumni udio u troposferi samo oko 3×10^{-14}, on započinje serije reakcija koje na kraju vode stvaranju ozona uz prisutnost Sunčeva zračenja. Hidroksilni radikal, koji nastaje djelovanjem kratkovalnog Sunčevog UV zračenja na ozon i vodenu paru, odgovoran je za prvi korak u uklanjanju većine plinova prirodnog ili antropogenog porijekla iz atmosfere. Zbog toga se ponekad naziva i atmosferski deterđent.

Na primjer, takve dvije serije reakcija koje započinje $OH^\cdot$ radikal su:

$CO + OH^\cdot + O_2 \rightarrow CO_2 + HO_2^\cdot$	$RH + OH^\cdot \rightarrow R^\cdot + H_2O$
$HO_2^\cdot + NO \rightarrow OH^\cdot + NO_2$	$R^\cdot + O_2 + M \rightarrow RO_2^\cdot + M$
$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ ($\lambda < 400$ nm)	$RO_2^\cdot + NO \rightarrow RO^\cdot + NO_2$
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$RO^\cdot + O_2 \rightarrow Carb + HO_2^\cdot$
	$HO_2^\cdot + NO \rightarrow OH^\cdot + NO_2$
	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ (2×) ($\lambda < 400$ nm)
	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (2×)
$\Sigma: CO + 2O_2 \rightarrow CO_2 + O_3$	$\Sigma: RH + 4O_2 \rightarrow Carb + H_2O + 2O_3$

Serija koja uključuje hlapljive organske ugljikovodike RH je vrlo značajna jer daje dvije molekule ozona i jednu molekulu karbonilnog spoja (Carb) koji dalje reagira dajući još jednu molekulu ozona.

Zadnja dva koraka u takvim serijama reakcija (fotoliza NO_2 i nastanak ozona) predstavljaju jedini poznati značajan izvor ozona u troposferi.

Nastanak ozona je trimolekularni proces u kojem je M neko treće tijelo, obično N_2 ili O_2, koje odnosi višak energije.

Sadržaj ozona u troposferi općenito je određen trima procesima: 1) prijenos ozonom bogatog zraka iz stratosfere, 2) fotokemijskim nastajanjem i razaranjem ozona u troposferi i 3) uklanjanjem ozona iz troposfere suhim ili vlažnim procesima na raznim površinama.

Mjerne postaje i metode mjerenja

Ozon i meteorološki parametri mjereni su na meteorološkim postajama Mali Lošinj (44,5° N, 14,5° E) od 22. svibnja do 30. rujna 1996. (132 dana) i Zadar, Borik (44,1° N, 15,2° E) od 23. svibnja do 15. listopada 1996. (147 dana).

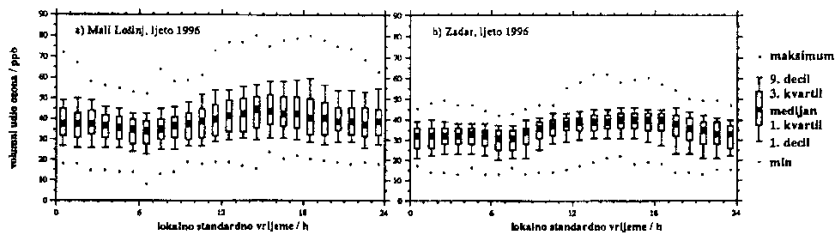
Mjerenja ozona izvršena su instrumentima Dasibi 1008 AH koji rade na principu absorpcije u ultraljubičastom dijelu spektra. Instrumenti su redovito provjeravani i kalibrirani. Meteorološki podaci o smjeru i brzini vjetra dobiveni su standardnim tehnikama.

Rezultati

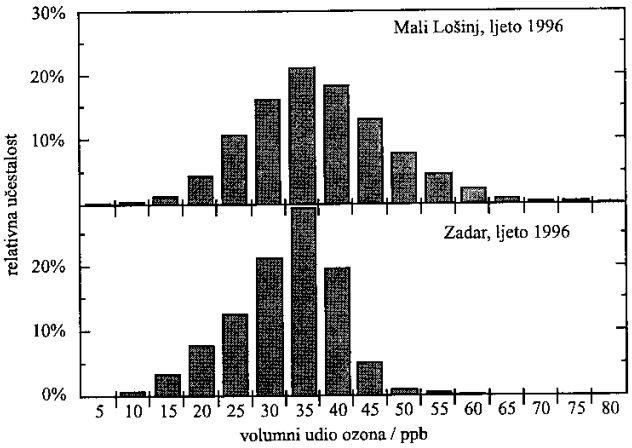
Prosječne dnevne varijacije koncentracija ozona za obje mjerne postaje prikazane su na slici 1 a) i b). Uz medijan označeni su i kvantili ostalih rangova kao i minimalne i maksimalne vrijednosti razdioba koncentracija za pojedini sat tijekom dana.

Na taj način može se dobiti dublji uvid u razdiobu mjerenih vrijednosti po pojedinom satu. Srednja mjerena vrijednost na postaji Mali Lošinj iznosi 39 ppb i statistički je značajno veća od srednje mjerene vrijednosti na postaji Zadar koja iznosi 34 ppb. Razdioba koncentracija ozona za postaju Mali Lošinj je šira (standardna devijacija $\sigma = 10$) od one u Zadru ($\sigma = 7{,}5$). Ovo je još izraženije u poslijepodnevnim satima kad su i fotokemijske reakcije vrlo brze.

Razdioba svih koncentracija dobivenih tijekom cijelog perioda mjerenja prikazana je u obliku histograma na slici 2.



Slika 1. Prosječni dnevni hod koncentracija ozona u ispitivanom razdoblju, na postajama a) Mali Lošinj i b) Zadar

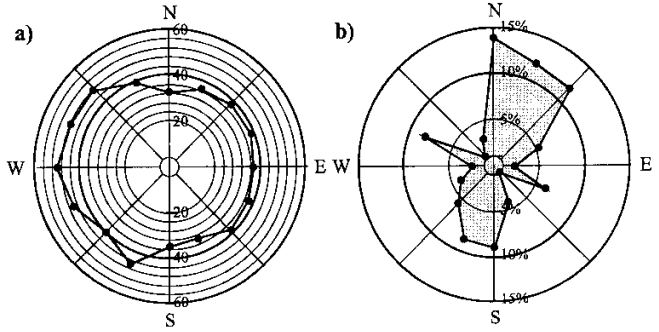


Slika 2. Razdioba koncentracija ozona na postajama a) Mali Lošinj i b) Zadar

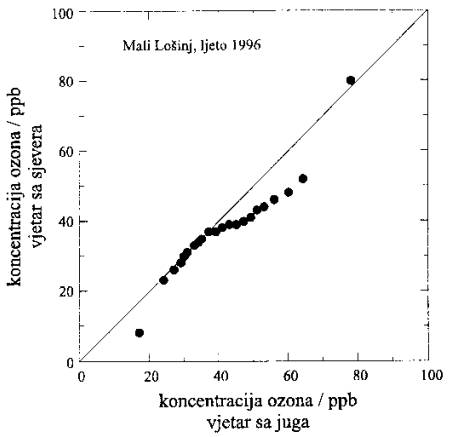
Koncentracije ozona u Zadru raspodijeljene su asimetrično, s većom učestalošću pojavljivanja nižih koncentracija. Ovakvo ponašanje objašnjava se blizinom urbane sredine, jer plinovita onečišćenja u razdobljima odsustva Sunčeve svijetlosti ubrzavaju razaranje ozona.

Koncentracijska ruža, odnosno polarni prikaz ovisnosti koncentracije ozona o smjeru vjetra na postaji Mali Lošinj, (slika 3 a), otkriva prisutnost povišenih koncentracija ozona iz zapadnog smjera. Prosječna koncentracija ozona u zraku koji pristiže sa zapada iznosi i do 50 ppb što je za 10 ppb više od prosječne koncentracije iz svih smjerova. Za objašnjenje ove pojave trebat će mjerenja kroz dulje vrijeme.

Ruža vjetrova na mjernoj postaji Mali Lošinj za razdoblje 22. svibanj do 30. rujan (slika 3 b), ukazuje na dominantan utjecaj sjevernih i južnih vjetrova. Detaljnija analiza i usporedba samo onih podataka ozona dobivenih pri vjetru sa sjevera sa samo onim podacima dobivenim pri južnim vjetrovima prikazana je na slici 4.



Slika 3. a) polarni prikaz ovisnosti izmjerene koncentracije u ppb o smjeru vjetra i b) ruža vjetrova za obrađivani period na postaji Mali Lošinj.



Slika 4. Kvantili razdioba koncentracija ozona kad vjetar puše sa sjevera prema kvantilima razdiobe kad vjetar puše s juga.

Na ovoj slici lako se uočava da su niže koncentracije ozona učestalije sa sjevera, dok su više koncentracije češće s juga. Koncentracije sa sredine razdioba (kojih i ima najviše) podjednako su učestale s oba smjera (leže na crti).

Nažalost podaci o vjetru za postaju Zadar još nam nisu dostupni pa analogna analiza za tu postaju nije načinjena.

Zaključak

Na obje mjerne postaje može se primjetiti da su koncentracije ozona unutar okvira većine nacionalnih standarda kvalitete zraka. Prosječni omjer maksimalne i minimalne vrijednosti tijekom dana iznosi 1,8 za Mali Lošinj i 1,7 za postaju Borik, Zadar, što je karakteristično za udaljene, čiste lokacije. To se također očituje i u dnevnom hodu i u obliku funkcije razdiobe.

Postaja Mali Lošinj pogodna je za praćenje pozadinskih koncentracija u Mediteranskom dijelu Evrope, a također može poslužiti za istraživanja daljinskog transporta onečišćujućih tvari nekom od dostupnih tehnika.

Literatura

1. T. Cvitaš, L. Klasinc, Measurements of tropospheric ozone in the eastern Mediterranean region, *Boll. Geofisico* **16**, 1993, 521 - 527.

2. T. Cvitaš, N. Kezele, L. Klasinc, I. Lisac, Tropospheric ozone measurements in Croatia, *Pure Appl. Chem.* **67**, 1995, 1450 - 1453.

3. P.A. Leighton, *Photochemistry of air pollution*, Academic Press, New York, 1961.

4. K. L. Demerjian, J.A. Kerr, J.G. Calvert, The mechanism of photochemical smog, *Advan. Environ. Sci. Technol.* **4**, 1974, 1.

5. D. Simpson, Long period modelling of photochemical oxidants in Europe, *EMEP/MSC-W Report 2/91*, Norwegian Meteorological Institute, 1991, Oslo.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Krauthacker[1], B. i Milanović[2], Z.

Poliklorirani dibenzo-p-dioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF) u uzorcima zraka sakupljenog u Zagrebu

Sažetak: *Poliklorirani dibenzo-p-dioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF) stabilni su organoklorirani spojevi od kojih su neki izuzetno toksični. Njihovo prisustvo u zraku pripisuje se brojnim izvorima kao rezultat različitih procesa od kojih je spaljivanje jedan od najznačajnijih procesa nastanka tih spojeva. Stoga je praćenje razina PCDD i PCDF u zraku nužno prije početka rada uređaja u kojima je proces spaljivanja primarni, napose kada uključuje materijale različitog porijekla i sastava u velikim količinama. Razine PCDD i PCDF u zraku ovisne su i o vremenskim uvjetima (vjetru, temperaturi, tlaku, godišnjem dobu), ali i o utjecaju drugih zagađivača (promet, tvornice, grijanja tijekom zime ugljenom i drvom).*

Za određivanje razina PCDD i PCDF u zraku kao nultog stanja prije početka rada pokretnog uređaja za termičku obradu otpada ("PUTO") u Zagrebu sakupljeni su uzorci zraka na sljedećim lokacijama:

- *Jakuševec kao lokacija na kojoj je smješten "PUTO", a na kojoj je sada gradsko smetište*
- *Selo Jakuševec kao lokacija južno od uređaja "PUTO"*
- *Đorđićeva ulica kao lokacija intenzivnog prometa i centra grada*
- *Ksaverska cesta kao lokacija na kojoj se očekuje najniže razine grada Zagreba*

Analizirano je sedam PCDD kongenera i dvanaest PCDF kongenera. Analiza je pokazala da se koncentracije ukupnih PCDD kreću u rasponu 0,309 - 1,627 pg/Nm^3, a PCDF u rasponu 0,570 - 3,250 pg/Nm^3, dok je zbroj PCDD i PCDF u rasponu 0,911 - 4,309 pg/Nm^3.

Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDD) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDF) in Ambient Air Samples Collected in Zagreb

Summary: *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF) are two groups of stable organochlorine compounds; PCDD and PCDF consist of 75 and 135 possible isomers/congeners resp. The most toxic compound of those two groups is 2,3,7,8-TCDD.*

1 Blanka Krauthacker, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

2 Zlatko Milanović, "ZGO" gospodarenje otpadom i zaštita okoliša, Zagreb

The PCDD and PCDF which are present in industrial chemicals and in waste from pulp and paper, formed during combustion processes constitute the major input of these compounds into the environment. Considerable levels of PCDD and PCDF were found as combustion products from waste incinerators, home heating and car exhausts in many countries. The construction of a mobile instalation for thermal destruction of waste, primarily industrial waste ("PUTO"), located at Jakuševec, a village south of Zagreb,initiated an investigation of PCDD and PCDF levels in ambient air collected prior to the begining of "PUTO" operation. At present, the "PUTO" location is used as the municipal waste disposal. A total of eight ambient air samples was collected. Samples were collected at four locations differing by the expected levels and possible PCDD/PCDF sources: Jakuševec is the location of "PUTO", Jakuševec village is located south of "PUTO", Đorđićeva street is a location of intensive traffic in the city centre and Ksaverska street is a location in the north of the city at the foothill of Medvednica with the lowest levels of air contamination. Sampling was done in May and June 1997. The HRGC-HRMS analysis was done by MWC-Michael Wilken UmweltConsulting, Berlin i MPU GmbH, Dep. Analytical Laboratory, Berlin.

The results showed that the sum of seven PCDD levels was between 0,309 and 1,627 pg/Nm^3. The sum of twelve PCDF congeners ranged from 0,570 to 3,250 pg/Nm^3, and the sum of PCDD and PCDF ranged from 0,911 to 4,309 pg/Nm^3. The highest levels were found at location of "PUTO" and in the Jakuševec village. The calculated TEQ values (using international toxic equivalency factors, i-TEFs) were between 9 and 47 fg/Nm^3. The lowest TEQ values were found in the Ksaverska street. There was no consistant difference between levels in samples collected in May and June.

Uvod

Poliklorirani dibenzo-p-dioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF) stabilni su organoklorirani spojevi od kojih su neki izuzetno visoke toksičnosti. Njihovo prisustvo u zraku pripisuje se brojnim izvorima kao rezultat različitih procesa od kojih je spaljivanje jedan od najznačajnijih procesa nastanka tih spojeva. Stoga je praćenje razina PCDD i PCDF u zraku nužno prije početka rada uređaja u kojima je proces spaljivanja primarni, napose kada uključuje materijale različitog porijekla i sastava u velikim količinama. Razine PCDD i PCDF u zraku ovisne su i o vremenskim uvjetima (vjetru, temperaturi, tlaku, godišnjem dobu) ali i o utjecaju drugih zagađivača (promet, tvornice, grijanja tijekom zime ugljenom i drvom). Da bi se na jednoj lokaciji vjerodostojno odredile razine tih spojeva potrebno je praćenje tijekom najmanje jedne kalendarske godine čime bi se obuhvatilo što više parametara. Nadalje potrebna je usporedba s drugim lokacijama koje nisu direktno na izvoru zagađivala. Do sada nema objavljenih podataka o razinama PCDD i PCDF u uzorcima zraka sakupljenim na području Hrvatske. Stoga je potrebno započeti istraživanja napose u područjima gdje se očekuje pristnost tih spojeva kao posljedica ili postojećih zagađivača ili onih koji će započeti rad u bliskoj budućnosti. Kako je u Zagrebu započeta gradnja pokretnog uređaja za termičku obradu otpada ("PUTO") ispitane su razine ovih spojeva prije početka rada uređaja "PUTO".

Uzorci i analiza

Za određivanje razina PCDD i PCDF u zraku kao nultog stanja prije početka rada "PUTO" uređaja sakupljeni su uzorci zraka na sljedećim lokacijama:

- Jakuševec kao lokacija na kojoj je smješten uređaj "PUTO", a na kojoj je sada gradsko smetište

- Selo Jakuševec kao lokacija u blizini uređaja "PUTO"
- Đorđićeva ulica kao lokacija intenzivnog prometa u centru grada
- Ksaverska cesta kao lokacija u podnožju Medvednice na kojoj se očekuju najniže razine

Uzorci su sakupljeni kako slijedi iz Tablice I.

Tablica 1. Opći podaci o sakupljenim uzorcima

UZORAK	PERIOD SAKUPLJANJA	PROSJEČNA TEMP.	PROSJEČNI TLAK ZRAKA	VOLUMEN UZORKA
PUTO-1	16.05.-19.05. 1997.	22,2 °C	1014,3 hPa	1070,0 m^3
PUTO-2	11.06.-14.06. 1997.	23,2 °C	997,6 hPa	1024,8 m^3
JAKUŠEVEC-1	16.05.-19.05. 1997.	22,2 °C	1014,3 hPa	1089,9 m^3
JAKUŠEVEC-2	11.06.-14.06. 1997.	23,2 °C	997,6 hPa	1018,5 m^3
ĐORĐIĆEVA-1	23.05.-26.05. 1997.	15,4 °C	1001,2 hPa	1039,1 m^3
ĐORĐIĆEVA-2	06.06.-09.06. 1997.	20,1 °C	997,3 hPa	1064,4 m^3
KSAVERSKA-1	23.05.-26.05. 1997.	15,4 °C	1001,2 hPa	1085,4 m^3
KSAVERSKA-2	06.06.-09.06. 1997.	20,1 °C	997,3 hPa	1096,5 m^3

Uzorci su sakupljani na poliuretanske spužve i kvarcne filtere. Za provjeru uzorkovanja i analitičkog postupka dodavan je na filtere unutarnji standard prije početka uzorkovanja.

Kvalitativna i kvantitativna analiza provedena je vezanim sustavom plinska kromatografija-spektrometrija masa visokog razlučivanja. Analize uzoraka su proveli MWC-Michael Wilken UmweltConsulting, Berlin i MPU GmbH, Dep. Analytical Laboratory, Berlin.

Rezultati

Analizirano je sedam kongenera grupe polikloriranih dibenzo-p-dioksina (PCDD) i 12 kongenera polikloriranih dibenzo furana (PCDF) u koje su uključeni najtoksičniji kongeneri kao 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD). Rezultati analize su prikazani u Tablici II. U tablici su navedeni zbir PCDD odnosno zbir PCDF kongenera, kao i zajednički zbir PCDD+PCDF. Na kraju tablice navedene su vrijednosti 2,3,7,8-TCDD toksičnih ekvivalenata (TEQ) dobivene množenjem koncentracija pojedinih kongenera s faktorima ekvivalentne toksičnosti (i-TEFs). Za račun su primijenjeni međunarodno dogovoreni faktori (1).

Iz tablice je vidljivo da su najviše koncentracije spojeva izmjerene na lokacijama "PUTO" i Jakuševec. Na lokaciji "PUTO" i Jakuševec (južno od uređaja "PUTO")izmjerena je niža koncentracija i PCDD i PCDF u lipnju nego u svibnju. To međutim nije slučaj na lokaciji Đorđićeva ulivca i Ksaverska cesta gdje su u lipnju izmjerene više koncentracije. Toksičnost spojeva izražena u toksičnim ekvivalentima

prema TCDD (TEQ), koja bi mogla ukazati utjecaj na ljude bila je međutim u oba mjeseca najmanja na Ksaverskoj cesti čemu je razlog taj da su OCDD i OCDF bili doduše visokih koncentracija, ali oni imaju najmanji doprinost toksičnosti tih grupa spojeva. Najveći TEQ izračunat je na lokaciji Jakuševec i Đorđićeva ulica u svibnju.

Tablica 2. Koncentracije PCDDs i PCDFs (pg/Nm^3) u uzorcima zraka sakupljenim na području Zagreba. TEQ predstavlja 2,3,7,8-TCDD toksične ekvivalente.

LOKACIJA	ZBIR PCDD	ZBIR PCDF	ZBIR PCDD + PCDF	TEQ
PUTO-1	1,627	2,540	4,167	0,039
PUTO-2	1,116	0,809	1,925	0,012
JAKUŠEVEC-1	1,500	2,581	4,061	0,047
JAKUŠEVEC-2	0,962	1,086	2,060	0,016
ĐORĐIĆEVA-1	0,309	0,802	0,911	0,009
ĐORĐIĆEVA-2	1,059	3,250	4,309	0,041
KSAVERSKA-1	0,502	0,570	1,072	0,010
KSAVERSKA-2	1,192	0,762	1,854	0,011

Iz izloženih rezultata proizlazi da je s toksikološkog gledišta izloženost ljudi koji žive u blizini smetišta Jakuševec, procijenjena na osnovu samo dvokratnog uzorkovanja, približno ista kao onih koji žive u središtu grada, ali viša nego onih koji žive u podnožju Medvednice i udaljeni su od intenzivnog gradskog prometa. Ako se pak usporede pojedinačni spojevi ili grupe spojeva ovisno o broju klorovih atoma u molekuli uočavaju se razlike koje bi mogle govoriti o razlici u izvorima tih spojeva. Poznato je da sagorijevanjem automobilskog benzina s olovom pretežito nastaju tetra- i penta-CDD i -CDF. U čađi koja nastaje sagorijevanjem drva, ugljena i ulja za loženje u kućnim ložištima najviše ima tetra-, penta- i heksa-CDF (2).

Dobiveni rezultati ukazuju na potrebu da se istraživanja nastave tijekom cijele kalendarske godine, a napose u zimskom periodu kao i na ostalim lokacijama gdje su smješteni industrijski pogoni za koje se smatra da su također potencijalni izvori navedenih spojeva, kako bi se dobila pouzdanija procjena stupnja onečišćenosti zraka tim spojevima u gradu Zagrebu.

Literatura

1. Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk, Second round of WHO-coordinated exposure study, Environmental Health in Europe No.3, WHO European Centre for Environment and Health, Bilthoven-Copenhagen-Nancy-Rome 1996

2. Safe S. i Hutzinger O.: PCDDs and PCDFs: Sources and Environmental Impact; u knjizi: Safe S., Hutzinger O. i Hill T.A. (urednici): Environmental Toxin Series 3; Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and -furans (PCDDs/PCDFs), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1990, str. 1-20

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Cesar, D., Senčar, J., Sokolović, E., Stampf, Đ., Marović, G.[1]

Radioaktivne tvari u zraku Hrvatske od 1961. do 1996. godine

Sažetak: *Prisutnost radioaktivnih tvari u zraku na pojedinim mjestima Hrvatske prati se od 1961. do 1996. godine. Prikazani su razvoj i sadašnje stanje onečišćenja zraka radioaktivnim tvarima na promatranom području. Izmjerene vrijednosti uspoređene su sa zakonom propisanim dozvoljenim vrijednostima radiaoktivnih tvari, na temelju čega je utvrđena razina onečišćenja zraka radioaktivnim tvarima. Osim toga, objašnjeni su uzroci značajnijih promjena, povećanja količine radioaktivnih tvari u zraku tijekom promatranog vremenskog razdoblja.*

Radioactive Matter in the Air in Croatia From 1961 to 1996

Summary: *Total beta activity in the air in Croatia has been measured ever since 1961. Gamma-spectrometric air analysis has been carried out continuously since 1983, while the radiochemical separation of strontium-90 has been used since 1987.*

This study presents data on radioactive matter gathered from the air in Zagreb. Other Croatian towns displayed similar radioactivity, yet not the same. This study relates to ^{137}Cs, ^{90}Sr and ^{7}Be of all radionuclides (about 50 of them) measured by gamma-spectrometry or after radiochemical separation. The three radionuclides are interesting in many aspects when it comes to comprehensive protection from adverse effects of ionizing radiation.

Figures 1, 2, 3, and 4 present the values of the total beta activity (b) and specific activities of the individual radionuclides a_C, a_S and a_B. Table 1 and Figure 5 present the values b, a_C, a_S and a_B expressed through percentage of limit values determined by law.

The presented data indicate that the radioactive matter in the Zagreb air, as well as in entire Croatia from 1961 to 1996, has been manifesting a constant exponential decrease in quantity. Main sources of radioactive matter in the air are nuclear explosions in the atmosphere. The Chernobyl disaster exerted a considerable effect on the quantity of radioactive matter in the air in 1986. The effect steeply dropped to a negligible level the following year. The only exception was beryllium-7 with almost unchanged specific activity throughout the measurement period.

Despite the constant presence of radioactive matter in the Zagreb air, the values have never exceeded the legal limit for the last thirty-six years.

1 Dobroslav Cesar, Jasminka Senčar, Enis Sokolović, Đuka Stampf, Gordana Marović, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Odjel za zaštitu od zračenja, Ksaverska cesta 2, HR-10001 Zagreb, P.P. 291

Radioaktivne se tvari najlakše zrakom nekontrolirano rasprostiru na velike i male udaljenosti od mjesta nastajanja ili ispuštanja. Do ljudi mogu doći neposredno ili posredno. Posredno dolaze oborinama, pa potom preko tla u prehranbeni lanac. Zbog toga moramo određivati vrste i količinu radioaktivnih tvari u zraku.

Radioaktivne tvari otpuštaju ionizirajuće zračenje. Ono ionizira tvar na mjestu prolaza kroz nju. Ionizacija u tkivima uzrokuje poznate učinke ovisno o količini i vrsti ionizirajućeg zračenja[1]. U ionizirajuća zračenja ubrajamo alfa, beta, gama i X zračenje.

Određivanje i praćenje radioaktivnih tvari u zraku započelo je u Hrvatskoj 1961. godine i provodi se neprekidno do danas. Ovisno o potrebama i mogućnostima društva proteklih je godina na nekoliko mjesta praćena radioaktivnost u zraku i to: u Zagrebu od 1961. godine, u Zadru od 1964. godine, u Pušći od 1994. godine, na Medvednici (Sljeme) od 1962. do 1964. godine, u Virovitici od 1969. do 1990. godine, u Bistri od 1981. do 1993. godine, u Strušču od 1985. do 1987. godine, u Gospiću od 1986. do 1990. godine i u Plominu od 1987. do 1990. godine.

Od 1961. godine količina radioaktivnih tvari u zraku određuje se mjerenjem ukupne beta aktivnosti zraka. Na visini jedan metar iznad tla prosisava se zrak kroz filter papir Schneider & Poelman - plavi neprekidno i svakodnevno (100-200 m^3 dnevno). U tako sakupljenom uzorku ukupna beta aktivnost mjeri se antikoicidentnim beta brojačem.

Od 1981. godine provodi se gamaspektrometrijska analiza zraka. Neprekidno se svakodnevno prosisava zrak kroz glass-fiber filter na visini jedan metar iznad tla. Tako sakupljeni mjesečni uzorci (10000-30000 m^3 mjesečno) analiziraju se pomoću poluvodičkog detektora, četiritisuće kanalnog analizatora spojenog s osobnim računalom. Isti uzorci zraka koriste se za određivanje specifičnih aktivnosti stroncijađ90 radiokemijskom metodom opisanom u literaturi[2].

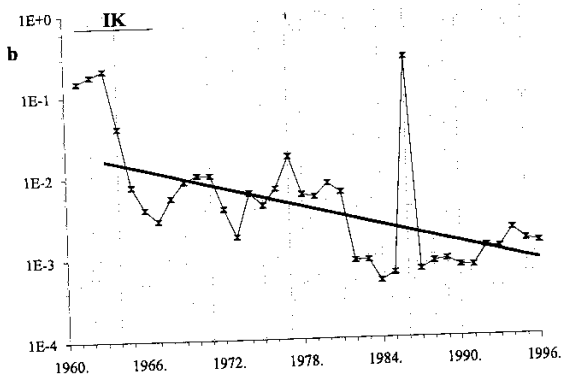
Tijekom šezdesetih i sedamdesetih godina određivanje ukupne beta aktivnosti bila je jedina prihvatljiva metoda za neprekidno i relativno brzo praćenje radioaktivnosti zraka. Krajem sedamdesetih godina uslijed razvoja poluvodičkih detektora i višekanalnih analizatora, a nekoliko godina kasnije i razvojem osobnih računala gamaspektrometrijska analiza postaje osnovna metoda za kvalitativno i kvantitativno određivanje radioaktivnih tvari u zraku, kao i u drugim uzorcima iz okoliša. Prednosti gamaspektrometrijske analize u odnosu na određivanje ukupne beta aktivnosti su višestruke. Ukupna beta aktivnost je samo početni podatak o prisutnosti radioaktivne tvari u obrađivanom uzorku. Ako se željelo saznati koji se radionuklid nalazi u zraku trebalo je za svaki od njih provesti posebnu radiokemijsku analizu, što je bio dug i mukotrpan posao. Gamaspektrometrijskom analizom moguće je u uzorku istovremeno utvrditi sve radionuklide koji otpuštaju gama zrake i odrediti svakome od njih njegovu specifičnu aktivnost. Većina radionuklida u zraku su gama emiteri. Mnogo je manji broj onih koje nije moguće odrediti gamaspektrometrijskom analizom, a čiju prisutnost u zraku kao i njihovu specifičnu aktivnost treba znati u određenim uvjetima i okolnostima. To su na primjer stroncij-89, stroncij-90, ugljik-14, plutonij-239, plutonij-240, tricij i radon.

Jedna od podjela radioaktivnih tvari razlikuje prirodne radionuklide i one koji su nastali ljudskom djelatnošću. Gamaspektrometrijskom analizom određivani su slijedeći radionuklidi:

- fisijski (oni koji su nastali nuklearnom fisijom, 35 radionuklida):
  ^{7}Be, ^{24}Na, ^{51}Cr, ^{54}Mn, ^{56}Mn, ^{57}Co, ^{58}Co, ^{60}Co, ^{59}Fe, ^{65}Zn, ^{88}Rb, ^{95}Nb, ^{95}Zr, ^{99}Mo, ^{99m}Tc, ^{103}Ru, ^{106}Ru, ^{110m}Ag, ^{124}Sb, ^{125}Sb, ^{129}I, ^{131}I, ^{132}I, ^{133}I, ^{134}I, ^{135}I, ^{132}Te, ^{134}Cs, ^{136}Cs, ^{137}Cs, ^{138}Cs, ^{140}Ba, ^{140}La, ^{141}Ce, ^{144}Ce, ^{239}Np

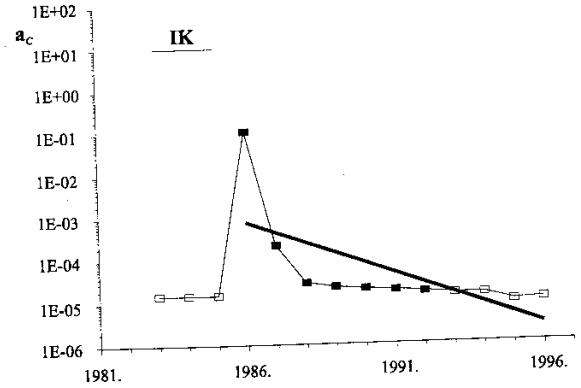
- prirodni (11 radionuklida):
  ^{7}Be, ^{40}K, ^{208}Tl, ^{212}Bi, ^{214}Bi, ^{214}Pb, ^{226}Ra, ^{228}Ac, ^{234m}Pa, ^{234}Th, ^{235}U.

U ovom su radu podastrijeti podaci o radioaktivnosti zraka u gradu Zagrebu[3,4]: na grafikonu 1 ukupna beta aktivnost, na grafikonu 2 specifične aktivnosti cezija-137, na grafikonu 3 specifične aktivnosti stroncija-90 i na grafikonu 4 specifične aktivnosti berilija-7.



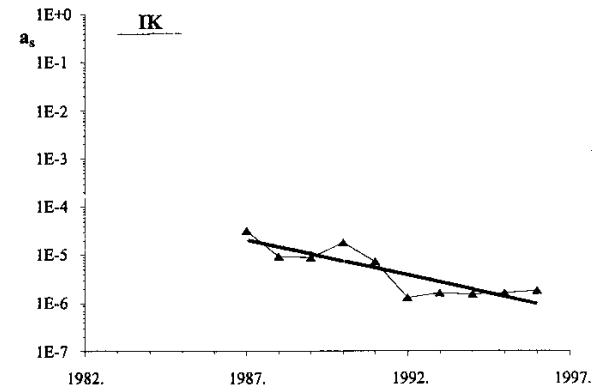
Grafikon 1: Ukupna beta aktivnost (b) u Bqm^{-3} u zraku grada Zagreba od 1961. do 1996. godine i pripadajuća regresijska krivulja-pravac.

Figure 1: Total beta activity (b) expressed in Bqm^{-3} in the Zagreb air from 1961 to 1996 with the pertaining regression curve.



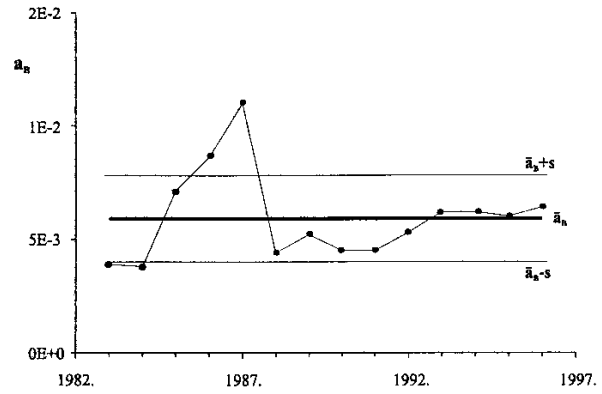
Grafikon 2: Specifične aktivnosti ^{137}Cs (ac) u Bqm^{-3} u zraku grada Zagreba od 1983. do 1996. godine i pripadajuća regresijska krivulja-pravac.

Figure 2: Specific ^{137}Cs activity (ac) expressed in Bqm^{-3} in the Zagreb air from 1983 to 1996 with the pertaining regression curve.



Grafikon 3: Specifične aktivnosti ^{90}Sr (a_S) u Bqm^{-3} u zraku grada Zagreba od 1987. do 1996. godine i pripadajuća regresijska krivulja-pravac.

Figure 3: Specific ^{90}Sr activity (a_S) expressed in Bqm^{-3} in the Zagreb air from 1987 to 1996 with the pertaining regression curve.



Grafikon 4: Specifične aktivnosti ^{7}Be (a_B) u Bqm^{-3} u zraku grada Zagreba i pripadajuća prosječna vrijednost sa standardnom devijacijom.

Figure 4: Specific ^{7}Be activity (a_B) expressed in Bqm^{-3} in the Zagreb air with the pertaining average and standard deviation.

U drugim mjestima Hrvatske stanje radioaktivnosti u zraku bilo je slično ovome u Zagrebu, ali nije bilo jednako. Od svih radionuklida koje se određuje u zraku gama-spektrometrijskom analizom ili radiokemijskim odvajanjem ovdje su obrađena samo navedena tri, jer su oni po mnogo čemu interesantni kod provođenja svrsishodne i uspješne zaštite ljudi od neželjenog djelovanja ionizirajućeg zračenja.

Cezij-137 je beta emiter, vrijeme poluraspada mu je trideset godina. Njegov radioaktivni potomak barij-137m je gama emiter s vremenom poluraspada oko tri minute. Oba ova radionuklida međusobno uspostavljaju radioaktivnu ravnotežu za pedeset i osam minuta. Cezij-137 se u toplokrvnim organizmima zadržava u mesu, a pripada II. skupinu radionuklida visoke radiotoksičnosti[5,6].

Stroncij-90 je beta emiter, vrijeme poluraspada mu je dvadeset i devet godina. Njegov radioaktivni potomak je itrij-90 koji je također beta emiter s vremenom poluraspada šezdeset i četiri sata. Oba ova radionuklida međusobno uspostavljaju radioaktivnu ravnotežu za trideset i dva dana. Stroncij-90 se u toplokrvnim organizmina zadržava u kostima, a pripada I. skupini radionuklida vrlo visoke radiotoksičnosti[5,6].

Berilij-7 je gama emiter, vrijeme poluraspada mu je pedeset i tri dana. On pripada III. skupini radionuklida srednje radiotoksičnosti[5,6].

Stroncij-90 i cezij-137 su radionuklidi koji nastaju kod fisijske nuklearne lančane reakcije, a berilij-7 je prirodni radionuklid i nastaje u atmosferi djelovanjem kozmičkog zračenja na dušik[7].

Pravci na grafikonima 1, 2 i 3 su regresijske krivulje dobivene prikladnom statističkom obradom[8] izmjerenih vrijednosti. Funkcije tih krivulja glase:

- za ukupnu beta aktivnost

$$b = 0{,}018e^{-0.09x}\ (Bqm^{-3}) \qquad \text{uz } P(t) < 0{,}001$$
$$x = \text{godina} - 1962$$

- za specifične aktivnosti cezija-137

$$a_C = 0{,}0135e^{-0.5668x}\ (Bqm^{-3}) \qquad \text{uz } P(t) < 0{,}02$$
$$x = \text{godina} - 1985$$

- za specifične aktivnosti stroncija-90

$$a_S = 0{,}0000288e^{-0.34x}\ (Bqm^{-3}) \qquad \text{uz } P(t) < 0{,}01$$
$$x = \text{godina} - 1986$$

Sve tri navedene funkcije su eksponencijalne i pokazuju da se količina radioaktivnih tvari u zraku vremenom smanjuje. Na grafikonima su navedene eksponencijalne funkcije pravci, jer ordinatna os na grafikonu ima logaritamsku podjelu.

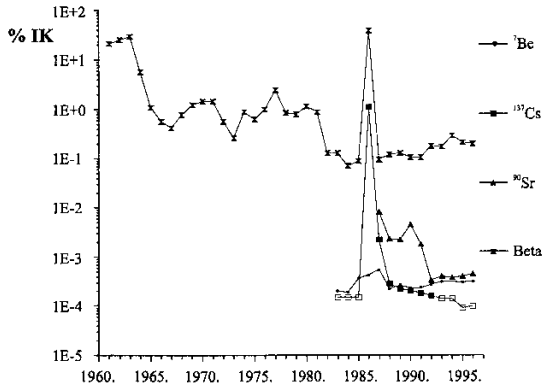
Pravci na grafikonu 4 označavaju prosječnu vrijednost i po jednu standardnu devijaciju oko nje. Specifične aktivnosti berilija-7 u proteklim godinama ne pokazuju namjeru smanjivanja ili povećavanja. Zbog toga je izračunata prosječna vrijednost ($\bar{a}_B$) i njoj pripadajuća standardna devijacija (s) i standardna pogreška (g_s) što iznosi $(6 \pm 2)10^{-3}$ Bqm^{-3} uz 33%. Relativno velika standardna pogreška od 33% pokazuje da su se specifične aktivnosti berilija-7 u proteklim godinama poprilično razlikovale.

Kako bi se vidjelo koliki je utjecaj izmjerenih radioaktivnih tvari u zraku na ljude izračunati su postoci izmjerene ukupne beta aktivnosti i specifičnih aktivnosti pojedinih radionuklida (%IK) u odnosu na odgovarajuće vrijednosti izvedenih koncentracija (IK) koje predstavljaju dozvoljene vrijednosti količine radioaktivnih tvari u zraku, a prihvaćene su u našoj državi zakonskim propisom[9]. Tako izračunate vrijednosti %IK nalaze se u tablici 1 i na grafikonu 5. Izračunate vrijednosti %IK pokazuju da u zraku grada Zagreba od 1961. do 1996. godine nije bilo radioaktivnih tvari više od zakonom dopuštenih količina.

Tablica 1: Postoci ukupne beta aktivnosti (b) u odnosu na izvedenu koncentraciju za nepoznatu smjesu radionuklida i specifičnih aktivnosti ^{7}Be, ^{137}Cs i ^{90}Sr u odnosu na odgovarajuće izvedene koncentracije u zraku grada Zagreba od 1961. do 1996. godine (%IK).

Table 1: Total beta activity expressed through percentage of a derived concentration for unknown mixture of radionuclides and specific ^{7}Be, ^{137}Cs and ^{90}Sr activities expressed through percentage of a corresponding derived concentration in the Zagreb air from 1961 to 1996.

	b		b		^{7}Be	^{137}Cs
IK/Bqm^{-3}	7,00E-1		7,00E-1	2,0E+3	1,0E+1	4,0E-1
Godina	%IK	Godina	%IK			
IK	1,00E+2	IK	1,00E+2	1,00E+2	1,00E+2	1,00E+2
1961.	2,14E+1	1979.	7,93E-1	-	-	-
1962.	2,54E+1	1980.	1,14E+0	-	-	-
1963.	3,00E+1	1981.	8,86E-1	-	-	-
1964.	5,81E+0	1982.	1,29E-1	-	-	-
1965.	1,11E+0	1983.	1,29E-1	2,0E-4	<1,5E-4	-
1966.	5,81E-1	1984.	7,14E-2	1,9E-4	<1,5E-4	-
1967.	4,23E-1	1985.	8,86E-2	3,6E-4	<1,5E-4	-
1968.	7,93E-1	1986.	3,86E+1	4,3E-4	1,1E+0	-
1969.	1,27E+0	1987.	9,57E-2	5,5E-4	2,2E-3	8,0E-3
1970.	1,49E+0	1988.	1,20E-1	2,2E-4	2,8E-4	2,3E-3
1971.	1,49E+0	1989.	1,27E-1	2,6E-4	2,2E-4	2,2E-3
1972.	5,81E-1	1990.	1,06E-1	2,3E-4	2,0E-4	4,5E-3
1973.	2,64E-1	1991.	1,04E-1	2,3E-4	1,8E-4	1,8E-3
1974.	8,96E-1	1992.	1,79E-1	2,7E-4	1,6E-4	3,3E-4
1975.	6,34E-1	1993.	1,71E-1	3,1E-4	<1,4E-4	4,0E-4
1976.	1,00E+0	1994.	2,90E-1	3,1E-4	<1,4E-4	3,8E-4
1977.	2,49E+0	1995.	2,13E-1	3,0E-4	<9,2E-5	4,0E-4
1978.	8,46E-1	1996.	1,97E-1	3,2E-4	<1,0E-4	4,5E-4



Grafikon 5: Postotci ukupne beta aktivnosti i specifičnih aktivnosti ^{137}Cs, ^{90}Sr i ^{7}Be (%IK) u odnosu na odgovarajuće zakonom dozvoljene vrijednosti u zraku grada Zagreba od 1961. do 1996. godine.

Figure 5: Total beta activity and specific ^{137}Cs, ^{90}Sr and ^{7}Be activities in the Zagreb air from 1961 to 1996, expressed through percentage of limit values determined by law.

Na temelju navedenih podataka možemo zaključiti da je u zraku grada Zagreba, pa i u cijeloj Hrvatskoj od 1961. do 1996. godine bila prisutna radioaktivna tvar količina koje eksponencijalno opada. Glavni uzroci prisutnosti radioaktivne tvari u zraku su eksplozije nuklearnih bombi i pokusne nuklearne eksplozije u atmosferi u prošlosti. Nesreća nuklearnog reaktora u Černobilju utjecala je na količinu radioaktivne tvari u zraku 1986. godine, a kasnijih godina njezin je utjecaj na količinu radioaktivne tvari u zraku zanemariv. Iznimka je berilij-7 čija je specifična aktivnost bila uglavnon nepromjenjena tokom promatranog razdoblja.

Unatoč stalne prisutnosti radioaktivne tvari u zraku grada Zagreba u proteklom razdoblju od trideset i šest godina nikada ona nije bila veća od zakonom dozvoljene vrijednosti.

Stalnim praćenjem prisutnosti radioaktivne tvari u zraku kroz proteklih trideset i šest godina pokazalo se da je to praćenje bilo potrebno i da je nužno s njime nastaviti.

Literatura

1. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation: 1988, "*Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation*", UNSCEAR 1988, United Nations, New York.

2. Ed. Harley J. J. 1970 *HASL Procedures Mannual*, USAEC Report HASL-300.

3. D. Cesar, J. Kovač, A. Bauman: *Radioaktivnost u zraku na području Republike Hrvatske od 1961. do 1991. godine.* Zbornik radova Prvoga simpozija Hrvatskoga društva za zaštitu od zračenja, Zagreb 1992. str. 287.

4. D.Cesar, J.Senčar: *Prisutnost cezija-137 i berilija-7 u zraku sjeverozapadne Hrvatske i u Zagrebu od 1983. do 1995. godine.* Zbornik radova Trećega simpozija Hrvatskoga društva za zaštitu od zračenja, Zagreb 1996. str. 281.

5. ICRP: *Radionuclide transformations*, Publication 38. Pergamon Press Oxford,New York, Frankfurt 1983.

6. Pravilnik[2] o stavljanju u promet i upotrebi radioaktivnih tvari iznad određene granice aktivnosti ... S.l. SFRJ 40/86 str. 1168.

7. V. Lujanas: *Kosmogennye radionuklidy v atmosfere*. "Mokslas", Vilnius 1979.

8. I. Pavlić: *Matematička statistika*, "Privreda", Zagreb 1962.

9. Pravilnik* o maksimalnim granicama radioaktivne kontaminacije čovjekove okoline i o obavljanju dekontaminacije S.l. SFRJ 8/87.

2 Pravilnici navedeni pod rednim brojem 5 i 8 doneseni su na temelju Zakona o zaštiti od ionizirajućih tračenja i o posebnim mjerama sigurnosti pri upotrebi nuklearne energije (S.l. SFRJ 62/84.), a taj je Zakon Republika Hrvatska preuzela Zakonom o preuzimanju saveznih zakona iz oblasti zdravstva koji se u Republici Hrvatskoj primjenjuju kao republički zakoni (N.N. 51/91)

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Hršak, J.[1]

Primjena pasivnih sakupljača za uzorkovanje onečišćenja zraka

Sažetak: *Pasivni sakupljač je uređaj za sakupljanje onečišćenja zraka u obliku plina ili pare difuzijom ili permeacijom kroz membranu, dakle, bez prisilnog strujanja zraka.*

U Odjelu za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, razvijen je pasivni sakupljač za dušikov dioksid i provjeren usporednim mjerenjem dušikova dioksida 1.) s pasivnim sakupljačima AREAL razvijenim u američkoj Agenciji za zaštitu okoliša 2.), aktivnim sakupljanjem uzoraka i 3.) kemiluminescentnim monitorom. Usporedna mjerenja su pokazala da razlika u dobivenim rezultatima nije statistički značajna, pa se može zaključiti da su naši pasivni sakupljači prihvatljivi za terenska mjerenja.

The Use of Passive Samplers in Determining Air Pollution

Summary: *A passive sampler is defined as a device which is capable to collect samples of gaseous or vapourous pollutants from the atmosphere at a rate controlled by a physical process such as diffusion through a static layer or permeation through a membrane, but which does not involve active movement of air through the sampler.*

The Department for Environmental Hygiene of the Institute for Medical Research and Occupational Health has developed a passive sampler for nitrogen diodide. The efficiency of our passive sampler was tested by comparative measurements of nitrogen diodide in the air with (1) passive samplers developed in the USA, Environment Protection Agency, (2) by active sampling (bubbler with absorbing solution) and (3) by chemiluminiscence monitor. The results of comparative measurements show that the differences are not statistically significant. It can be concluded that our type of passive samplers for nitrogen diodide is acceptable for field measurements.

1 Janko Hršak, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

Uvod

Kod određivanja osobne izloženosti pojedinim tvarima iz zraka nailazilo se na poteškoće. Naime, kod takvih mjerenja ispitanici moraju na sebi nositi baterijsku crpku koja prosisava zrak kroz filtar papir i impinger s određenom apsorpcijskom otopinom, ovisno o tome koja se tvar određuje. Provedba takvih mjerenja nije jednostavna, jer ispitanici nerado nose na sebi teret koji im otežava kretanje i obavljanje uobičajenih aktivnosti, a osim toga apsorpcijska se otopina prilikom sagibanja može proliti, a crpka često prestane raditi za vrijeme uzorkovanja. Zbog toga su Palmes i suradnici (1) još prije dvadesetak godina konstruirali uređaj za pasivno uzorkovanje onečišćenja iz zraka. Pasivni sakupljači uzoraka onečišćenja zraka mogu djelovati na principu slobodne difuzije ili difuzije kroz polupropusnu membranu. To su najčešće plastične cijevi različite dužine i promjera. Kroz otvor cijevi difuzijom ulazi onečišćeni zrak, a na kraju te cijevi nalazi se medij za vezanje uzorka određenog onečišćenja (obično je to impregnirani filtar papir). Kritični dio dijelovi takvih sakupljača su njihove ulazne karakteristike i izbor sredstva za vezanje kritičnog plinovitog onečišćenja iz zraka apsorpcijom ili adsorpcijom. Put onečišćenog zraka do sredstva za vezanje onečišćenja, mora biti neometan kako bi se određivana tvar prenosila isključivo difuzijom bez utjecaja promjenljive brzine strujanja zraka i turbulencije na uspostavljenu ravnotežu. Zbog toga se sredstvo za vezanje nalazi ili na dnu cijevi, ili se u slučaju kraće cijevi sakupljača ispred njega stavljaju zapreke koje umiruju strujanje zraka. Količina apsorbiranog plina (ili pare) ovisi o difuzijskom koeficijentu određivanog plina, koncentraciji tog plina u zraku i o dimenzijama uređaja za pasivno uzorkovanje. Ukoliko se ima djelotvoran medij za apsorpciju određivanog plina i ako je poznat koeficijent difuzije tog plina, mogu se odrediti dimenzije pasivnog uređaja za uzorkovanje da bi se u određenom vremenu mogao sakupiti dovoljno veliki uzorak za analizu.

Pasivni sakupljači razvijeni su radi lakšeg proučavanja osobne izloženosti ljudi različitim onečišćenjima prisutnim u zraku, ali kasnije se uvidjelo da se mogu uspješno upotrijebiti i za mjerenje onečišćenja zraka u naseljima kao stacionarni uređaji. Uzorci se sakupljaju na apsorpcijsko sredstvo bez uporabe električne energije. Vrlo su jeftini, pa cijena nije čimbenik koji bi ograničavao uporabu većeg broja tih uređaja za određena mjerenja. O pasivnim uređajima za uzorkovanje objavljeno je u zadnjih desetak godina mnogo radova (1, 2, 3, 4). Tako se, npr. u Velikoj Britaniji, koriste pasivni sakupljači za određivanje dušikova dioksida u zraku u više od 360 gradskih područja (5).

Pasivni uređaj za uzorkovanje plinovitih onečišćenja definira se kao uređaj koji sakuplja uzorke plinovitih onečišćenja ili para iz zraka difuzijom kroz statički nosač ili penetracijom kroz odgovarajuću membranu. Danas su u uporabi uglavnom dvije vrste pasivnih sakupljača. Jedni su u obliku cijevi (nazvani "Palmes tubes"), a drugi u obliku značke (nazvani "Badge-type"). Ovi drugi imaju otvor zaštićen s membranom. U oba slučaja na zatvorenom kraju uređaja za uzorkovanje nalazi se medij za apsorpciju. Uzorkovanje se temelji na molekularnoj difuziji. Molekule plina difuzijom prelaze iz područja gdje postoji koncentracija tog plina (ulazni dio uređaja za uzorkovanje) do područja gdje njegove koncentracije nema, na kraju uređaja za uzorkovanje gdje se nalazi apsorpcijsko sredstvo. Kretanje molekula plina koji određujemo /1/ kroz nosivi plin /2/, a to je zrak, određeno je Fickovim zakonom:

$$J = D_{1,2} \frac{dc}{dz}$$

gdje je:

J = količina plina */1/ u plinu /2/* po duljini uređaja za uzorkovanje (mg m^{-2} s^{-1})
c = koncentracija plina */1/* u plinu */2/* (μg m^{-3})
z = duljina puta difuzije (m)
$D_{1,2}$ = molekularni difuzijski koeficijent plina */1/* u plinu */2/* (m^2 s^{-1})

Za pasivni uređaj za uzorkovanje presjeka a (m^2) i duljine l (m) količina plina koja se apsorbira u određenom vremenu dana je jednadžbom:

$$Q = \frac{D_{1,2}(C_1 - C_0)\, at}{l}$$

gdje je:

Q = količina apsorbiranog plina
C_0 = koncentracija plina uz površinu medija za sakupljanje
C_l = koncentracija plina na ulazu u uređaj za uzorkovanje
t= vrijeme sakupljanja (sek)

Ako je sredstvo za apsorpciju djelotvorno koncentracija C_0 plina */1/* praktički je nula, a C_l je prosječna koncentracija plina */1/* na ulazu u uređaj za uzorkovanje u vremenu izloženosti. Otuda proizlazi:

$$C = \frac{Ql}{D_{1,2}\, at}$$

Difuzijski koeficijent plina, kojeg koncentraciju želimo mjeriti, moramo odrediti ili naći u literaturi.

Materijali i metode

Sakupljanje uzoraka

U Odjelu za higijenu okoline, Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, razvijen je vlastiti oblik pasivnog uređaja za uzorkovanje. Izrađen je od tvrde plastike u obliku valjka, duljine difuzijskog puta 4,70 cm i apsorpcijske površine 7,07 cm^2. Već više godina upotrebljava se za određivnje dušikova dioksida u zraku. Apsorpcijski medij je filtar papir, Whatman No. 1, impregniran 50%-tnom otopinom trietanolamina u acetonu. Takvi uređaji za uzorkovanje izlažu se zraku u prosjeku 24h, odnosno 72h, na dane tjednog odmora.

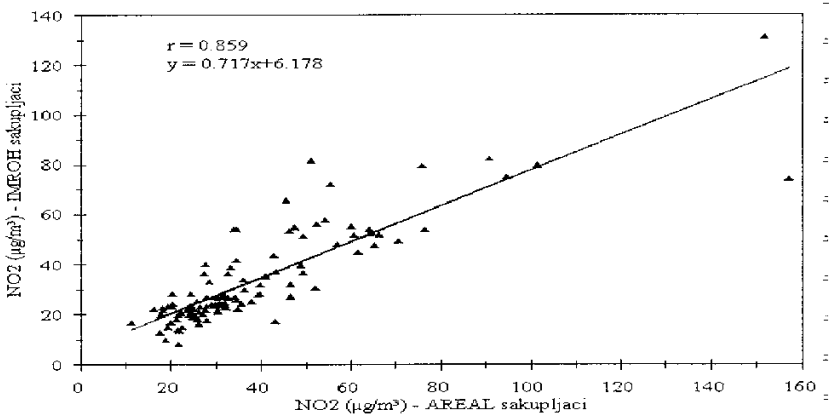
Analiza uzoraka

Izloženi filtar papir s uzorkom unosi se u apsorpcijsku otopinu koja se inače upotrebljava pri aktivnom sakupljanju dušikova dioksida u plinske ispiralice. Nakon jednog sata, što omogućava difuziju uzorka s filtar papira u otopinu, alikvotu od 10 ml ekstrakta uzorka doda se 10 ml kisele otopine sulfanilamida (10 g sulfanilamida i 25 ml koncentrirane fosfatne kiseline se otopi u i dopuni do 500 ml destiliranom vodom) i 1,4 ml otopine NEDA (0,1g N-1-naftil-etilen-diamin-dihidroklorida se otopi i dopuni do 100 ml destiliranom vodom). Intenzitet nastalog obojenja mjeri se spektrofotometrijski pri 540 mm (6).

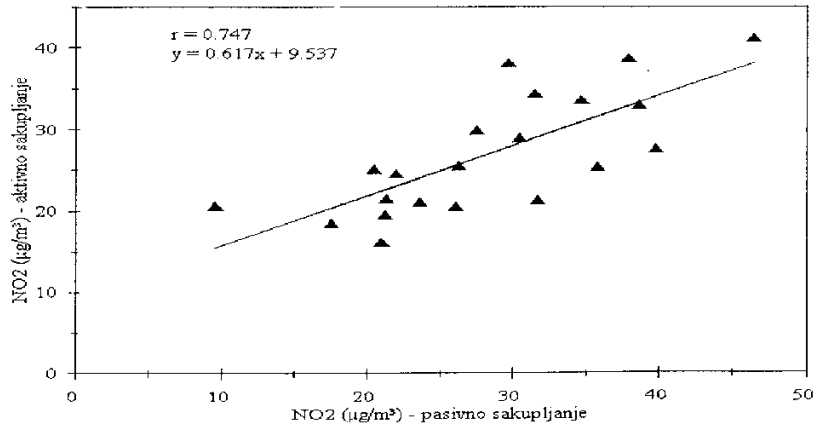
Rezultati i rasprava

Djelotvornost naših pasivnih uređaja za uzorkovanje dušikova dioksida provjerena je usporednim uzorkovanjem pasivnim sakupljačima AREAL razvijenim u SAD, Agenciji za zaštitu okoliša (EPA). Rezultati su prikazani na slici 1. Vidljivo je da se rezultati u cjelini dobro slažu (r = 0,859).

Provjera naših pasivnih uređaja za uzorkovanje provedena je također usporednim aktivnim sakupljanjem dušikova dioksida u plinske ispiralice s apsorpcijskom otopinom. Rezultati su prikazani na slici 2 (r = 0,747).



Slika 1. Korelacija između rezultata dobivenih AREAL i IMROH pasivnim sakupljačima



Slika 1. Korelacija između rezultata dobivenih AREAL i IMROH pasivnim sakupljačima

Provjera je provedena i usporednim određivanjem dušikova dioksida automatskim uređajem koji određuje masenu koncentraciju dušikova dioksida kemiluminiscencijom. Dobivena razlika u rezultatima nije bila statistički značajna (t = 0,4395; P < 0,01; N = 45).

Rezultati usporednih ispitivanja pokazuju da se pasivni uređaji za uzorkovanje, razvijeni u Odjelu za higijenu okoline, Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, mogu primjenjivati za terensko praćenje koncentracije dušikova dioksida u zraku.

Literatura

1. Palmes, E.D., Gunnison, A.F., DiMattio, J. and Tomczyk, C.: Personal Sampler for Nitrogen Dioñide. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 37 (1976) 570-577.

2. Mulik, J.D., Lewis, R.G. and McCleny, W.A.: Modification of a High-Efficiency Passive Sampler to Determine Nitrogen Dioñide or Formaldehyde in Air. Analytical Chemistry, 61 (1989) 187-189.

3. Rose, V.E. and Perkins, J.D.: Passive Dosimetry - State of the Art Review. Am. Ind. Hyg. Assoc. 43 (1982) 606-621.

4. Brown, R.H.: The Use of Diffusive Samplers for Monitoring of Ambient Air. Position paper on their environmental potential and the need for further research, IUPAC Commission on Atmospheric Chemistry Pure and Appl. Chem., 65 (1993) 1859-1874.

5. Bower, J.S., Broughton, G.F.J., Dando, M.T., Lees, A.J., Stevenson, K.J., Lampert, J.E., Sweeney, B.P., Parker, V.J., Driver, G.S., Waddon, C.J. and Wood, A.J.: Urban NO2 Concentrations in the U.K. in 1987. Atmospheric Environment, 258 (1991) 267-283.

6. Levaggi, D.A., Siu, W., Feldstein, M.: A New Method for Measuring Average 24-hour Nitrogen Dioñide Concentrations in the Atmosphere, J. Air Poll. Control Assoc., 23 (1973) 30.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Đuričić, V., i Šojat, V.[1]

Meteorološka karakterizacija kakvoće kiše i snijega na širem području Zagreba

Sažetak: *U ovom radu pokušalo se procijeniti opterećenost šireg područja Zagreba onečišćenjem od lokalnih i udaljenih izvora emisije. Zagreb je najveći urbano-industrijski kompleks u Hrvatskoj sa mnoštvom lokalnih izvora emisije štetnih tvari. Osim toga, zbog čestih prolazaka ciklona i frontalnih sustava, pretežno iz zapadne Europe, podložan je i utjecaju onečišćenja od udaljenih izvora emisije koje u oblačnim sustavima spomenutih frontalnih poremećaja dolazi do područja Zagreba i tu se oborinom taloži na tlo. Za procjenu opterećenja Zagreba i njegove okolice onečišćenjem korišteni su podaci ionskog sastava dnevnih, "bulk" uzoraka oborine od kiše i snijega sa postaje Puntijarka (Medvednica, 988 m n/m), u prevladavajućim tipovima vremena u sjeverozapadnoj Hrvatskoj, u razdoblju 1982-1991. godine.*

U tom razdoblju bilo je oborine u 40% vremena, od čega je 65% bila kiša, 24% snijeg, a ostalo drugi oblici mješovite tekuće ili krute oborine (susnježica, rosa, mraz, inje, poledica, magla). Prevladavajući tipovi vremena u sjeverozapadnoj Hrvatskoj bili su radijacijski i oborinski. Snijeg je bio češći u oborinskom tipu vremena, a kiša u radijacijskom. Koncentracije većine glavnih iona, kao i kiselost, bile su veće u snijegu nego u kiši. Glavni pokazatelji antropogenog utjecaja na okoliš (sulfati, nitrati, amonijak, kloridi, kiselost) bili su u snijegu više zastupljeni uz oborinski tip vremena. I u kiši su koncentracije svih iona, osim dušikovih, bile veće uz oborinski tip vremena. Iz toga se može zaključiti da je ruralno područje u okolici Zagreba pretežno pod utjecajem udaljenih izvora onečišćenja, osim dušikovih spojeva koji su većim dijelom lokalnog porijekla.

Meteorological Characterisation of Rain and Snow Quality at the Area of Zagreb

Summary: *Acid precipitation is a problem of high interest, especially in urban and industrial regions. Zagreb is the largest town in Croatia, with about a million inhabitants and various kinds of industry. Frontal passages and cyclone activity occur often over the region, predominantly from western Europe. The broader area of Zagreb is therefore under the influence of local as well as distant pollution sources. The aim of this paper is to show the major ion composition of rain and snow around Zagreb for the two prevailing weather types. Daily precipitation samples for the period 1982-1991 were analyzed for the mountain station Puntijarka, (988 m asl) approximately 10 km air distance from the city center to the North. Precipitation occurred about 40% of the time, from which 65% was rain and 24% was snow. Generally, the acidity and all major ion concentrations except sulphur, nitrogen from ammonia and*

1 Vesna Đuričić, Višnja Šojat, Državni hidrometeorološki zavod Republike Hrvatske, Grič 3, 10000 Zagreb

potassium are greater in snow-water. Looking at different weather types most of major ion concentrations and acidity of snow are greater in precipitation weather type (PWT). For rain, nitrogen concentrations are greater in RWT, while other components and acidity are greater in precipitation weather type (PWT). Snow occurs more often in connection with PWT, while rain occurs with RWT (summer showers are also included). Precipitation weather type is characterized with frontal passages and orographic lifting of moist air, strong winds and advection of warm and moist air dominantly from the NW (favorable for regional and long-range transport of pollutants). Radiation weather type is characterized by zero pressure gradient field and weak winds of variable direction (local effects prevail and precipitation is mainly convective). It came out that the broader area of Zagreb is under the prevailing influence of regional and long-distance pollution sources, while nitrogen compounds in precipitation are mainly of local origin. Nitrogen compounds from the sources inside the area of Zagreb contribute to regional transport of nitrogen to other regions.

1. Uvod

Kakvoća oborine prati se prvenstveno radi procjene utjecaja udaljenih izvora onečišćenja na neko područje. Naime, nakon što su plinovi ili čestice onečišćenja ispušteni u atmosferu, podvrgnuti su fizičko-kemijskim procesima koji u njoj vladaju, a koji ovise o stanju atmosfere na lokalnoj, regionalnoj i sinoptičkoj skali. Jedan dio onečišćenja istaloži se lokalno, u neposrednoj blizini izvora (suho ili gravitacijsko taloženje). Drugi dio putuje zračnim strujama, ovisno o vjetru pri tlu i na visini. Pri tome može doći do kemijske transformacije primarnih onečišćujućih tvari u sekundarne. Plinovi i čestice mogu djelovati kao jezgre kondenzacije što pospješuje stvaranje oblaka a, uz dovoljnu količinu vlage u zraku, i oborine. Cijelo vrijeme trajanja opisanih procesa zračna masa putuje nošena vjetrom, pa oborina, koja u sebi sadrži onečišćujuće tvari, padne na područje više ili manje udaljeno od izvorišnog. Uz to tijekom padanja oborine dolazi do mehaničkog ispiranja zraka ispod baze oblaka, pa ono što dođe do tla sadrži i lokalno onečišćenje (tzv. "bellow cloud" proces mokrog taloženja) i onečišćenje iz udaljenih izvora (tzv. "in cloud" proces mokrog taloženja). Iz kemijskog sastava oborine teško je odrediti koji elementi potječu od kojeg izvora. Zato se služimo indirektnim metodama zaključivanja, za koje, osim kemijskog sastava oborine, moramo poznavati meteorološke karakteristike atmosfere kojima je onečišćenje na svom putu bilo podvrgnuto.

Jedan od prvih pokazatelja općih vremenskih prilika na nekom području je tip vremena. Određuje se na osnovi razdiobe tlaka zraka pri tlu i na visini do oko 3 kilometra. U tom sloju (prizemni granični sloj atmosfere) odvija se većina procesa kojima je podvrgnuto onečišćenje ispušteno u atmosferu. Svaki tip vremena karakterizira određeni sklop meteoroloških parametara. Ispiranje atmosfere oborinom može biti više ili manje efikasno, što ovisi o količini, intenzitetu i obliku oborine. Poznato je da snijeg ispire atmosferu efikasnije od kiše, zbog toga što je površina pahulja snijega veća od površine kapljica kiše. Zato je u ovom radu promatrana kakvoća oborine posebno od snijega, a posebno od kiše.

Cilj ovog rada je procjena udjela udaljenih i lokalnih izvora onečišćenja na šire područje Zagreba. U tu svrhu promatrali smo kemijski sastav oborine, odvojeno od snijega i kiše, sa meteorološke postaje Puntijarka na vrhu Medvednice, u desetgodišnjem razdoblju 1982-1991., u dva prevladavajuća tipa vremena.

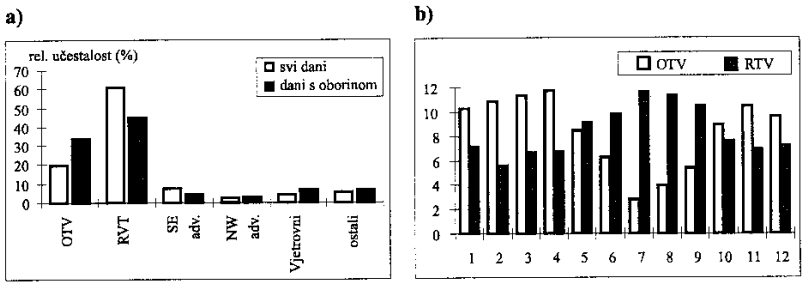
2. Područje istraživanja

Zagreb je najveći urbanoindustrijski kompleks u Hrvatskoj. Izvori onečišćenja zraka u gradu i okolici su mnogobrojni. Zagreb se nalazi u području jake ciklonalne aktivnosti, na putanji mnogobrojnih frontalnih poremećaja prvenstveno iz sjeverozapadne Europe (Penzar, 1976). Zbog toga je šire područje Zagreba pod utjecajem kako lokalnih tako i udaljenih izvora onečišćenja. Kakvoća oborine na području Zagreba prati se od ranih osamdesetih godina (dnevni uzorci), na tri lokacije: u centru grada (Grič), na rubu urbane i industrijske zone (Maksimir) i na vrhu obližnje Zagrebačke gore (Puntijarka). Neki rezultati istraživanja kakvoće oborine na ovom području već su objavljivani (npr. Đuričić, 1992; Đuričić, Bajić, 1995; Klaić, 1986; Lisac, 1986; Lisac, Klaić, 1986; Šojat, 1977; Šojat, Borovečki, 1994; Šoljić i sur, 1991 i drugi). U ovom radu obrađeni su podaci ionskog sastava oborine glavne meteorološke postaje Puntijarka (λ = 1558, φ = 4555, H = 988 m n/m), za razdoblje 1982.-1991. godina. Puntijarka je, prema kriterijima Svjetske meteorološke organizacije, regionalna postaja za praćenje kakvoće oborine i zraka, za što je pogodna jer se nalazi na vrhu Medvednice, na visini koja je otprilike prosječna visina plohe 925 hPa na kojoj se odvija većina regionalnog prijenosa zračnih masa. Uključena je u Program praćenja prekograničnog onečišćenja u Europi (EMEP). Po svom položaju to je ruralna, planinska postaja. Nalazi se sjeverno od Zagreba, na oko 10 km zračne udaljenosti od centra grada. Strujanje je na Puntijarki podjednako često sa sjevera i zapada (od Puntijarke prema gradu) kao i sa juga i jugoistoka (od grada prema Puntijarki). Dakle, što se vjetra tiče Puntijarka je u podjednakom broju slučajeva pod utjecajem gradskih, lokalnih izvora onečišćenja kao i onih udaljenih iz industrijski razvijene sjeverozapadne Europe. S druge strane, obzirom da se nalazi na nadmorskoj visini od 988 metara, što je oko 850 metara iznad visine grada, ona je pod direktnim utjecajem gradskog onečišćenja zraka samo u uvjetima kada se nalazi unutar sloja miješanja, tj. kada je visina sloja miješanja veća od 850 metara, ili uz postojanje vrlo plitkog sloja temperaturne inverzije kada je većina izvora emisije onečišćenja iznad inverzionog sloja. U posljednjih pet godina u 35% slučajeva visina sloja miješanja je bila veća od 900 metara, i to najčešće uz radijacijski tip vremena.

3. Podaci i metode

Prvu, grubu sliku vremenskih prilika na nekom području daje nam tip vremena. Određuje se na osnovi raspodjele tlaka zraka pri tlu i prema potrebi na visini ploha 850 i 700 hPa. Za područje sjeverozapadne Hrvatske tip vremena se određuje svaki dan prema tipizaciji dr. Poje (Poje, 1965). Originalni "Pojini" tipovi vremena grupirani su prema istom ili slič-nom utjecaju na vrijeme u šest osnovnih grupa (Lončar, Bajić, 1994). To su: radijacijski tip vremena, oborinski tip vremena, advekcija iz NW Europe, advekcija iz SE Europe, vjetrovni tip vremena i ostali nekarakteristični tipovi vremena. Njihova razdioba čestina, kao i godišnji hod dva prevladavajuća tipa vremena prikazani su na slici 1. Iz slike se vidi da, promatrajući sve dane, kao i samo dane s oborinom, u sjeverozapadnoj Hrvatskoj prevladavaju radijacijski i oborinski tip vremena. Njihov godišnji hod je suprotan: oborinski tip vremena je češći u hladnom dijelu godine, a radijacijski u toplom. Radijacijski tip vremena karakterizira bezgra-dijentno polje tlaka sa slabim vjetrom promjenjiva smjera. Oborina je pretežno konvektivna, a lokalni čimbenici bilo kojeg porijekla (pa i onečišćenje) imaju velik utjecaj. Ljetni pljuskovi su također uključeni u ovaj tip. Radijacijski tip vremena možemo u prvoj aproksimaciji smatrati pokazateljem pretežnog utjecaja lokalnih izvora onečišćenja. Iako radijacijski tip vremena prevladava sa relativnom čestinom od oko 61% svih dana, on donosi svega

oko 34% ukupne količine oborine. Većinu oborine (oko 45%) šire područje Zagreba dobiva u oborinskom tipu vremena. Karakteristike oborinskog tipa vremena su jak vjetar, prolasci frontalnih poremećaja iz zapadne ili sjeverozapadne Europe, te konvergencija horizontalnog strujanja praćena dizanjem zraka duž osi i/ili u centru sistema (koje može biti potencirano dizanjem na orografskim preprekama), pri čemu dolazi do stvaranja slojaste naoblake i oborina tipičnih za hladni dio godine. Ovakve situacije su pogodne za daljinski prijenos onečišćenja.



Slika 1. Relativna učestalost (%) tipova vremena u sjeverozapadnoj Hrvatskoj (a) i godišnji hod dva prevladavajuća tipa (b), 1982-1991. (OTV = oborinski tip vremena, RTV = radijacijski tip vremena, SEadv. = advekcija iz SE Europe, NWadv. = advekcija iz NW Europe, Vjetrovni = vjetrovni tip vremena, ostali = ostali, nekarakteristični tipovi vremena)

Oborina na Puntijarki pada oko 40% dana u godini, od čega je 65% kiša, 24% snijeg, a ostalo drugi oblici mješovite tekuće ili krute oborine (susnježica, rosa, mraz, inje, poledica, magla). Broj dana s kišom, kao i ukupna količina oborine od kiše je otprilike tri puta veća od onih sa snijegom. Kiša pada tijekom cijele godine, najčešće u svibnju, lipnju i srpnju. U 53% slučajeva kiša je vezana uz radijacijski tip vremena, a u 32% uz oborinski. Snijeg pada u razdoblju od listopada do svibnja, najčešće u veljači i ožujku. Učestalost radijacijskog tipa vremena sa snijegom je 31%, a oborinskog 32%.

Uzorci oborine prikupljaju se dnevno, od 07 sati jednog do 07 sati slijedećeg dana i pridružuju tipu vremena dana koji odgovara duljem razdoblju izloženosti (dana kada je uzorak stavljen). U ovom radu promatrana su dva oblika oborine: tekuća (kiša, pljusak kiše, rosulja, sleđena kiša, sleđena rosulja, sugradica i tuča) i kruta (snijeg, pljusak snijega, ledene iglice, zrnat snijeg, solika).

Uzorci oborine prikupljaju se "bulk" metodom. Kemijski sastav glavnih iona određuje se standardnim metodama za analizu oborine preporučenim od Svjetske meteorološke organizacije (WMO, 1974; EMEP, 1996). Podaci kemijskog sastava kakvoće oborine obrađeni su klasičnim statističkim metodama. U promatranom razdoblju kemijski je analizirano 93% ukupne količine oborine, od čega 44% zadovoljava kriterij ionske ravnoteže.

4. Rezultati i diskusija

Općenito gledano, snijeg pokazuje veću kiselost od kiše (tablica 1), premda su oba oblika oborine u prosjeku kisela (pH ≤ 5,6). Koncentracije sumpora iz sulfata, dušika iz amonijaka i kalija veće su u kiši, dok su koncentracije ostalih iona veće u snijegu.

Tablica 1. Koncentracije glavnih iona u kiši i snijegu na Puntijarki, u razdoblju 1982-1991 (N = broj analiziranih uzoraka; x_{vw} = volumno otežani srednjak; σ = standardna devijacija; min = dnevni minimum; MAX = dnevni maksimum).

	pH	SO_4^{2-}-S	NO_3^--N	NH_4^+-N	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
	KIŠA								+
N	209	209	209	209	209	209	209	209	209
x_{vw}	5,24	1,69	0,38	0,82	1,48	0,44	0,54	1,12	0,23
σ	0,67	1,30	0,30	0,67	0,99	0,61	0,76	0,93	0,23
min	3,96	0,17	0,04	0,03	0,20	0,01	0,02	0,02	0,06
MAX	7,41	7,25	1,85	3,20	4,70	5,20	5,83	5,57	1,48
	SNIJEG								+
N	41	41	41	41	41	41	41	41	41
x_{vw}	4,96	1,65	0,52	0,64	1,58	0,60	0,47	1,31	0,25
σ	0,77	1,15	0,50	0,41	1,01	0,55	0,42	1,11	0,25
min	4,26	0,21	0,14	0,04	0,15	0,20	0,03	0,06	0,08
MAX	7,23	4,72	2,28	1,54	5,80	2,09	2,29	5,39	1,10

Kiša je češća u radijacijskom tipu vremena (uključeni su i ljetni pljuskovi), a snijeg u oborinskom (tablica 2). Kiša je kiselija, te ima više sulfata, klorida i lakih metala uz oborinski tip vremena, a dušika uz radijacijski. U snijegu su pak koncentracije lakih metala veće uz radijacijski, a svih ostalih iona, kao i kiselost uz oborinski tip vremena.

Analiza visine sloja miješanja (VSM) u razdoblju 1992-1995 pokazala je da je u 35% slučajeva VSM veća od 900 m. Prosječna VSM u radijacijskom tipu vremena je 930 m, a u oborinskom 640 m. Dakle, u najčešćem, radijacijskom tipu vremena Puntijarka se nalazi unutar sloja miješanja trećinu vremena, a ostalo vrijeme iznad njega. U situacijama male VSM i jake stabilnosti prizemnog graničnog sloja (najčešće zimi) lokalno gradsko onečišćenje uopće ne dopire do Puntijarke (Cvitan, Lončar, 1992). U situacijama sa jakom advekcijom sa sjeverozapada, praćenom jakim vjetrom, lokalno gradsko onečišćenje također ne dopire do Puntijarke.

Tablica 2. Koncentracije glavnih iona u kiši i snijegu u oborinskom (OTV) i radijacijskom (RTV) tipu vremena na Puntijarki, u razdoblju 1982-1991 (značenje simbola kao u tablici 1).

		KIŠA					SNIJEG				
		N	x_{vw}	σ	min	MAX	N	x_{vw}	σ	min	MAX
pH	OTV	73	5,42	0,66	4,47	7,41	15	5,06	0,80	4,46	7,23
	RTV	98	5,45	0,65	3,96	7,07	8	5,09	0,57	4,32	6,08
SO_4^{2-}-S	OTV	73	1,76	1,51	0,21	7,25	15	1,65	1,15	0,21	4,26
	RTV	98	1,54	1,16	0,17	5,91	8	1,33	1,52	0,46	4,72
NO_3^--N	OTV	73	0,34	0,34	0,04	1,82	15	0,54	0,48	0,14	1,90
	RTV	98	0,38	0,27	0,10	1,41	8	0,53	0,53	0,29	1,98
NH_4^+-N	OTV	73	0,73	0,74	0,05	3,20	15	0,70	0,44	0,05	1,32
	RTV	98	0,78	0,62	0,03	2,83	8	0,28	0,49	0,04	1,54
Cl^-	OTV	73	1,81	1,06	0,30	4,70	15	1,46	0,88	0,15	3,70
	RTV	98	1,04	0,92	0,20	3,90	8	1,33	0,56	1,00	2,50
Na^+	OTV	73	0,52	0,57	0,04	3,40	15	0,58	0,52	0,36	2,09
	RTV	98	0,47	0,70	0,01	5,20	8	0,63	0,58	0,20	2,05
K^+	OTV	73	0,73	1,05	0,02	5,83	15	0,44	0,27	0,05	0,90
	RTV	98	0,35	0,45	0,04	2,83	8	0,46	0,37	0,03	1,19
Ca^{2+}	OTV	73	1,31	1,14	0,02	5,57	15	1,20	0,91	0,06	3,64
	RTV	98	1,03	0,81	0,18	4,70	8	1,67	1,18	0,97	4,73
Mg^{2+}	OTV	73	0,28	0,27	0,07	1,48	15	0,24	0,26	0,08	1,10
	RTV	98	0,20	0,19	0,07	0,95	8	0,33	0,36	0,20	1,07

5. Zaključak

Istraživanje kakvoće oborine od kiše i snijega sa ruralne postaje Puntijarka kod Zagreba, u dva prevladavajuća tipa vremena pokazalo je nekoliko činjenica. U kiši, koja daje osam puta više oborine nego snijeg, koncentracije svih iona osim dušikovih veće su uz oborinski tip vremena, karakterističan za daljinski prijenos onečišćenja. U snijegu, čija efikasnost ispiranja je veća od kiše, ali je rjeđi i daje manju količinu oborine, također su koncentracije svih iona osim lakih metala veće uz oborinski tip vremena. Iz toga zaključujemo da Puntijarka pokazuje pretežan utjecaj daljinskog prijenosa onečišćenja. To su pokazala i neka prijašnja istraživanja (Đuričić, 1992; Bajić, Đuričić, 1995). Ovo istraživanje je pokazalo da su spojevi dušika u oborini (nitrati i amonijak) pretežno lokalnog porijekla. Obzirom da se Puntijarka nalazi

otprilike na visini plohe 925 hPa, na kojoj se odvija veći dio regionalnog, mezoskalnog prijenosa onečišćenja razumljivo je da se njihov utjecaj reflektira na kakvoći oborine. S druge strane treba uzeti u obzir da onečišćenje zraka dušikovim spojevima od industrije i prometa sa zagrebačkog područja dopire do visine plohe 925 hPa, pa sudjeluje u regionalnom prijenosu na druga područja.

Literatura

Bajić, A., V. Đuričić, 1995, **Precipitation Chemistry and Atmospheric Processes in the Forested Part of Croatia,** "Acid Reign 95?" 5th Internat. Conf. on Acidic Dep., Göteborg, Sweden, 26-30 June 1995, Water, Air and Soil Poll., Vol. 85, 1955-1960.

Cvitan, L., E. Lončar, 1992, **Prirodne mogućnosti pročišćavanja zraka u Zagrebu,** Zbornik radova sa Međunarodnog kongresa "Energija i zaštita čovjekove okoline", 28-30. listopada 1992, Opatija, 179-175.

Đuričić, V., 1992, **Mokro taloženje na području Zagreba**, Zbornik radova sa Međunar. kongresa "Energija i zaštita čovjekove okoline", 28-30. listop. 1992, Opatija, 187-194.

EMEP manual for sampling and chemical analysis, NILU, Kjeller, Norveška, 1996.

Lončar, E. i A. Bajić, 1994, **Tipovi vremena u Hrvatskoj,** Hrvatski meteorološki časopis, Vol. 29, Hrvatsko meteorološko društvo, Zagreb, 31-41.

Penzar, B., 1976, **Klima Zagreba (Centralna naselja i gradovi SR Hrvatske)**, Školska knjiga, Zagreb, 163-191.

Poje, D., 1965, **Tipovi vremena u Jugoslaviji i njihova ovisnost o cirkulaciji atmosfere nad Jugoslavijom,** Dizertacija na Sveučilištu u Zagrebu, 215 str.

Šojat, V., 1977, **Godišnji hod satnih koncentracija sumpornog dioksida i strujanje na opservatoriju Zagreb-Grič**, Zbornik radova sa Savjetovanja o meteorol., hidrol. i biometeorol. aspektima onečišćenja zraka, voda i tla, Ohrid, 17-19. V 1977, 243-281.

Šojat, V., D. Borovečki, 1994, **Kisele kiše i atmosfersko taloženje na području Zagreba i Rijeke u 1993 godini**, Izvanredne meteorol. i hidrol. prilike u Hrvatskoj u 1993, Vol.17, DHMZ, Zagreb, 135-139.

Šoljić, Z., I. Eškinja, V. Šojat, A. Vrhovac, 1991, **Usporedba kemijskog sastava oborine na meteorološkim stanicama Zagreb-Grič i Zavižan (Velebit),** Ekologija, Vol. 24, No. 2, Acta Biologica Jugoslavia, Beograd, Jugoslavija, 107-119.

WMO Operations Manual for sampling and Analysis Techniques for Chemical Costituents in Air and Precipitation, WMO, Geneva, Switzerland, 1974, 299 pp.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Pandžić, K., Sijerković, M.[1]

"Stakleničkí učinak", klima i klimatske promjene

Sažetak: *Atmosfera u prirodnom stanju sadrži plinove koji su radijacijski vrlo aktivni i to na taj način da u velikoj mjeri propuštaju kratkovalno Sunčevo zračenje, a apsorbiraju Zemljino (dugovalno) zračenje i dijelom ga vraćaju prema Zemljinoj površini. To zamjetno utječe na ukupnu bilancu zračenja, a time i na toplinsku bilancu i na temperaturu zraka na Zemlji. Zahvaljujući tome temperatura je oko 33 °C viša nego što bi bila bez takva učinka. Najvažniji plinovi s takvim djelovanjem jesu: ugljik-dioksid, metan, dušik-suboksid i troposferski ozon, a njima se može pridijeliti i vodena para, premda je njezin obujmeni udjel u zraku promjenljiv. Takvo je djelovanje atmosferskih plinova poznato kao "stakleníčki učinak (efekt)", a djelatni plinovi nazvani su "stakleníčki plinovi". U proteklih stotinjak godina povećana je koncentracija većine stakleníčkih plinova u atmosferi. To je uglavnom posljedica ljudskih aktivnosti, pretežito zbog izgaranja fosilnih goriva, čemu su najviše pridonijeli proizvodnja energije i promet. Istovremeno je globalna temperatura na Zemlji porasla oko 0,5 °C. S obzirom na to rasprostranjeno je mišljenje da su te dvije činjenice povezane. U radu se, međutim, ističe da nema pouzdanih dokaza o tome da je dosadašnje zatopljenje posljedica "neprirodnog" povećanja stakleníčkog učinka.budući da je klimatski sustav vrlo je složen, a uočena temperaturna promjena zasad ne izlazi iz okvira prirodnih klimatskih promjena. Ipak se upozorava na to da bi daljnje povećavanje količine stakleníčkih plinova u atmosferi moglo u budućnosti uzrokovati zamjetno globalno zatopljenje klime.*

"Greenhouse Effect" Climate and its Changes

Summary: *There is a group of very active gases in theatmosphere which are, in a great acoount, porous for Sun's short wave radiation, but at the same time, they absorb long-wave Earth's radiation and partially transmit it to the its surface. This has a significant influence on total radiation balance and in such a way contribute to the earth surface warming i.e. to incfrease of its surface temperature. Thanking to this, thesurface temperature of the Globe is about 33 °C above threshold expected without cited effect. The most important gases with this effect are: carbondioxide, methane, nitrogen-suboxide and troposphere ozone. Water vapour also belong to the above group although its content is rather changeable in space and time. This atmospheric influence is called as "greenhouse effect", and corresponding its components as "greenhouse gases". An increase of these gas concentrations in atmosphere has been discovered during the last century. It is mainly a consequence of human activities i.e. fossil fuel burning in electricity generation and transportation. At the same time, global surface temperature has been increased about 0.5 °C. With regard of this, a view about the relationship between these facts exist. In the paper, however, a doubt in this view is pronounced, as climate system is very complex and as this anomaly is not very*

1 Krešo Pandžić, Milan Sijerković, Državni hidrometeorološki zavod, Grič 3, 10000 Zagreb

unnatural. However, that further increase of greenhouse gas concentration in atmosphere could cause significant warming, is also mentioned.

1. Uvod

Brojna istraživanja klime upozoravaju na činjenicu da je od sredine 19. stoljeća na Zemlji nastupilo klimatsko zatopljenje (Mitchell et al., 1966; Schneider, 1990). Naznačavaju se podaci (Sijerković i Pandžić, 1991) da je u tome razdoblju globalna godišnja temperatura porasla 0,3-0,6 °C, pričem se najčešće prihvaća podatak o porastu temperature iznosa 0,5 °C. Istovremeno se ističe činjenica da je od početka industrijskog razdoblja (od oko godine 1800.) zamjetno povećana koncentracija pojedinih plinova u atmosferi koji su poznati po svojem tzv. stakleničkom učinku ili "učinku staklenika", koji rezultira porastom temperature na Zemljinoj površini (Arya, 1988; WMO, 1990). U vezi s time, a posebice zbog činjenice da je u proteklih dvadesetak godina zamijećeno nekoliko najtoplijih godina od početka instrumentalnog motrenja vremena (WMO, 1997a; WMO, 1997b), sve češće je prisutno mišljenje o povezanosti globalnog zatopljenja s antropogenim povećavanjem koncentracije "stakleničkih plinova".

Svrha je ovoga rada tumačenje fizikalng značenja i klimatske važnosti stakleničkog učinka; isticanje mogućnost povezanosti suvremene promjene klime s antropogenim povećanjem stakleničkih plinova i upozoravanje na opasnost buduće globalne promjene klime zbog daljnjeg onečišćavanja atmosfere, ali i cijelog klimatskog sustava.

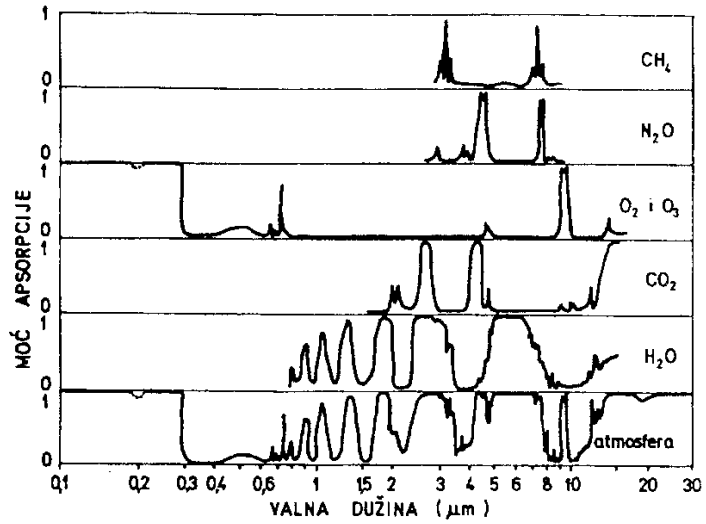
2. "Stakleničkі učinak" kao uzrok klimatskim promjenama

2.1. Klimatska važnost "stakleničkog učinka"

Paleoklimatološka istraživanja pokazala su da ne postoji trend promjene temperature na Zemljinoj površini i u atmosferi između uzastopnih ledenih-međuledenih razdoblja. To upozorava na postojanje toplinske ravnoteže u sustavu Zemlja-atmosfera.

Važni elementi toplinskog obračuna (bilance) jesu Sunčevo zračenje, zračenje Zemlje i protuzračenje atmosfere (Penzar i suradnici, 1996). Sunce je osnovni izvor energije koja dospijeva na Zemljinu površinu (doprinos drugih izvora manji je od 1%), a maksimum Sunčeva zračenja je u kratkovalnom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja (Sijerković i Pandžić, 1991). Nasuprot tome, maksimum Zemljina zračenja je u dugovalnom dijelu spektra.

Atmosfera je smjesa plinova, od kojih je većina kvazi stalnog obujmenog udjela, a sadrži još različite čvrste i tekuće primjese (aerosoli). Dušik, kisik i argon imaju zajedno 99,9 posto obujma zraka, a od drugih plinova valja istaknuti ugljik-dioksid (0,033 posto obujmenog udjela) i vodenu paru, čiji je sadržaj u nižoj troposferi promjenljiv, od 0 do 4 posto (Sijerković i Pandžić, 1991). Atmosferski plinovi imaju svojstvo upijanja kratkovalnog i dugovalnog zračenja, ali ne svi jednako, a također očituju selekciju zračenja koje upijaju. Radijacijski su vrlo aktivni vodena para, ugljik-dioksid, kisik, ozon, dušik-suboksid i metan.Ugljik-dioksid i vodena para osobito jako upijaju zračenje valnih duljina od 5 do 7 μm i većih od 14 m, koje pripadaju spektru Zemljina zračenja (sl. 1). Upijanjem toga zračenja atmosfera se grije, pa može i jače zračiti prema tlu (protuzračenje ili protužarenje), što povisuje temperaturu na Zemljinoj površini. Zahvaljujući postojanju atmosfere i njezinu protuzračenju smanjuje se gubitak Zemljina zračenja odlaskom u svemir, pa je stoga temperatura zraka na Zemljinoj površini oko 33 °C viša nego što bi bila da nema protuzračenja (Sijerković i Pandžić, 1991).



Slika 1. Apsorpcijske vrpce u spektru elektromagnetskog zračenja za metan, dušik-suboksid, kisik i ozon, ugljik-dioksid, vodenu paru i atmosferu u cijelosti (Arya, 1988)

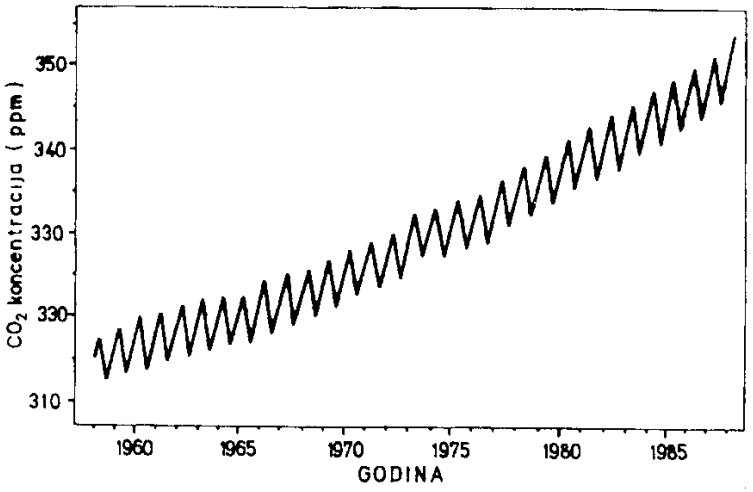
Svojstvo atmosfere da većinom propušta kratkovalno Sunčevo zračenje, a zadržava Zemljino dugovalno, naziva se "Stakleničkі učinak" (učinak staklenika"), jer i staklo ima sličnu propusnost. Sličnost atmosfere i staklenika odnosi se samo na zračenje, a ne i na druge načine prijenosa topline. Plinovi koji najviše pridonose "tome učinku" obično se nazivaju "stakleničkі plinovi" ili "plinovi staklenika".

2.2. "Plinovi staklenika" u industrijskom razdoblju

Mnogobrojna su istraživanja upozorila na činjenicu da je od predindustrijskog razdoblja (1750.-1800.) do sada znatno povećana koncentracija većine plinova staklenika i da je to prije svega posljedica ljudskih aktivnosti.Pojedini među tim plinovima imaju dugi "vijek života" u atmosferi, od nekoliko desetljeća do nekoliko stoljeća, pa je zbog toga njihov utjecaj kao klimatskog čimbenika dugotrajan i važan.

S obzirom na to, kao najvažniji plinovi staklenika, čija je koncentracija u atmosferi ovisna o ljudskim djelatnostima, smatraju se: ugljik-dioksid (CO_2), metan (CH_4), klorofluorougljici (CFC_s), dušik-suboksid (N_2O) i troposferski ozon (O_3).

Prema novijim mjerenjima (WMO, 1990), koncentracija CO_2 je potkraj 80-ih godina bila 353 ppmv (parts per million by volume-čestica na milijun čestica u zraku), pa je oko 25% veća u usporedbi s predindustrijskom (280 ppmv). Sadašnji obujmeni udjel CO_2 veći je nego ikad u proteklih 160 tisuća godina (Schneider, 1990). Zahvaljujući antropogenoj aktivnosti koncentracija se u devetom desetljeću povećavala prosječno 0,5% godišnje. Ugljik-dioksid zadržava se u atmosferi 50-100 godina. Na sl. 2. prikazano je povećanje koncentracije CO_2 na Havajima (Mauna Loa) u razdoblju 1958.-1988.



Slika 2. Srednje mjesečne koncentracije ugljik-dioksida u atmosferi, Mauna Loa (Havaji), u razdoblju 1958-1988. (Linden, 1990).

Sadašnja koncentracija metana u atmosferi je 1,72 ppmv, pa je više nego dvostruko veća nego u predindustrijskom razdoblju (0,8 ppmv). Njegovo prosječno godišnje povećanje iznosi 0,9 %. Metan se razmjerno kratko zadržava u atmosferi, od 7 do 10 godina. Glavni antropogeni uzroci povećavanju koncentracije metana jesu: uzgajanje riže, uzgoj domaće stoke (preživača), izgaranje biomase, eksploatacija ugljena i nafte.

Dušik-suboksid ima koncentraciju 310 ppbv (parts per billion by volume), što je 8% više nego u predindustrijskom razdoblju. U razdoblju 1980.-1989. prosječno je godišnje povećanje koncentracije bilo 0,25%. Taj se plin zadržava u atmosferi oko 150 godina. Uzroci njegovu povećavanju u atmosferi jesu: izgaranje fosilnih goriva i biomase, gnojidba obradivih površina i drugo.

Klorofluorougljici nisu prirodni plinovi nego su posljedica isključivo ljudskih, industrijskih djelatnosti, pa ih u predindustrijskom razdoblju nije bilo u atmosferi. Izvor su im različite kemikalije koje služe kao rastvarači, zatim kao plinovi koji se upotrebljavaju u raspršivačima i u rashladnim uređajima. Sadašnja im je koncentracija u atmosferi oko 0,26 ppbv. U 80-im godinama ovoga stoljeća njihov obujmeni udjel povećavao se oko 4% godišnje, što je više nego bilo kojeg drugog plina staklenika. Razdoblje njihova zadržavanja u atmosferi veće je od 50 godina, a za CFC-12 iznosi čak 110 godina.

Ozon je vrlo djelotvoran plin staklenika, osobito u gornjoj troposferi i nižoj stratosferi (na visinama 20-35 km), gdje mu je koncentracija najveća. Njegova koncentracija u troposferi je promjenljiva. Smatra se da iznosi oko 35 ppbv, dok je predindustrijska koncentracija procijenjena na 15 ppbv. Godišnje povećanje u nižih 8 km troposfere iznosi na sjevernoj polutki oko 1%. Uzrok povećavanju troposferskog ozona jesu fotokemijske reakcije različitih plinova koje proizvodi industrija ili potječu iz vozila. Kad je posrijedi stratosferski ozon, mjerenja su očitovala činjenicu da je u protekla dva desetljeća nastupilo smanjivanje njegove koncentracije, koje je iznosilo prosječno nekoliko postotaka godišnje. To se povezuje s djelovanjem klorofluorougljika (Poje, 1990). Godine 1996. u visokim širinama i polarnim krajevima sjeverne polutke Zemlje koncentracija ozona u razdoblju siječanj-ožujak bila je 20-30% manja nego u razdoblju 1957.-1979. (WMO, 1997a).

Općenito se može zaključiti da je povećanje koncentracije plinova staklenika u atmosferi najvećim dijelom posljedica izgaranja fosilnih goriva. Tome najviše pridonose proizvodnja energije i promet. Energetski sektor uzrokuje 2/3 povećanja koncentracije ugljik-dioksida, 1/3 metana i čak 85% dušik-suboksida (WMO, 1991a). Najveći doprinos povećavanju koncentracije troposferskog ozona daju motori koji sagorijevaju benzin.

2.3. Klimatski učinak povećanja "stakleničkih plinova"

S obzirom na predočene činjenice moglo bi se pretpostaviti da povećanje koncentracija plinova staklenika u industrijskom razdoblju utječe na bilancu zračenja zbog povećanja protuzračenja atmosfere, a time i na promjene klime.

Najveći doprinos povećanju prirodnog učinka staklenika od predindustrijskog razdoblja do sada potječe od ugljik-dioksida (61%), veliki je i od metana (17%), dok je udio klorofluorougljika 12%, a dušik-suboksida 4% (WMO, 1990). Povećanje količine vodene pare u stratosferi, kao posljedica emisije metana, sa 6% pridonosi "neprirodnom" povećanju učinka staklenika. Procjene desetogodišnjih iznosa povećanja protuzračenja atmosfere zbog povećane koncentracije plinova staklenika pokazuju da je u zadnjim desetljećima udio ugljik-dioksida smanjen na 56%, ponajviše zbog povećanja udjela klorofluorougljika.. Doprinos metana je smanjen na 11%, dok dušik-suboksid sudjeluje sa 6%, a stratosferska vodena para s 4%.

Valja istaknuti da povećanje protuzračenja zbog antropogenog povećanja koncentracije plinova staklenika nisu jedine promjene radijacijskog klimatskog potencijala. On se mijenja i o ovisnosti o promjenama Sunčeva zračenja, količine aerosoli u atmosferi i albeda, sposobnosti reflektiranja zračenja.

Utvrđeno je (Schneider, 1990) da desetogodišnje varijacije Sunčeva zračenja mogu biti usporedive s dodatnim učinkom plinova staklenika. Međutim, u usporedbi s učinkom staklenika, koji je konzistentan, promjene Sunčeve zračenja imaju različite predznake i intenzitete. To ograničava mogućnosti reagiranja klimatskog sustava na njih, pa su u dugom razdoblju, kao što je to jedno stoljeće, klimatski manje utjecajne od učinka staklenika.

Atmosferske aerosoli, posebice one koje dospijevaju u stratosferu nakon jakih vulkanskih erupcija, imaju veliki utjecaj na bilancu zračenja. Taj je utjecaj suprotnog znaka od učinka staklenika. Njegov doprinos smanjenju bilance zračenja u hemisferskim i globalnim razmjerima tijekom desetljeća može biti istog reda veličine kao što je to učinak staklenika. Regionalni i kratkovremenski učinci vulkanskih erupcija mogu biti veliki.

Industrijska emisija sumpora, koja je u proteklih stotinjak godina u globalnim razmjerima udvostručena, doprinosi formiranju oblaka, čime se povećava albedo, reflektivnost Sunčeva zračenja, što snizuje temperaturu na Zemlji. Utjecaj toga čimbenika teško je procijeniti, ali se pretpostavlja da je on usporediv s doprinosom učinka staklenika početkom ovoga stoljeća. Regionalni učinci mogu biti znatno veći.

Uz sve naznačeno, valja istaknuti da je teško procijeniti stvarni doprinos povećanog učinka staklenika stanju klime na Zemlji. Brojne su, i još nedovoljno istražene, međusobne ovisnosti unutar klimatskog sustava Zemlje. Pojedine od njih mogu pojačati, a druge smanjiti učinak staklenika. Antropogena emisija CO_2 samo je dio, i to manji, neprestanih tokova toga plina između atmosfere, oceana i biosfere. Viša temperatura oceana smanjuje sposobnost mikroorganizama u njemu prema upijanju CO_2, čime se povećava njegova koncetracija u atmosferi. Slični su učinci i krčenja šuma na velikim područjima. Unutar klimatskog sustava postoje i tzv. povratni mehanizmi. Zatopljenje atmosfere može povećati ishlapljivanje oceanske vode, a time i količinu vodene pare u atmosferi. To može pridonijeti povećanju naoblake, povećanom albedu Sunčeva zračenja i snižavanju temperature. Taj istii poticaj može imati i suprotan učinak: povećanje vodene pare doprinos je većoj apsorpciji Zemljinog dugovalnog zračenja, što pojačava učinak staklenika.

2.4. Klimatski modeli i buduće promjene klime

Za izračunavanje buduće promjene klime zbog antropogenog povećanja učinka staklenika upotrebljavaju se numerički klimatski modeli (Pandžić, Čapka i Sijerković, 1993; Penzar i suradnici, 1996). Takvi su modeli slični onima za predviđanje vremena. U njima se pretežito razmatra atmosferska cirkulacija, a osnova su im jednadžbe koje opisuju dinamiku atmosfere. Fizikalni procesi u atmosferi opisuju se nizom parametara koji su određeni na osnovi mjerenja u sadašnjim klimatskim okolnostima. Tim se parametrima mogu pridijeliti i pretpostavljeni iznosi u budućnosti, što omogućava dobivanje procjena o vjerojatnim promjenama klime. Valja istaknuti da sadašnji klimatski modeli ne sadrže brojne ovisnosti koje postoje između različitih sastojaka klimatskog sustava. U novije vrijeme u uporabi su složeniji modeli koji povezano razmatraju atmosfersku i oceansku cirkulaciju. Zbog različitog pristupa uvažavanju povratnih veza koje postoje između pojedinih dijelova klimatskog sustava, modeli se razlikuju već u opisivanju sadašnje klime, a još više pri simuliranju budućeg stanja. Ipak, oni omogućavaju dobivanje grubih procjena buduće klime zbog promjena klimatskih činitelja.

Svi izračuni buduće promjene klime zbog antropogenog povećanja učinka staklenika uvažavaju povećanje koncetracije CO_2. Rezultati su različiti i zbog različitih pretpostavki o iznosu tog povećanja. Uz uvažavanje pretpostavke o udvostručenju njegove koncentracije, što se može dogoditi oko 2030. godine, procjene globalnog prizemnog zatopljenja prilično se razlikuju (od 1,9 do 5,2 °C), pri čemu je vjerojatno najbolja procjena 2,5 °C (Penzar i suradnici, 1996). Simulacije pokazuju i pospješivanje hidrološkog ciklusa, koje se očituje povećanjem količine oborine i isparavanja za 3-15%, što upozorava i na neizvjesnost glede zaliha vode u tlu. Modeli upozoravaju i na porast razine svjetskog mora, koji bi bio 3-6 puta veći od sadašnjeg 1,5-2,5 mm u godini. Uz najnepovoljnije zadane uvjete razina mora godine 2030. bila bi 18 cm viša od sadašnje.

Najnovije procjene (WMO, 1997$_b$) malo ublažavaju iznose globalnih promjena. Prema njima, godine 2100. temperatura bi bila oko 2 °C (1-3,5 °C) viša, a razina svjetskog mora oko 50 cm (15-95 cm) viša u usporedbi sa stanjem godine 1990.

Valja istaknuti da su regionalne promjene klime zbog promjena antropogenih činitelja, a koje proistječu iz klimatskih modela, prilično različite po intezitetu u usporedbi s globalnim. Različitost se očituje i u pojedinim godišnjim dobima, što je izrazitije u raspodjeli oborine nego temperature zraka.

3. Zaključak

Od sredine 19. stoljeća do sada globalna temperatura zraka na površini Zemlje porasla je 0,3-0,6 °C. U istome je razdoblju uočeno povlačenje većine planinskih ledenjaka, a nastupilo je i povišenje razine svjetskog mora.

Globalno zatopljenje vremenski se podudara s povećanjem koncentracije pojedinih plinova, prirodnih sastojaka atmosfere, kao što su to: ugljik-dioksid, metan, dušik-suboksid i troposferski ozon. Povećanje njihove koncentracije posljedica je antropogenih aktivnosti, u vezi s čime su u atmosferu dospjeli i "neprirodni", industrijski plinovi klorofluorougljici.

Plinovi kao što su to: vodena para, ugljik-dioksid, metan, dušik-suboksid, ozon i još neki drugi, znatno utječu na bilancu zračenja u sustavu Zemlja-atmosfera. Oni su uglavnom propusni za kratkovalno Sunčevo zračenje, a pretežito upijaju Zemljino dugovalno. Posljedica toga je pojačano atmosfersko protuzračenje, što u prirodnim uvjetima povisuje temperaturu zraka na površini Zemlje oko 33 °C u usporedbi sa stanjem koje bi bilo u odsutnosti atmosfere. Takvo se djelovanje naznačenih plinova naziva "učinak staklenika", a plinovi a takvim utjecajem "plinovi staklenika".

Klimatski modeli, koji su pojednostavljena matematička prezentacija vladanja složenog klimatskog sustava, u svojim izračunima promjene globalne temperature zbog antropogenih aktivnosti očituju sukladnost s opaženim zatopljenjem na Zemlji u proteklih stotinjak godina.

Sukladnost teoretskih izračuna i stvarnog stanja ne omogućava da se uočeno globalno zatopljenje klime sa sigurnošću pridijeli utjecaju "neprirodnog" pojačanja učinka staklenika. Razlozi su tome: prvo, što u velikom dijelu promatranog razdoblja broj i raspored meteoroloških postaja nije bio optimalan za stjecanje stvarne predodžbe o klimi i njezinim promjenama; drugo, što klimatski sustav sadrži prirodne varijacije različitih vremenskih skala, pa se ne može zaključiti da je uočeno zatopljenje statistički signifikantno i da izlazi iz okvira prirodnih promjena klime; treće, postojeći klimatski modeli vrlo su pojednostavljeni prikaz složenog klimatskog sustava, pa u njima nisu dovoljno uključena brojna međudjelovanja unutar toga sustava, jednako kao ni sve vrste antropogenih utjecaja. S obzirom na to sukladnost teoretskih izračuna s opaženim zatopljenjem gubi na pouzdanosti i važnosti.

Neovisno o tome, rezultate klimatskih modela o zamjetnom globalnom zatopljenju u sljedećim desetljećima i o drugim promjenama u klimatskom sustavu, koji se povezuju s daljnjim antropogenim pojačavanjem učinka staklenika, valja shvatiti ozbiljno.

Znanstvenici posvećuju doličnu pozornost mogućim promjenama klime u budućnosti, o čemu, među drugim, svjedoči i Druga svjetska konferencija o klimi održana 1990. (WMO, 1991b). Konferencija o prirodnom okolišu i održivom razvoju, održana u Brazilu 1992., svojim rezolucijama o klimi pokazala je da je svijet sve više svjestan ozbiljnosti teškoća koje mogu uzrokovati promjene klime kao posljedice ljudskih aktivnosti.

U nas ne postoje sustavna mjerenja stakleničkih plinova. Neprijeporno je, međutim, da uz druga prisutna onečišćenja (Šojat i drugi, 1996), u atmosferu iznad Hrvatske dospijevaju iz naših izvora onečišćenja, ali i iz okolnih područja, i plinovi koji pridonose povećavanju stakleničkog učinka. Istraživanja temperaturnih promjena upozoravaju na prisutnost tendencije zatopljenja u ovome stoljeću.

Literatura

Arya, S.P., 1988. Introduction to micrometeorology. Academic Press, San Diego

Linden, R.S., 1990: Some coolness concerning global warming. Bull. Amer. Met. Soc., Vol. 71, 288-299.

Mitchell, J.M. et al., 1966: Climate change. WMO, Tecnical Note No. 79, Geneva

Pandžić, K., Čapka, B. i M. Sijerković, 1993: Uzroci klimatskih promjena i klimatski modeli. Izvanr. meteorol. hidrol. prilike Hrvat., Vol. 16, 117-125.

Penzar, R. i suradnici, 1996: Meteorologija za korisnike. ©kolska knjiga, Zagreb

Poje, D., 1990: Uloga ozona u atmosferi. Pomorski zbornik, 28, Rijeka, 655-679.

Schneider, S.H., 1990: The global warming debate heats up: An analysis and perspective. Bull. Amer. Met. Soc., Vol. 71, 1292-1304.

Sijerković, M. i K. Pandžić, 1991: Efekt staklenika i njegov utjecaj na klimatske promjene. Pomorski zbornik, 29, Rijeka, 523-547.

WMO, 1990: Scientic assessment of climate change. Report prepared for IPCC, Geneva.

WMO, 1991a: The atmosphere of the living planet Earth. Geneva

WMO, 1991b: Second world climate conference. Bull. WMO, Vol. 40, No. 2, Geneva, 135-139

WMO, 1997a: WMO statement on the status of the global climate in 1996. WMO-No. 858, Geneve.

WMO, 1997b: World climate news. No. 10, Geneva.

Tema 4
Onečišćenje unutrašnje atmosfere

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Šega, K i Fugaš, M.[1]

Pregled istraživanja onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima

An Overview of Indoor Air Pollution Assessment

Summary: *An overview of indoor air pollution assessment performed in Zagreb during the period of the last twenty years is presented. The first investigations started in mid seventies by assessing the human exposure to lead. Afterwards other pollutants like SO_2 and Mn were included. After these pilot studies, serious investigations were performed as a part of International Joint Projects within IMROH and WHO/UNEP, or USEPA. Population characteristics, dwellings and commuting were scanned, and microenvironments of interest determined. Several methods for pollutant sampling and analysis were adopted or developed. Pollutant concentrations (TSP, RSP, NO_2, NH_3, HCHO, settled dust, polycyclic aromatic hydrocarbons) were measured during summer and winter period, always keeping in mind possible weekly rhythm. Time budget for each population group was determined. A dynamic model for assessing human exposure was developed, and exposure distributions calculated, with the respect to population subgroup, season and microenvironment characteristics, and evaluated to the existing limit or guideline values.*

Ozbiljnija istraživanja onečišćenja zraka zatvorenih, neradnih prostora (bez izvora onečišćenja koji su uvjetovani radnim procesom) započela su u Zagrebu sredinom sedamdesetih. Proračunate su izloženosti stanovnika nekim od onečišćenja koja penetriraju iz vanjske atmosfere (SO_2, Pb i Mn). Rezultati su prikazani na International Conference on Environmental Sensing and Assessment in Las Vegas 1975 (1), skupu koji predstavlja prekretnicu u smislu značajnosti i metodologiji pristupa problemu ljudske izloženosti onečišćenjima zraka (2).

Slijedeći je korak bio izučavanje izloženosti ugljik monoksidu. Nakon prethodne pilot studije (3), provedeno je detaljno istraživanje u sklopu WHO/UNEP programa. Odrepivane su koncentracije u domaćinstvima i na radnim mjestima, koncentracije na ulicama mjerene na visini prozora, te osobne izloženosti uporabom osobnih sakupljača (4,5). Najbolje se slaganje pokazalo izmepu koncentracija mjerenih osobnim sakupljačima i koncentracija u domaćinstvima, što je očito posljedica visokog postotka vremena provedenog kod kuće. Pokazalo se ujedno da su kuhanje i pušenje dominantni izvori navedenog onečišćenja. Istraživanje je nastavljeno u drugim mikrookolinama poput dječjih vrtića, dječje bolnice, domova umirovljenika (6) i trgovina (7). U navedenim okolinama glavni je izvor predstavljala penetracija onečišćenja iz vanjske okoline. Uočen je bitan doprinos blizine prometa kao izvora, koji dominira nad

1 K. Šega i M. Fugaš, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

sezonskim (grijanje) i kratkotrajnim varijacijama (vremenski uvjeti, dnevni ciklus). Istraživanje je prošireno i na druga onečišćenja te su simultano obrapeni i sumpor dioksid, amonijak, ukupne i respirabilne lebdeće čestice (4,5,6,8,9,10,11), kao i koncentracije formaldehida u zatvorenom prostoru (12).

Najobimnije istraživanje (13) provedeno je u sklopu trogodišnjeg (1986.-89.) projekta IMI-USEPA Joint Project 573 : Indoor air pollution as a relevant factor in human exposure. Istraživanje je kao cilj imalo razvoj i testiranje dinamičkog modela izloženosti ljudi onečišćenjima zraka, koji bi omogućio procjene individualnih kao i izloženosti pojedinih populacijskih skupina s obzirom na razine koncentracija onečišćenja u različitim mikrookolinama, pojedine značajke tih okolina, te udjela vremena koje ljudi provode u njima. U tu je svrhu bilo nužno razviti, te kontinuirano popunjavati baze podataka o razinama koncentracija, te vremenima boravaka u pojedinim mikrookolinama, kao i bazu podataka o glavnim značajkama tih okolina.

Podaci o domaćinstvima (2416) i njihovim članovima sakupljeni su anketom koju su provodili studenti završne godine socijalne psihologije. Sakupljeni su podaci o broju ukućana, broju djece, starosti zgrade, načinu gradnje i lokaciji, površini stambenog prostora, vrsti goriva koje se koristi pri kuhanju, odnosno za zagrijavanje prostora, vrsti i starosti namještaja i podnih obloga.

Podaci o vremenima boravaka u različitim mikrookolinama (Time budget) sakupljeni su ispunjavanjem dnevnika u koji su pojedinci (razvrstani u četiri skupine: učenici, studenti, zaposleni, umirovljenici - ukupno 172) upisivali mjesto svog boravka (unutra (kod kuće, radno mjesto, ostalo), vani (grad, ostalo), prijevoz (tramvaj, autobus, automobil) - ukupno 8) u intervalima od 15 minuta, kroz razdoblje od tjedan dana.

Provedeno je mjerenje koncentracija dušik dioksida, amonijaka, formaldehida i taložne prašine u kuhinjama i dnevnim sobama devedest domaćinstava tijekom tjedan dana ljeti, te ponovno zimi. Pokazala se dobra korelacija izmepu razina onečišćenja zraka u kuhinji i dnevnoj sobi, pokazujući dobru izmjenu zraka izmepu navedenih prostorija. Dokazana je značajnost razlika u razinama koncentracija dušik dioksida izmepu domaćinstava koja koriste plin kao energent (zasebno zemni plin, odnosno propan-butan) i onih u kojima se plin ne koristi. Takoper se pokazalo da su razine značajno više pri uporabi zemnog plina u odnosu na propan-butan (14). Značajne su i korelacije izmepu razina formaldehida, te vrste i starosti namještaja, kao i razina amonijaka i broja pušača, odnosno popušenih cigareta.

Aktivnim sakupljačima uzoraka odrepene su koncentracije ukupnih i respirabilnih lebdećih čestica, te formaldehida u deset osnovnih škola i deset vrtića, tijekom ljetnog i zimskog razdoblja. Koncentracije formaldehida su značajno niže u zimskom razdoblju bez obzira na kontinuirane izvore (namještaj, podne obloge, zavjese), najvjerojatnije kao posljedica razlika u temperature zraka, njegove vlažnosti, a naročito u provjetravanju i insolaciji. Koncentracije su često prelazile predloženu graničnu vrijednost (100 μgm^{-3}: 30 minuta), a najnepovoljnije stanje je utvrpeno u dječjem vrtiću smještenom u montažnoj zgradi (400 μgm^{-3}).

Mjerenja razina formaldehida provedena su i u radnim prostorima deset banaka (23 prostorije). Na tri su mjerna mjesta utvrpene povišene koncentracije.

Nastavljeno je s mjerenjima dušik dioksida, amonijaka i formaldehida u šest prodavaonica namještaja (8 mjernih mjesta). Na tri su mjerna mjesta dnevne prosječne koncentracije formaldehida prelazile 100 μgm^{-3}, a na jednom i razinu od 200 μgm^{-3}.

Za istraživanje razina koncentracija u prometu mjereni su dušik dioksid, amonijak i formaldehid u vozilima triju tramvajskih linija koje pokrivaju pretežiti dio tramvajske mreže. Izmjerene su relativno visoke razine koncentracija dušik dioksida, naročito ljeti, najvjerojatnije kao posljedica ispušnih plinova motora s unutrašnjim sagorijevanjem.

Ostatak rada na projektu predstavljao je razvoj dinamičkog modela izloženosti, te njegovo testiranje i validacija. Kao koeficijenti pri proračunu izloženosti korištene su prije opisane vrijednosti koncentracija i vremena boravaka.

Rad na slijedećem projektu IMI-USEPA Joint project JP 869: Exposure to particles and particle associated pollutants (1989.-92.), predstavljao je direktni nastavak i proširenje ranije opisanog posla. Razvijene su metode za sakupljanje i analizu policikličkih aromatskih ugljikovodika u malim uzorcima zraka, te potom korištene za odrepivanje njihovih razina u vanjskoj okolini i zatvorenim prostorima. Istraživanja su uključivala deset spojeva, no naglask je pri interpretaciji rezultata bio na benzo-apirenu, kao predstavniku skupine s izrazitom kancerogenošću. Mjerene su razine onečišćenja tijekom ljeta i zime kroz period od tjedan dana, uz pomoć šesnaest ispitanika i to kao: osobna izloženost, koncentracije u domaćinstvu, u vanjskoj atmosferi neposredno uz domaćinstvo, te u prometu. Posebno su analizirani uzorci sakupljeni tijekom radnog i neradnog dijela tjedna. Vrlo su značajne razlike izmepu koncentracija izmjerenih u ljetnom i zimskom (mnogo više) periodu, što se pripisuje većoj aktivnosti izvora i slabijoj insloaciji (fotokemijska razgradnja), te nižoj temperaturi zraka. Razine su niže od opisanih u literaturi za druge sredine, vjerojatno kao posljedica slabog korištenja ugljena i drva kao energenata pri kuhanju i zagrijavanju prostora.

Slijedeći projekt pod nazivom Joint project IMI-USEPA JP 240: Air pollutant exposure distributions and their evaluation with respect to the proposed limit values (1995.-98.) kao cilj ima odrepivanje razdioba izloženosti onečišćenjima zraka za ranije navedene četiri populacijske podskupine korištenjem spomenutog dinamičkog modela izloženosti. Proračunate razdiobe eksperimentalnih rezultata prilagopivane su teorijskim razdiobama (normalna, log-normalna, gama, erlag i Weibull), te njihova prolagodba testirana Kolmogorov-Smirnov testom.

Razdiobe izloženosti dušik dioksidu (15) proračunate su za različite kombinacije populacijskih skupina, korištenja plina kao energenta i godišnjeg doba. Pokazuju izrazitu sezonsku ovisnost kao i ovisnost o uporabi plina u domaćinstvu. Prilagopuju se log-normalnoj, odnosno kombinaciji (zbroju) normalne i log-normalne razdiobe. Usporedba s graničnim vrijednostima pokazuje da je problem povišenih izloženosti zanemariv.

Razdiobe izloženosti amonijaku (16) obrapene su s obzirom na sezonu, populacijsku skupinu te dvije kategorije lokacije domaćinstava, gradski centar i šire područje (neposredne blizine zelenih površina). Razdiobe izloženosti pokazuju sezonsku ovisnost (niže zimi), te niže vrijednosti u centru grada (penetracija vanjskog zraka). Prilagopuju se normalnoj, zbroju normalnih, te Wibullovoj i Eralngovoj razdiobi. Usporedba s graničnom vrijednošću pokazuje da ne postoji problem izloženosti amonijaku u Zagrebu.

Pri utvrpivanju izloženosti formaldehidu (17), domaćinstva su shodno prije navedenom podijeljena u dvije skupine s obzirom na vrstu i starost namještaja. Ponovno su uzete u obzir populacijske skupine te godišnje doba. Rezultati pokazuju velike razlike, kako s obzirom na iznose, tako i s obzirom na oblik razdiobe. Razdiobe za skupinu sa starijim namještajem, odnosno namještajem od punog drva ljeti se prilagopuju Weibullovij, a zimi log-normalnoj razdiobi, dok se one koje uključuju domaćinstva s novijim namještajem izrapenim od iverice, bez obzira na godišnje doba, prilagopuju gama razdiobi. Usporedba s predloženom graničnom vrijednošću ne pokazuju problem izloženosti za normalne, zdrave osobe, no isto tako pokazuju da je moguće očekivati probleme unutar populacije osjetljivih osoba kod kojih se javljaju teškoće već pri izloženosti nižim koncentracijama formaldehida.

Istraživanje razdioba izloženosti benzo-a-pirenu (18) pokazuju sezonsku razliku od nekoliko redova veličine (niže ljeti). Bez obzira na niske izloženosti u domaćinstvima uvijek je potrebno obratiti pažnju na prisutnost benzo-a-pirena zbog njegovog kancerogenog učinka.

Opisana istraživanja predstavljaju osnovu za odrepivanje zdravstvenog rizika onečišćenja zraka, te je slijedeći potrebni korak njegov proračun uz pomoć dobivenih rezultata i podataka dobivenih epidemiološkim istraživanjima u svrhu odrepivanja funkcija izmepu izloženosti i zdravstvenih učinaka.

Literatura

1. Fugaš,M.: Assessment of Total Exposure to an Air Pollutant, Proceedings of the International Symposium on Environmental Monitoring, Las Vegas 1975, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., New York 1976, 2., 38-5,1-3.(1977) 279-286.
2. Fuga,M.: Assessment of true exposure to air pollution, Environment International,12 (1986) 363-367.
3. Paukovič,R., EICHHORN,E., GOJNIĆ,S. and FUGAŠ,M.:Koncentracije ugljičnog monoksida u stambenim prostorijama (Concentration of carbon monoxide in the air of residences), Zaštita atmosfere 11 (1978) 19-20.
4. World Health Organization: Human Exposure to Carbon Monoxide and Suspended Particulate Matter in Zagreb, Yugoslavia (M.Fugaš, principal investigator) WHO Int. Doc. No. EFP/82.33, pp.78, World Health Organization, Geneva 1982.
5. Fugaš,M., Šega,K. and Šišović,A.: Study of Personal Exposure to Airborne Respirable Particles and Carbon Monoxide, Environmental Monitoring and Assessment 2 (1982) 157-170.
6. ŠIšović,A. and Fugaš,M.: Indoor Concentrations of Carbon Monoxide in Selected Urban Microenvironments, Environ. Monitoring and Assessment 5 (1985) 199-204.
7. Šišović, A. and Fugaš,M.: Survey of Carbon Monoxide Concentrations in Selected Urban Microenvironments, Environ Monitoring and Assessment 9 (1987) 93-99.
8. Racionalizacija potrošnje energije poboljšanjem građevinsko-tehničkih konstrukcijskih i fizikalnih osobina zgrada i prostorne organizacije naselja. Ekološki aspekti. (Economization of energy expenditure by improving building constructions and physical properties and urban planning. Ecological aspects.).Principal investigator: M.Fugaš. Internal report to the Research Council of the Republic of Croatia, IMROH, Zagreb, 1983. pp- 101.
9. Fugaš,M. and deKoning, H.: Comparative Analysis of Indoor and Outdoor TSP concentrations in Bombay, Toronto and Zagreb. Methods for Assessing Exposure of Human and Non-Human Biota. R.G.Tardiff and B.Goldstein Eds. SCOPE 1991. John Willey and Sons Ltd. 1991.,pp.199-204
10. Šega,K., Fugaš,M., Kalinić,N. and Šišović,A.: Indoor-outdoor Relationship for Respirable Particles,Total Suspended Particulate Matter and Smoke Concentrations in Modern Office Buildings, Environ. Int. 2 (1986) 71-74.
11. Šišović,A., Šega,K. and Kalinić,N.: Indoor/outdoor Relationship of Ammonia Concentrations in Selected Office Buildings. The Science of the Total Environment 61 (1987) 73-77.

12. Kalinić,N., Fugaš,M., Šega,K. and Šišović,A.: Formaldehyde Levels in Selected Indoor Microenvironments, Environ.Int. 12 (1986) 297-299.
13. Indoor Air Pollution as a Relevant Factor in Human Exposure. Final Report. (M.Fugaš principal investigator) EPA/YU Joint Foundation Project 573. IMROH, Zagreb 1989. pp 59.
14. Šega, K. and Fugaš, M.: Nitrogen dioxide Concentrations in Residences, Indoor and Ambient Air Quality Publications Division, Selper Ltd. London 1988, 493- 496.
15. Šega, K.: Distributions of long-term household exposure of different population groups to nitrogen dioxide, JEAEE, 5 (1995) 35-43.
16. Šega, K.: Distributions of long-term household exposure to ammoinia, Environmental Management and Health, 7 (1996) 17-20.
17. Šega, K. and Kalinić, N.: Formaldehyde exposure distributions in Zagreb households, Ecological chemistry, 5 (1996) 6972.
18. Šega, K. and Šišović, A.: Exposure distribution to benzo-a-pyrene in Zagreb, Proceedings of the 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate "Indoor Air '96", July 21-26, 1996, Nagoya, Japan, Vol. 3 (1996) 101-106.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Kalinić, N., Šega K., i Vađić V.[1]

Formaldehid u zraku zatvorenih prostora

Sažetak: *Tijekom zadnjeg desetljeća provedena su mjerenja HCHO u raznim mikrookolinama. Objekti u kojima su se mjerenja provodila bili su različite starosti, načina gradnje (od klasične do montažne), upotrijebljenog materijala te unutarnje opreme prostora. Uzorkovanje HCHO bilo je aktivno i pasivno, a analize su vršene spektrofotometrijski, Schryver-ovom i kromotropnom metodom na spektrofotometrima UNICAM SP 600 i CECIL 9000. Izmjerene koncentracije HCHO kretale su se od nekoliko mikrograma do preko 1000 μg/m^{-3} zraka. Mjerenja su se provodila u zimskom i ljetnom razdoblju, budući da je porast otpuštanja HCHO linearna funkcija temperature i relativne vlage.*

Formaldehyde in Indoor Air

Summary: *Formaldehyde (HCHO) is a widely used chemical. Plywood and particle board, commonly used as building and furnishing materials, are the major sources of HCHO in the indoor air. The common effects of formaldehyde exposure are various symptoms caused by irritation of the mucosa in the eyes and upper airways.*

Formaldehyde concentrations were measured in ten kindergartens and ten schools (one room in each), in 16 offices of 8 office buildings and in 9 living rooms and 2 kitchens of 9 apartments over winter and summer.

The buildings were of different age and make, ranging from the classical (brick and concrete) to the modern type of construction using prefabricated parts. Formaldehyde levels varied from 8 to 804 μg/m^3, exceeding the recommended limit value (WHO) of 120 μg/m^3 in four kindergartens, one school, six offices and two apartments.

The levels were in most cases significantly higher in summer than in winter, and manifested a gradual decrease over the eight years of measuring. Since the decrease in HCHO has been rather slow, the use of materials which release low concentrations of HCHO is advised.

1 Nataša Kalinić, Krešimir Šega i Vladimira Vađić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

Uvod i cilj rada

Zbog svoje široke primjene formaldehid (HCHO) je prisutan u svim medijima okoliša. Posebno je znakovita njegova prisutnost u zraku zatvorenih prostora, budući da pripada grupi spojeva koje otpuštaju materijali korišteni za gradnju i opremu prostora, proizvod su ljudskih aktivnosti, a manjim dijelom prodiru i iz vanjske atmosfere. Interes za te spojeve porastao je s obzirom da čovjek oko 80% ukupnog vremena provede u zatvorenom prostoru (stan, poslovni prostor, trgovine, škola, vrtić, kazalište, kinodvorane, prijevozna sredstva itd.(1).

Mogući izvori formaldehida u zatvorenom prostoru su: cigarete i drugi duhanski proizvodi, namještaj od iverice, urea-formaldehidna pjena kao sredstvo za izolaciju (UFFI) u zgradarstvu, izgaranje plina u domaćinstvu, lakovi za parkete, sagovi i zavjese, boje i sredstva za dezinfekciju i sterilizaciju. Porast otpuštanja formaldehida upravo je proporcionalan temperaturi i vlazi, a obrnuto proporcionalan broju izmjena zraka u zatvorenim prostorima. Prema nekim podacima povećanje temperature od 7 °C u intervalu od 14 do 35 °C udvostručuje otpušteni formaldehid, a to isto se događa i s povećanjem relativne vlage u intervalu od 30 do 70% (2), a prema drugima porast temperature od 1 °C odgovara porastu koncentracije formaldehida od 11% (3).

Formaldehid je nadražljivac gornjeg dijela respiratornog trakta, prag mirisa mu je 60 $\mu g/m^3$ (za osjetljivu populaciju i niži) (4), a zbog svoje sveprisutnosti i utjecaja na zdravlje ljudi počeli smo intenzivnije izučavati ovo onečišćenje istovremeno kada i u drugim naprednim zemljama.

Cilj naših istraživanja bio je odrediti razine koncentracija formaldehida u raznim mikrookolinama, pronaći optimalne metode uzorkovanja i analize, te ukazati na postojeće probleme i mogućnosti sanacije.

Osim toga, ukazivanjem na problem prisutnosti formaldehida u zraku zatvorenih prostora željelo se pridonijeti uključivanju formaldehida u Uredbu o graničnim (GV) i preporučenim (PV) vrijednostima kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj. Prema preporukama Radne grupe za kakvoću zraka u prostorijama (Indoor Air Quality, IAQ) europske regije Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) (4,5) prosječna dnevna koncentracija formaldehida ne bi smjela prelaziti 120 $\mu g/m^3$, pa smo prema toj vrijednosti, budući da se radilo o kratkotrajnim ciljanim mjerenjima, interpretirali naše rezultate.

Uzorak i metoda

Mjerenja masene koncentracije formaldehida uz praćenje temperature i relativne vlage provedena su u deset dječjih vrtića i deset škola (u svakom objektu jedna soba), osam poslovnih zgrada sa šesnaest mjernih mjesta i devet stanova (devet dnevnih soba i dvije kuhinje). Budući da starenjem objekta dolazi do smanjenja otpuštanja formaldehida, u pet vrtića mjerenja su ponovljena nakon osam godina.

Uzorkovalo se aktivnim sakupljačima (držač s filtar papirom za uklanjanje čestica, ispiralica s apsorpcijskom otopinom za vezanje formaldehida, membranska pumpa i plinski sat za kontinuirano bilježenje volumena proteklog zraka), a u laboratoriju je razvijen i pasivni sakupljač za uzorkovanje formaldehida.

Analize su provedene spektrofotometrijski Schryverovom (6) na spektrofotometrima UNICAM SP 600 i CECIL 9000.

Rezultati

Prosječne koncentracije formaldehida izmjerene u zimskom i ljetnom razdoblju u deset vrtića, kao i značajnost razlika između koncentracija HCHO u dva razdoblja mjerenja prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Prosječne koncentracije HCHO u vrtićima ($\mu g/m^3$) izmjerene tijekom zimskog i ljetnog razdoblja i značajnost razlike izmjerenih vrijednosti

Oznaka mjerne postaje	Starost zgrade (godine)	Broj uzoraka	Zima		Ljeto		P
			C	SD	C	SD	
Rm.	7•	14	148	39	424	103	***
Sg.	9	14	49	28	183	50	***
Si. I	12	14	68	19	97	33	**
Si. II	11	14	89	10	57	26	**
Tr.	6	14	44	11	123	50	***
Mih.	9	15	17	9	63	19	***
Am.	44	12	70	14	171	32	***
Gu.	51	14	24	7	61	16	***
Wv.	4	15	40	18	50	11	NZ
Bo.	2	14	46	13	89	18	***

• – montažna zgrada
C – prosječna vrijednost
SD – standardna devijacija
P – razina značajnosti
** – P=0,01
*** – P=0,001
NZ – nije značajna

Najveće izmjerene vrijednosti su u montažnom objektu koji je u vrijeme mjerenja bio star sedam godina. Iz tablice se također vidi da postoji statistički značajna razlika (osim za jedno mjerno mjesto) između masenih koncentracija formaldehida uzorkovanih u zimskom i ljetnom razdoblju. Ponovljenim mjerenjima u pet vrtića, od kojih su tri smještena u istom dijelu grada, a ni u jednom nisu provedena veća obnavljanja unutarnjih prostora, htjeli smo u prvom redu ispitati promjene razina koncentracija HCHO tijekom vremena.

Prosječne masene koncentracije HCHO te statistički iskazane značajne razlike izmjerenih vrijednosti u odnosu na prethodna mjerenja prikazane su u tablici 2. Rezultati pokazuju da je u tri vrtića došlo do značajnog smanjenja koncentracije HCHO (razlika je statistički značajna), dok u montažnom objektu (Rm) sniženje nije statistički značajno, a prosječna koncentracija još uvijek je gotovo tri puta veća od preporuke Svjetske zdravstvene organizacije.

Masene koncentracije HCHO izmjerene u vrtiću SiI su nešto više nego u prethodnim mjerenjima, što se možda može objasniti manjom obnovom prostora, te nabavkom novih didaktičkih pomagala.

Prosječne koncentracije formaldehida izmjerene u deset škola tijekom zimskog i ljetnog razdoblja prikazane su u tablici 3. Vidljivo je da na sedam mjernih mjesta postoji statistički značajna razlika između koncentracija HCHO uzorkovanih u zimskom i ljetnom razdoblju.

U tablicama 4 i 5 prikazane su prosječne koncentracije HCHO izmjerene tijekom ljeta u devet stanova i osam poslovnih zgrada.

Tablica 2. Prosječne koncentracije HCHO ($\mu g/m^3$) izmjerene u dječjim vrtićima tijekom dva razdoblja mjerenja i značajnost razlike izmjerenih vrijednosti

Oznaka vrtića	I razdoblje mjerenja				II razdoblje mjerenja				P
	Starost objekta	N	C	SD	Starost objekta	N	C	SD	
Rm.	7•	14	424	103	15ù	10	328	76	NZ
Sg.	8	14	183	50	16	10	98	23	*
Si I	11	14	97	33	19	10	114	24	*
Tr.	5	14	123	50	13	10	87	21	**
Mih.	8	15	63	19	16	10	34	11	**

• – montažna zgrada
N – broj mjerenja
C – prosječna vrijednost
SD – standardna devijacija
P – razina značajnosti
* – P=0,05
** – P=0,01
NZ – nije značajna

Tablica 3. Prosječne koncentracije HCHO u školama ($\mu g/m^3$) izmjerene tijekom zimskog i ljetnog razdoblja i značajnost razlike izmjerenih vrijednosti

Oznaka mjerne postaje	Starost zgrade (godine)	Broj uzoraka	Zima		Ljeto		P
			C	SD	C	SD	
Si.	20	14	33	15	115	37	***
Tr.	21	14	28	17	39	34	NZ
Sg.	22	11	22	8	33	8	**
D.	4	14	43	17	78	35	***
G.	20	10	38	28	24	9	NZ
V.	100	9	13	11	66	18	***
Tš".	21	16	136	43	189	28	***
Du.	22	16	42	6	58	15	***
Kr.	90	14	33	13	22	8	NZ
Ml.	23	14	9	2	38	7	***

" – namještaj star jednu godinu
C – prosječna vrijednost
SD – standardna devijacija
** – P=0,01
*** – P=0,001
NZ – nije značajna

P – razina značajnosti

Tablica 4. Prosječne koncentracije HCHO u poslovnim zgradama ($\mu g/m^3$) tijekom ljetnog razdoblja mjerenja

Oznaka zgrade	Starost zgrade	Broj uzoraka	C	SD
1a	11	15	91	15
1b	11	15	237	75
2	1	18	190	44
3	1	18	199	45
4	1	16	175	50
5	1	16	74	20
6a	3	5	108	22
6b	22	14	53	9
6c	22	10	68	38
6d	43	13	35	9
6e	3	14	113	19
6f	22	13	39	17
7a	1•	16	804	257
7b	1•	10	503	93
8a	1	8	29	11
8b	1	8	23	18

• – montažni objekt
C – prosječna vrijednost
SD – standardna devijacija

Tablica 5. Koncentracije formaldehida u stanovima ($\mu g/m^3$) tijekom ljetnog razdoblja

Oznaka stana	Starost zgrade	Broj uzoraka	C	SD
MF	50	8	16	7
RPd	49	8	10	7
RPk	49	8	9	4
VM	7	13	166	29
DL	9	8	59	34
KŠd#	16	8	157	64
KŠk	16	8	32	12
VV	2	9	90	11
MČ	30	7	8	3
MA	8	10	80	30
JHμ	73	8	64	16

C - srednja vrijednost
SD - standardna revijacija
d - dnevni boravak
k – kuhinja
– novi namješta, 5 godina star
μ – namještaj 15 godina star

Diskusija i zaključci

U jednom vrtiću zimi, četiri ljeti, jednoj školi ljeti i zimi, šest poslovnih prostora i dva stana ljeti prosječna koncentracija formaldehida prelazi 120 μg/m^3. To se posebno odnosi na montažne objekte (vrtić i poslovna zgrada), gdje je vrijednost koju preporuča Svjetska zdravstvena organizacuja (WHO) višestruko prekoračena, a posebno zabrinjava činjenica da u takovom objektu borave i djeca kao najosjetljiviji dio populacije (7,8).

Budući da smanjenje otpuštanja formaldehida prirodnim putem (provjetravanjem) tijekom više godina nije bilo zadovoljavajuće, tražile su se metode prihvatljive za stvaranje optimalnih uvjeta boravka u takvim prostorima. Tri su glavne mogućnosti za smanjenje otpuštanja formaldehida:

- uklanjanje iverice i zamjena drugim materijalima
- pojačano grijanje praznih zatvorenih prostorija
- kemijsko vezanje emitiranog formaldehida.

Prva mogućnost je najučinkovitija, ali izuzetno skupa. Druga mogućnost je jednostavna za izvedbu, odnosno zahtijeva samo planiranje dodatnog vremena i neznatnih troškova prije korištenja objekta ili, u starijim objektima, tijekom školskih praznika ili godišnjih odmora. Treća mogućnost, najpoznatija je i najčešće korištena metoda. Provodi se tretiranjem zidova prostorije bojama koje u sebi sadrže ureu, amonijeve soli itd. Učinkovito je tretiranje cijelog montažnog objekta s plinovitim amonijakom (NH_3). U svome radu Marutzky (9) pokazao je da je nakon tretiranja montažnog objekta plinovitim amonijakom emisija formaldehida smanjena tri do četiri puta (tablica 6).

Tablica 6. Koncentracije formaldehida i amonijaka u montažnim objektima prije i poslije tretiranja s plinovitim amonijakom

Vrijeme mjerenja*	Masena koncentracija (ppm)	
	Formaldehid	Amonijak
Prije tretiranja	0,20-0,30	0,2
1 mjesec nakon tretmana	0,03-0,04	3,0-5,0
2 mjeseca nakon tretmana	0,05-0,06	1,5-2,0
4 mjeseca nakon tretmana	0,05-0,07	0,3-0,4
11 mjeseci nakon tretmana	0,05-0,07	0,2
24 mjeseca nakon tretmana	0,05-0,07	0,2
48 mjeseci nakon tretmana	005-0,07	0,2

* Izmjereno 3 do 4 sata poslije otvaranja prozora i vrata

Nedostatak metode je u tome što se dva do četiri tjedna poslije tretmana s amonijakom montažni objekt ne može koristiti za stanovanje ili duži boravak. Postoji podatak da se čak i nakon četiri mjeseca može osjetiti dodijavajući miris amonijaka, osobito pri višim temperaturama i nedovoljnom broju izmjena zraka.

U našem istraživanju došli smo do zaključka da je u montažnom vrtiću vrlo teško odabrati odgovarajući način smanjenja emisije formaldehida. Stoga je predloženo da se barem tijekom vikenda i praznika prostorije pojačano griju i provjetravaju. Osim toga, kod nabavke nove opreme i didaktičkih pomagala treba voditi računa o vrsti i kvaliteti tih proizvoda.

U montažnom poslovnom objektu zaposlenici su boravili samo privremeno, pa im je također preporučeno pojačano grijanje praznih zatvorenih prostorija tijekom vikenda i praznika. U novije vrijeme u zgradarstvu i opremi prostora koriste se materijali koji sadrže vrlo male količine slobodnog formaldehida (10). Rezultat toga su niske koncentracije formaldehida izmjerene u poslovnoj zgradi pod rednim brojem 8 (tablica 4), gdje su mjerenja provedena godinu dana nakon početka korištenja zgrade.

U studenom 1996. godine donesena je Uredba o preporučenim (PV) i graničnim (GV) vrijednostima kakvoće zraka (11) koja daje PV i GV za vanjski zrak za velik broj onečišćujućih tvari te za formaldehid zatvorenih prostora, budući da su koncentracije u vanjskom zraku redovito zanemarive.

Literatura

1. Moschandreas DJ. Exposure to pollutants and dailz time budgets of people, Bull NY Acad Med 1981;57:845-859.
2. Andersen IB, Lundquist GR, Molhave L. Indoor Air Pollution due to Chipboard Used as a Construction Material. Atmosph Environ 1975;9:1121-1127.
3. Van der Wall JF. Formaldehyde Measurements in Duch Houses, Schools and Offices in the Years 1977-1980. Atmosph Environ No 10 1982;16:2471-2478.
4. Environmental Health Criteria 89: Formaldehyde, World Health Organization, Geneva 1989.
5. World Health Organization Regional Office for Europe, Indoor Air Quality Research, EURO Reports and Studies 103, WHO/EURO, Copenhagen/Geneva, 1986.
6. Leithe W. The Analysis of Toxic Substances in Air. Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, Ann Arbor, London, 1970, pp. 230-32.
7. Liu KS, Huang FY, Hayward SB, Wesiovski J, Sexton K. Irritant Effects of Formaldehyde Exposure in Mobile Homes. Environ Health Perspect 1991;94:91-94.
8. Kalinić N. Izloženost formaldehidu u zraku zatvorenih prostora. Doktorska disertacija, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Sveučilište u Zagrebu, 1994.
9. Marutzky R. Odours, Irritants and Formaldehyde. In: Seifert B, Edsorn H, Fisher M, Rueden H, Wegner J, eds. Indoor Air =87. Environmental tobacco smoke, multicomponent studies, radon, sick buildings, odours and irritants, hyperreactivities and alergies. Berlin: Institute for Water, Soil and Air Hygiene, 1987;2:691-694.
10. Öko-Tex Standard 100, General conditions, Ausgabe/Edition 01/95, Zürich, 1994.
11. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Narodne novine br. 101/1996., str. 4198.

Tema 5
Procjena izloženosti i učinci

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Šarić, M.[1]

Onečišćenje zraka – ocjena izloženosti i rizika

Sažetak: *Na osnovi nedavno učinjenog pregleda istraživanja u Republici Hrvatskoj o izloženosti onečišćenjima u okolišu i njihovom utjecaju na zdravlje, za razdoblje 1980-1995. (Šarić i sur., 1996.), sažeto su izloženi problemi koji su bili predmet provedenih studija i razmotrena su moguća usmjerenja za daljnji rad. Pledira se za podizanje kvalitete istraživanja. Pretpostavke za to su jasno definirani ciljevi koji će se temeljiti na našim aktualnim problemima i potrebama, korištenje suvremene metodologije i kontrola kvalitete analitičkih i drugih postupaka. U mjerenju i ocjeni izloženosti treba što više težiti direktnom pristupu, što omogućuje dobivanje uvida o stvarnom unosu pojedinih onečišćenja u organizam čovjeka putem različitih medija u okolišu, te o ukupnom opterećenju organizma. To je nužno za realnu ocjenu zdravstvenih rizika u izloženosti onečišćenjima kao i za razradu strategije u upravljanju kvalitetom okoliša.*

Air Pollution – Exposure and Risk Assessment

Summary: *Recently, a review was published of the studies performed in the Republic of Croatia in the field of environmental exposure assessment and epidemiology (Šarić et al., 1996). A separate part of the review concerned air pollution, including ambient air, specific outdoor air pollution from industrial sources and indoor air pollution.*

Based on that document, the presentation deals with the problems of exposure assessment and studies on health effects. After a short, summarized evaluation of the studies performed, a need for more comprehensive approach in further research is emphasized. Studies have to be carried out under better defined conditions with the goal to gain more information on the adverse effect of pollution and possibly on the dose – response relationship. This approach calls for a follow-up type of study. For lung function and disease incidence studies, children are a particularly suitable population group.

To obtain comparable results in the future a uniform approach and uniform, or comparable methodology should be applied. Those shall involve measuring early biological indices of exposure (biomarkers) if available, direct measurement of personal exposure applicable to a limited population sample, exposure assessment using a microenvironmental approach for exposure through air, including a diary on time use, questionnaires on living conditions and personal habits and measurement of pollution levels in microenvironment people stay at or pass through, and the calculation of weighted average exposure, diary on diet, food and beverages, analysis and calculation on daily intake, calculation of total exposure and total intake of a given pollutant by all routes. Quality control of the analytical methods must be ensured and conducted before and during the study.

Combined exposure to particulates and gaseous compounds, particularly gaseous irritants of the upper respiratory tract are of special interest.

1 Marko Šarić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

In the case of specific air pollution effects like carcinogenic ones, retrospective or case control studies might prove useful.

Sažeti pregled u nas provedenih istraživanja

Nedavno je učinjen pregled istraživanja u Republici Hrvatskoj o izloženosti onečišćenjima u okolišu i njihovom utjecaju na zdravlje za razdoblje 1980-1995. godina (1).

Studije koje su se odnosile na onečišćenje zraka u urbanim područjima u pravilu su bile povezane s izloženošću sumpor-dioksidu i česticama. Dio istraživanja bio je usmjeren na proučavanje učinaka izloženosti onečišćenjima koja potječu od specifičnih industrijskih izvora: proizvodnja energije (termoelektrane), metalurgija, kemijska industrija, industrija cementa, izrada azbestno-cementnih proizvoda.

Istraživanja provedena u urbanim naseljima bavila su se pretežno mogućim učincima onečišćenja na dišne organe. Svrha tih studija svodila se na jednostavnu pretpostavku da povećano onečišćenje zraka izaziva učestalije respiratorne smetnje te smanjenje ventilacijskih funkcija pluća. Ocjena izloženosti temeljila se u pravilu na rutinski prikupljenim podacima o aktualnim koncentracijama onečišćenja u zraku. U vezi s izloženošću emisijama iz specifičnih industrijskih izvora testirane su pojedine hipoteze, kao što su reproduktivni učinci olova (2) i mangana (3), učinci izloženosti niskim koncentracijama mangana na dišne organe inhibicijom zaštitnih mehanizama čišćenja respiratornog trakta s posljedičnom povećanom osjetljivošću na respiratorne infekcije (4), izloženost cementu i mogući učinci na dišne organe povezano sa stvaranjem sulfatnih spojeva (5), učinci kombinirane izloženosti plinovitim nadražljivcima respiratornog trakta i krutim česticama (6,7), itd. Dio istraživanja odnosio se na moguće karcinogene učinke u izloženosti vinil klorid monomeru (8) i azbestu (9,10,11).

U pojedinim studijama izloženost nije ocjenjivana samo na temelju podataka o koncentraciji inkriminiranih onečišćenja u vanjskoj atmosferi nego je mjerena direktno osobnim sakupljačima uzoraka zraka, odnosno upotrijebljen je pristup ocjene ukupne izloženosti.

Cilj ovog priopćenja je da se razmotre pojedina iskustva stečena provedenim studijama te da se pokušaju izvući određeni zaključci za buduće aktivnosti.

Osvrt s mogućim usmjerenjima za budući rad

Studije koje se odnose na proučavanje učinaka onečišćenja zraka na dišne organe, mahom su bile tipa tzv. poprečnih (cross-sectional) epidemioloških studija. U pravilu je korištena metoda preporučena još 1959. godine od strane Britanskog savjeta za medicinska istraživanja. Dobiveni rezultati podupirali su pretpostavku da aktualna izloženost onečišćenjima može pridonjeti razvoju kronične opstruktivne bolesti pluća. Opravdano je zaključiti da se ukazuje potreba za obuhvatnijim istraživanjima koja bi se provodila pod bolje i potpunije definiranim uvjetima s ciljem da se prikupe detaljniji podaci o mogućim štetnim učincima onečišćenja uključujući odnos doze i učinaka. Ispunjenje takvih zahtjeva u pravilu pretpostavlja korištenje prospektivnih studija. Za ocjenu poremećaja plućnih funkcija i incidencije respiratornih bolesti posebno su prikladne studije koje uključuju djecu, zbog osjetljivosti njihovog respiratornog sustava. Među respiratornim bolestima u djece značajno mjesto imaju bolesti donjeg dijela dišnog trakta, posebno malih dišnih putova. Opravdano se smatra da su takve bolesti važne u patogenezi kronične opstruktivne bolesti pluća u kasnijoj odrasloj dobi života. Budući da djeca pripadaju populaciji nepušača i onima bez profesionalne izloženosti te da u toj životnoj dobi borave pretežno u istom okolišu, pa su na taj način izložena

manjim promjenama u vrstama i razini onečišćenja, mogu se smatrati vrlo prikladnim za ispitivanja. Testiranje plućnih funkcija, koje treba uključivati i protok volumen krivulju, ograničeno je na djecu koja su u stanju kooperirati, a to su ona školskog uzrasta. Pažnja mora biti usmjerena i na povećanu incidenciju akutnih infekcija uzrokovanih inhibicijom protektivnih imunoloških mehanizama u izloženosti onečišćenjima. Osobe s atopijom ili one koje tendiraju povećanoj bronhalnoj reaktivnosti nezavisno od atopije, mogu pokazivati smanjenje plućnih kapaciteta s popratnim subjektivnim smetnjama u izloženosti za koju se smatra da je u biološki prihvatljivim granicama (12).

U ispitivanju mogućih učinaka industrijskih emisija prospektivne studije trebaju također biti češće korištene. Takve su studije posebno zanimljive kada nastaju promjene s obzirom na izvore onečišćenja ili obzirom na njihovu razinu (zatvaranje pogona – emitera onečišćenja ili uvođenje u proizvodnju takvih pogona).

Da bi se dobili usporedivi rezultati, studije koje se poduzimaju moraju biti metodološki što bolje ujednačene. To uključuje mjerenje ranih bioloških promjena korištenjem biomarkera ako su znanstveno fundirani i dostupni, zatim direktno mjerenje osobne izloženosti korištenjem osobnih sakupljača uzoraka za zrak, te tehnike "dvostrukog obroka" za ocjenu unosa odgovarajućeg onečišćenja hranom i pićem. Razumije se da su ove metode realno provedive u ograničenim (manjim) skupinama ispitanika. U ocjeni izloženosti treba koristiti i pristup tzv. mikroekološke izloženosti putem zraka, što uključuje dnevnik korištenja fonda vremena, upitnike za prikupljanje podataka o uvjetima života i životnim navikama, mjerenja onečišćenja u mikrookolišu u kojem ljudi žive ili kroz koji prolaze, te izračunavanje vagane prosječne izloženosti. Tome treba dodati računanje ukupne izloženosti i ukupnog unosa određenog onečišćenja putem svih medija, zatim studije višestruke izloženosti onečišćenjima s aditivnim ili sinergističkim djelovanjem (13). Prije provedbe studija kao i u njihovom tijeku nužno je osigurati kontrolu kvalitete analitičkih metoda (14).

U slučaju specifičnih učinaka onečišćenja, kao što su npr. karcinogeni učinci, korisne su retrospektivne ili "case control" studije. U epidemiologiji raka, s obzirom na ocjenu uloge čimbenika iz okoliša, najveća je poteškoća u identifikaciji mogućeg niskog relativnog rizika za jedan česti oblik raka kao što je rak pluća. Mnogo je jednostavnija takva ocjena kad je u pitanju povećani rizik od pojave nekog rijetkog oblika raka. Za rak s niskim relativnim rizikom teško je razlučiti ulogu brojnih čimbenika koji mogu biti uključeni u njegovom razvoju da bi se ocijenilo značenje inkriminiranog agensa u okolišu. S druge strane, s aspekta broja slučajeva koji se mogu dovesti u vezu s izloženošću (u okolišu ili profesionalnom) rak s niskim relativnim rizikom obično je značajniji problem nego rak s visokim relativnim rizikom.

U studijama raka u vezi s čimbenicima iz okoliša često je teško ocijeniti realnost i razinu izloženosti. Pri tome treba posebno imati u vidu poteškoće u interpretaciji aktualne izloženosti na prilike duži niz godina unatrag, s obzirom na očekivanu dugu latenciju između manifestacije raka i izloženosti koja je prethodila. Često je vrlo složeno ocijeniti i aktualnu izloženost s obzirom na analitičke i druge poteškoće i ograničenja. Da bi se tome doskočilo, služimo se različitim pomoćnim pristupima uključujući analizu konfiguracije terena u području s inkriminiranim emiterom, te ružom vjetrova da bi mogli ocijeniti pretpostavljenu raspodjelu onečišćenja.

Inače, za studij raka potrebno je raspolagati registrom za rak kako bi se usporedio odnos između opservirane i očekivane stope. Dodatne relevantne informacije, mimo podataka sadržanih u registru, prikupljaju se anketama (heteroanamnestički podaci za oboljele – umrle dobiveni anketiranjem u njihovim obiteljima).

Zaključak

Slijedom suvremenih spoznaja koje su i u nas prihvaćene i kojima smo dali i određeni doprinos, potrebna su odlučnija usmjerenja na podizanju kvalitete istraživanja. Pretpostavka za to su jasno definirani ciljevi koji će se temeljiti na našim aktualnim problemima i potrebama, korištenje znanstveno provjerene metodologije i kontrola kvalitete analitičkih i drugih postupaka.

U mjerenju i ocjeni izloženosti treba što više težiti direktnom pristupu, što omogućuje dobivanje uvida o stvarnom unosu pojedinih onečišćenja u organizam čovjeka putem različitih medija u okolišu, te o ukupnom opterećenju organizma. To je nužno za realnu procjenu zdravstenih rizika u izloženosti onečišćenjima kao i u razradi strategije u upravljanju kvalitetom okoliša.

Literatura

1. Šarić M. and collaborators. Environmental exposure assessment and health effect studies in the Republic of Croatia (1980-1995). Hrvatska – Prilozi za strategiju razvoja. Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb 1996.
2. Šarić M. Reproduction and exposure to lead. Ann Acad Med 1984;13(2 suppl):383-8.
3. Šarić M, Sruk B. Exposure to manganese and reproduction. Forth International Symposium: Epidemiology in Occupational Health, Como, Italy 1985, Med Lav 1986;77:117-8.
4. Šarić M, Holetić A, Ofner E. Acute respiratory diseases in a manganese contaminated area. In: Proceedings of International Conference on Heavy Metals in the Environment, Toronto 1975, Volumen III. Toronto 1978:389-98.
5. Hrustić O, Gentilizza M, Šarić M. The effect of air pollution in an area with a cement plant on ventilatory lung function in school children. Arh hig rada toksikol 1982;33:297-305.
6. Šarić M, Fugaš M, Hrustić O, Gentilizza M. Effects of urban air pollution on school-age children. Arch Environ Health 1981;36:101-8.
7. Gomzi M, Šarić M. Respiratory impairment among children living in the vicinity of a fertilizer plant. Int Arch Occup Environ Health. 1997; in press.
8. Šarić M, Kulčar ž, Zorica M, Gelić I. Malignant tumours of the liver and lungs in area with PVC industry. Environ Health Perspect 1976;17:189-92.
9. Šarić M, Vujović M. Malignant tumours in an area with an asbestos processing plant. Public Health Rev 1994;22:293-303.
10. Ćurin K, Šarić M. Cancer of the lung, pleura, larynx and pharynx in an area with an asbestos-cement plant. Arh hig rada toksikol 1995;46:289-300.
11. Šarić M, Ćurin K. Malignant tumours in the gastrointestinal tract in an area with an asbestos cement plant, Cancer Letters 1996;103:191-9.
12. Šarić M, žuškin E. Air pollution epidemiology: Principles and examples of respiratory studies. In: Cordasco EM, Demeter SL, Zenz C, eds. Environmental Respiratory Disease. New York; Van Nostrand Reinhold, 1995:209-27.
13. Fugaš M. Assessment of true human exposure to air pollution. Environ Int 1986;12:363-7.
14. Vahter M, Berglund M. Quality control in the HEAL Programme. Human Exposure to Lead. Human Exposure Assessment Series, WHO/EMG/95, Geneva, 1996:21-31.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Matković, V.[1], Matković, N.[2], Kontošić, I.[1], Jonjić, A.[2], Matković, V.[3]

Utjecaj onečišćenja zraka na ventilacijske funkcije pluća nepušačica

Sažetak: *Istraživan je poremećaj ventilacijskih funkcija pluća u nezaposlenih nepušačica, nastanjenih na područjima različitim po onečišćenju zraka. Prosječna dob ispitanica je bila 45,7 ± 10,3 godina. Skupine ispitanica iz Bakra i Krasice nastanjene su u područjima u čijoj su blizini izgrađena velika industrijska postrojenja. Kontinuirano mjerenje kakvoće zraka pokazalo je da koncetracije SO_2 prelaze preporučene vrijednosti kakvoće zraka. Kontrolna skupina ispitanica nastanjena je u Viškovu, području gdje su mjerenja pokazala da je zrak čist. Mjerenje ventilacijskih funkcija pluća učinjeno je u dva navrata, 1986. i 1990. godine. Tražene su vrijednosti FVC, FEV_1, Tiffeneau-ov indeks te FMF_{25-75} te izražene kao apsolutne i relativne vrijednosti. Prilikom obaju mjerenja nađene su značajno veće vrijednosti ventilacijskih funkcija pluća, osim Tiffeneau indeksa, u žena Viškova nego u žena nastanjenih u Bakru. Pri usporedbi mjerenih ventilacijskih funkcija pluća između žena s područja Viškova i žena s područja Krasice, sve vrijednosti osim Tiffeneau indeksa bile su pri prvom mjerenju veće u žena iz Viškova nego u žena iz Krasice. Pri drugom mjerenju razlike nisu utvrđene. Na temelju dobivenih rezultata može se pretpostaviti da su niže vrijednosti ventilacijskih funkcija pluća u ispitanica iz Bakra nego u ispitanica iz Viškova u obim mjerenjima, a ispitanica iz Krasice u prvom mjerenju posljedica dugotrajne izloženosti većem onečišćenju zraka budući da je isključen izravan utjecaj pušenja odnosno radnog mjesta.*

The influence of air pollution on ventilation functions of non-smoking women

Summary: *Disorders of ventilation functions in unemployed non-smoking women living in areas with different air pollution were studied. The comparison of average values of the age of the subjects and the lenght of stay in the investigated area showed only that the women of Krasica were older than the women of Viškovo, while no difference was found for the lenght of stay. The average age of female subjects was 45.7 ± 10.3 years, and the average lenght of stay was 27.7 ± 16.1 years. Groups of subjects from Bakar and Krasica lived in areas with large industrial plants in vicinity. Continuous measurings of air quality showed that SO_2 concentrations surpassed recommended values of air quality. The control group lived in the Viškovo area where measurements showed the air to be clean. Ventilation functions were measured on two occasions, in 1986. and in 1990. FVC and FEV_1 values, Tiffeneau index and FMF_{25-75}*

1 Vilma Matković, Ivica Kontošić, Dom zdravlja Rijeka
2 Nada Matković, Anto Jonjić, Zavod za javno zdravstvo Županije primorsko-goranske, Rijeka
3 Vjera Matković, Medicinski fakultet Rijeka (studentica)

were taken and expressed as absolute and relative values. In both measurements significantly higher values of ventilation funcions, except Tiffeneau index, were found in the women of Viškovo than the women living in Bakar. The comparison of the measured ventilation functions in the women from the Viškovo area and the women from Krasica revealed that all values, except Tiffeneau index, were, in the first measuring, higher in the women from Viškovo than in the women from Krasica. In the second measuring no differences were determined. On the basis of the obtained results, it could be presumed that lower values of ventilation functions in the subjects from Bakar compared to the subjects from Viškovo, in both measurings, were the consequence of a long-term exposure to greater air pollution in Bakar and Krasica than in Viškovo, since the direct effect of smoking or profession was excluded.

Od šezdesetih godina ovog stoljeća u svijetu su izvršene mnogobrojne studije koje govore o utjecaju onečišćenja zraka u naseljima na zdravlje ljudi, osobito o utjecaju na dišni sustav. Istraživanja se odnose na dugotrajnu izloženost nižim koncentracijama pojedinih polutanata, naročito SO_2, ozona i lebdećih čestica. Rađene su usporedbe između pojedinih područja, odnosno pojedinih naselja i raznih dijelova grada, gdje se stalno mjerila kakvoća ambijentalnog zraka i ispitivalo zdravstveno stanje stanovnika toga područja.

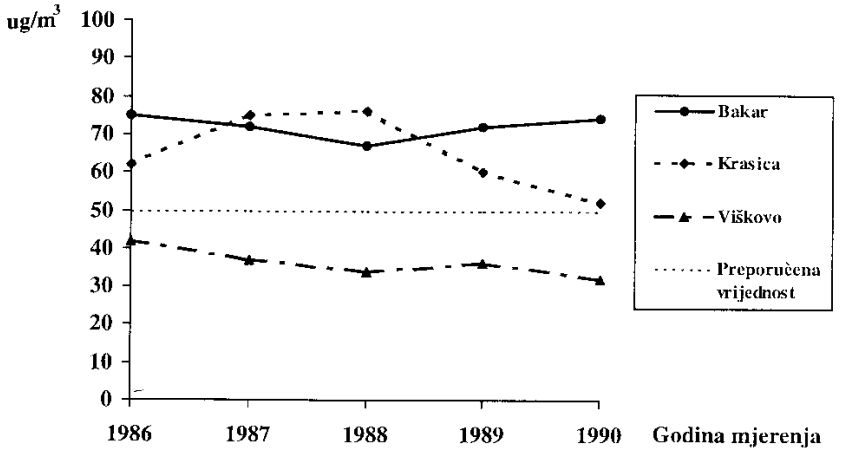
Mnogobrojna izvješća Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) posvećena su značenju kronične plućne bolesti, naročito čimbenicima koji dovode do njenog nastanka (1,2,3,4). U prvim epidemiološkim istraživanjima koja su obavili Holland 1965. i Holland i Stone iste godine u Velikoj Britaniji i SAD-u, dokazana je uzročna veza između poremećaja plućnih funkcija radnika i boravka u području gdje je onečišćenje zraka više od dopuštenih normi (5).

Područje grada Rijeke s okolicom naglo se razvilo u urbanom i industrijskom pogledu nakon II. svjetskog rata kada se razvila u Rijeci i okolici industrija s izrazitim udjelom u onečišćenju zraka. Nova postrojenja izgrađena su isključivo u istočnom dijelu Rijeke, u Kostreni (rafinerije nafte, termoelektrana), u Bakru (koksara) i Omišlju (petrokemijska industrija).

Ekološki uvjeti na području Rijeke i okolice znatno su se pogoršali.

Kretanje srednjih godišnjih koncentracija SO_2 za razdolje od 1986. do 1990. godine prikazano je u **Grafikonu 1**. Izvor podataka su godišnja izvješća Zavoda za zaštitu zdravlja Rijeka, a obuhvaćaju pojedine godine od 1. listopada prethodne do 30. rujna slijedeće godine za navedeno razdoblje (6).

Tijekom promatranog razdoblja srednje godišnje koncentrcije SO_2 za područje Bakra i Krasice prelaze preporučene vrijednosti (PV) za kakvoću zraka prema preporuci SZO (3.) U Bakru su srednje godišnje koncentracije SO_2 i kreću se u uskom rasponu od 67 – 74 $\mu g/m^3$. Na području Krasice se izmjerene vrijednosti SO_2 od 1986. godine postupno povećavaju do 1988. godine, a zatim pokazuju tendenciju pada, da bi se vrijednost izmjerenog SO_2 u posljednoj godini promatranja približila srednjoj godišnjoj koncentraciji označenoj za preporučenu vrijednost prema SZO. Na kontrolnom području Viškovu koncentracije SO_2 stalno su niske i ispod su vrijednosti koje se označavaju za preporučene vrijednosti, a to govori da je na ovom području kakvoća zraka zadovoljavajuća.



Grafikon 1. Srednje godišnje koncentracije SO_2 $\mu g/m^3$

Izvor: Zavod za zaštitu zdravlja Rijeka 1985-1990 - izvješća za razdoblje 1985-1990.

Cilj i metode

Pogoršanje kakvoće zraka u naseljima Bakru i Krasici smještenih u neposrednoj blizini velikih industrijskih postrojenja ponukalo nas je da ispitamo da li su nastupile promjene dišnog sustava u ispitanica koje su tu nastanjene. Kontrolna skupina žena nastanjena je u Viškovu, području na kojem je nađena zadovoljavajuća kakvoća zraka. Ispitivanje ventilacijskih funkcija pluća izvršeno je u dva navrata, 1986. i 1990. godine u istoj skupini ispitanica. U ovom radu prikazuju se rezultati mjerenja samo u skupini nezaposlenih nepušačica.

Za izračunavanje statističke značajnosti razlika među pojedinim skupinama ispitanica kako za dob i dužinu boravka u području istraživanja tako i za usporedbu ventilacijskih funkcija pluća korišten je Studentov t-test.

Funkcionalno ispitivanje dišnog sustava sastojalo se u ispitivanju ventilacijskih funkcija pluća suhim spirometrom Vicatest–2, marke Mijnhardt. U obim istraživanjima korišten je isti spirometar, a ispitivanje plućnih funkcija izvršio je isti zdravstveni djelatnik, koji i tijekom svog redovnog radnog vremena obavlja taj posao na istom aparatu.

U analizama su korištene relativne vrijednosti forsiranog vitalnog kapaciteta (FVC), forsiranog ekspiracijskog volumena u prvoj sekundi (FEV_1), vrijednost omjera FEV_1/FVC, odnosno Tiffeneau-ov indeks (TT), kao apsolutne i relativne u odnosu na normalnu populaciju prema CECA normama (7).

Također je korištena vrijednost maksimalnog ekspiracijskog protoka između 25% i 75% izdahnutog vitalnog kapaciteta ($FMF_{25-75\%}$) u odnosu na zdravu populaciju prema Morrisu i suradnicima (8).

Rezultati

Iz usporedbe prosječnih vrijednosti za životnu dob i dužinu boravka na području istraživanja vidljivo je jedino da su žene u Krasici starije nego u Viškovu dok za dužinu boravka razlika nije nađena (**Tablica 1**). Pri usporedbi skupina žena iz Bakra i Krasice te žena iz Bakra i Viškova nisu nađene značajne razlike niti za životnu dob niti za dužinu boravka.

Pri mjerenju 1986. godine vrijednosti svih ventilacijskih funkcija, osim vrijednosti Tiffeneau indeksa, značajno su niže u ispitanica Bakra nego u ispitanica Viškova (**Tablica 2**). Pri ponovljenom mjerenju 1990. godine vrijednosti svih plućnih funkcija, osim Tiffeneau indeksa i relativne vrijednosti srednjeg protoka ponovno su niže u ispitanica iz Bakra.

Tablica 1. Usporedba prosječnih vrijednosti nekih značajki ispitanica prema mjestu stanovanja

Mjesto stanovanja	Dob (godina) x ± σ	Dužina boravka (god) x ± σ
Bakar N = 93	45,9 ±10,7	28,2 ±15,5
Krasica N = 83	47,4 ± 9,7	29,2 ±16,4
Viškovo N = 58	43,0 ±10,2	24,9 ±16,4
Ukupno N = 234	45,7 ±10,3	27,7 ±16,1
T–testovi:	Dob	**Dužina boravka**
Bakar : Krasica	t = 0,97; P>0,05	t = 0,43; P>0,05
Bakar : Viškovo	t = 1,63; P>0,05	t = 1,24; P>0,05
Krasica : Viškovo	t = 2,57; P<0,02	t = 1,54; P>0,05

Tablica 2. Usporedba ventilacijskih funkcija između ispitanica Bakra i Viškova

Godina ispitivanja	Ventilacijske funkcije	Bakar (N = 93) x ± σ	Viškovo (N = 58) x ± σ	T-vrijednost	P
1986.	**FVC**	2,89 ± 0,69	3,39 ± 0,68	4,40	<0,001
	FVC%	99,78 ± 21,25	114,71± 20,10	4,28	<0,001
	FEV_1	2,35 ± 0,66	2,84 ± 0,65	4,39	<0,001
	FEV_1%	96,71 ± 27,66	132,31 ± 27,60	7,70	<0,001
	TT	81,38 ± 11,54	83,44 ± 10,18	1,10	-
	FMF_{25-75}	2,74 ± 0,94	3,43 ± 1,13	4,04	<0,001
	FMF_{25-75}%	55,57 ± 17,47	68,15 ± 17,62	3,63	<0,001
1990.	**FVC**	3,02 ± 0,61	3,28 ± 0,67	2,45	<0,02
	FVC%	108,26 ± 18,13	115,41± 18,91	2,32	<0,05
	FEV_1	2,40 ± 0,58	2,64 ± 0,56	2,54	<0,02
	FEV_1%	118,36 ± 22,85	127,53 ± 22,47	2,41	<0,02
	TT	79,07 ± 9,48	80,89 ±10,35	1,11	-
	FMF_{25-75}	2,80 ± 1,10	3,16 ± 0,96	2,05	<0,05
	FMF_{25-75}%	56,74 ± 19,84	62,52 ± 18,10	1,79	-

Mjerenje 1986. godine pokazalo je da su vrijednosti svih ventilacijskih funkcija, osim vrijednosti Tiffeneau indeksa, značajno niže u ispitanica Krasice nego u ispitanica Viškova (**Tablica 3**). U ponovljenom mjerenju 1990. godine nije bilo statistički značajnih razlika u vrijednostima niti jedne plućne funkcije između ispitanica Krasice i Viškova.

Tablica 3. Usporedba ventilacijskih funkcija pluća između ispitanica Krasice i Viškova

Godina ispitivanja	Ventilacijske funkcije	Krasica (N = 83) x ± σ	Viškovo (N = 58) x ± σ	T-vrijednost	P
1986.	**FVC**	3,04 ± 0,54	3,39 ± 0,68	3,43	0,001
	FVC %	105,59 ±19,68	114,71 ± 20,10	2,68	0,01
	FEV_1	2,40 ± 0,58	2,84 ± 0,66	4,14	0,001
	FEV_1%	113,01 ± 26,35	132,21 ± 27,60	4,19	0,001
	TT	79,34 ± 14,42	83,44 ± 10,18	1,86	-
	FMF_{25-75}	2,89 ± 0,95	3,43 ± 1,14	3,02	0,005
	FMF_{25-75}%	57,40 ± 17,17	68,15 ± 22,62	3,20	0,002
1990.	**FVC**	3,14 ± 0,58	3,28 ± 0,67	3,28	-
	FVC%	115,78 ± 18,28	115,41 ± 18,91	0,09	-
	FEV_1	2,50 ± 0,53	2,64 ± 0,60	1,51	-
	FEV_1%	128,69 ± 23,17	127,53 ± 22,47	0,29	-
	TT	79,54 ± 9,17	80,89 ± 10,35	0,82	-
	FMF_{25-75}	2,90 ± 0,92	3,16 ± 0,97	1,70	-
	FMF_{25-75}%	57,64 ± 18,23	62,52 ± 16,10	1,57	-

Rasprava

Kontinuiranim mjerenjem kakvoće zraka na području bivše općine Rijeka, nađene vrijednosti SO_2, kao bitnog pokazatelja onečišćenja zraka, stalno su visoke i prekoračuju preporučene vrijednosti za kakvoću zraka pa se smatra da je pri dugotrajnoj izloženosti moguć nepovoljan učinak na zdravlje ljudi (9, 10, 11, 12, 7, 13). U našem istraživanju uključene su samo nezaposlenežene i nepušačice. Na taj način se nastojalo isključiti utjecaj onečišćenja zraka na radnom mjestu kod zaposlenih žena (14, 15, 16, 17, 10, 18), kao i utjecaj pušenja koje se smatra najodgovornijim čimbenikom u nastanku bolesti dišnih putova (19,20,21,22,23).

U istraživanju obavljenom 1990. godine, prosječna dob ispitanica u Bakru bila je 45,9 godina, u Krasici 47,4, a u Viškovu 45,7 godina. Naše istraživanje je pokazalo da su ispitanice iz Bakra u usporedbi sa ženama nastanjenim u Viškovu imale niže sve tražene vrijednosti ventilacijskih funkcija pluća osim Tiffeneau testa. To se odnosilo na mjerenja 1986. i 1990. godine. Ispitanice iz Krasice u odnosu na skupinu žena iz Viškova imale su također niže vrijednosti svih ventilacijskih funkcija, osim vrijednosti Tiffeneau testa pri prvom mjerenju, dok u ponovljenom mjerenju 1990. godine nije nađena značajna razlika u vrijednostima niti jedne ventilacijske funkcije.

(24). Petrilli i sur. našli su veću zastupljenost bolesti dišnog sustava u nepušačica nastanjenih u industrijskom dijelu Genove nego u kontrolnoj skupini žena nastanjenih gdje nije bilo izvora onečišćenja zraka (25). Sawicki je našao niže vrijednosti FEV_1 u žena nepušačica nastanjenih u području gdje je bilo visoko onečišćenje zraka (22). Yamaguchi i sur. obavili su velika istraživanja o utjecaju onečišćenja zraka na dišni sustav i našli veću učestalost opstruktivne bolesti pluća u skupini nepušačica nastanjenih u industrijskim područjima. Našli su znažajno niže vrijednosti FEV_1 (26).

Zaključak

U skupini nezaposlenih nepušačica iz Bakra vrijednosti svih ventilacijskih funkcija, osim vrijednosti Tiffeneau testa bile su niže nego u ispitanica iz Viškova. To se odnosi na oba mjerenja. U ispitanica iz Krasice samo je u ispitivanju 1986. godine nađena niža vrijednost Tiffeneau testa u odnosu na kontrolnu skupinu ispitanica iz Viškova.

Iz navedenog bi se moglo zaključiti da su statistički značajno niže vrijednosti ventilacijskih funkcija pluća u ispitanica nastanjenih u Bakru i Krasici nego u kontrolnoj skupini ispitanica iz Viškova pretežito posljedica utjecaja dugotrajne izloženosti onečišćenju zraka.

Literarura

1. Suess M J, Greffen K, Reinisch D W. Ambient Air Pollutants of Industrial Sources. WHO, Regional Office for Europe. Copenhagen, 1985:55-61.
2. Anonymous. Health Hazards of the Human Environment. Geneva: WHO, 1972:19-46.
3. Anonymous. Sulphur Oxides and Suspended Particulate Matter. In: WHO. Environ Health Criteria 8. Geneva, 1979:1-7.
4. Tusch R, Kello D. Air Quality Guidelines for Europe. In: WHO. WHO Regional Publising Europe Series 23. Geneva, 1987.
5. Wojtyniak B, Krzyzanowski M, Jedrychowski W. Importance of Urban Air Pollution in Chronic Respiratory Problems. Z Erkr Atmungsorgane 1984;163:274-84.
6. Anonimno. Podaci o zdravstvenom stanju stanovništva i radu zdravstvene djelatnosti na području općine Rijeka za razdoblje 1974-86. Zavod za zaštitu zdravlja Rijeka. Rijeka, 1974–1986.
7. Cherniack RM, Raber MB. Normal Standards for Ventilatory Function Using an Automated Wedge Spirometer. Am Rev Respir Dis 1972;106:38–46.
8. Mićović V, Malatestinić-Kučić G. Pregled specifičnog pobola organa dišnog sustava pučanstva mjesnih zajednica Bakra, Krasice i Viškova u razdoblju od šest godina 1986-1991. Ministarstvo za graditeljstvo i zaštitu okoliša Republike Hrvatske i Zavod za razvoj, prostorno planiranje i zaštitu čovjekova okoliša Općine Rijeka. Rijeka, 1993.
9. Godnić-Cvar J. Ventilacijske funkcije pluća u odnosu na antropometrijske karakteristike u selekcioniranim populacijskim skupinama. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu-Medicinski fakultet. 1980. Magistarski rad.
10. Touloumi G, Samoli E, Katsouyanni K. Daily Mortality and "Winter Type" Air Pollution in Athens, Greece - A Time Series Analysis Within the APHNEA Project. J Epidemiol Comm Health 1996;50:47–51.

11. Žuškin E, Harambašić H. Ispitivanje ventilacjske funkcije pluća u procjeni radne sposobnosti. Liječ Vjesn 1981;103:260–67.
12. Ostro BD, Lipsett MJ, Mann JK, Krupnick A, Harrington W. Air Pollution and Respiratory Morbidity Among Adults in Southern California. Am J Epidemiol 1993;137:691–700.
13. Kanceljak-Macan B, Šarić M, Pišl Z. Vlastiti rezultati očekivanih vrijednosti ventilacijskih volumena u odrasloj populaciji. U :Zdenković I. Patofiziologija disanja. Standardizacija funkcijskih testova. Zavod za Tbc i plućne bolesti. Zagreb, 1987–88:135-141.
14. Bauer MA, Utell MJ, Hyde RN. Effects of Air Pollution on COPD. U: Cherniack NS. Chronic Obstructive Pulmonary Disease. WB Saunders. Philadelphia, 1991: 259–270.
15. Sutherland JE, Persky VW, Brody JA. Proportionate Mortality Trends:1950 Through 1986. JAMA 1990;264:3178–84.
16. Gomzi M. Opća onečišćenja zraka i utjecaj na zdravlje. Zašt Atm 1990;18:23–5.
17. Anonymous. Aide memoire pour la pratique de lexamene de la function ventilatoire per la spirographie. Commission de Communautes Europeenes, CECA. Luxembourg, 1971.
18. Schouten JP, Vonk JM, De Graaf A. Short Term Effects of Air Pollution on Emergency Hospital Admission for Respiratory Disease: Results. 1996.
19. Jonjić A. Epidemiološko istraživanje zdravstvene problematike pušenja. Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci. Rijeka, 1980. Disertacija.
20. Neukirch F, Perdrizet S. Chronic bronchitis. Rev Mal Respir 1988;5:331–46.
21. Samet JM. The Relationship of Smoking to COPD. U:Cherniack NS. Chronic Obstructive pulmonary disease. WB Saunders. Philadelphia, 1991:249–258.
22. Schlich W. Etiologija kroničnog bronhitisa. WMW 1986;136:610–13.
23. Šarić M. Profesionalna ekspozicija i kronični bronhitis. U: Simpozij o aerozagađenju i kroničnom bronhitisu-Zbornik radova. Sarajevo,1967:55–9.
24. Morris JF, Koski A, Johnson ZC. Spirometric Standards for Healthy Nonsmoking Adults. Am Rev Resp Dis 1971;103:57–67.
25. Petrilli FL, Agnese G, Kanitz S. Epidemiologic Studies of Air Pollution Effects in Genoa, Italy. Arch Environ Health 1966;12:733–740.
26. Yamaguchi S, Kano K, Shimojo N, Sano K, Xu X, Watanabe H et al. Risk Factors in Chronic Obstructive Pulmonary Malfunction and "Chronic Bronchitis" Symptoms in Beijing District: A Joint Study Between Japan and China. J Epidemiol Comm Health 1988;43:1–6.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Pavlović, M., Šimić,D., Jazbec,A., Kovač,S., Hršak,J.[1]

Broj hitnih slučajeva kroničnih opstruktivnih bolesti pluća (KOPB) u odraslih i onečišćenje zraka u Zagrebu

Sažetak: *1994. i 1995. godine sakupljeni su podaci o prosječnoj dnevnoj koncentraciji lebdećih čestica i broj hitnih prijema uslijed pogoršanja simptomatologije oboljelih od KOPB u Zagrebu, s ciljem da se procijeni možebitna međusobna povezanost.*

Broj hitnih slučajeva KOPB registriran je iz knjiga hitne ambulante 3 bolnice za odrasle u Zagrebu. Prebrojani su bolesnici s dijagnozama: 490-492, 494 i 496 (ICD-9).

Analiza je provedena na logaritmiranim podacima. Trend i periodičnost podataka procijenjeni su lokalnom regresijskom metodom (LOESS). Povezanost broja hitnih slučajeva s meteorološkim podacima analizirana je linearnom regresijom. Odstupanja u logaritmu broja hitnih slučajeva od predviđenih vrijednosti analizirana su linearnom autoregresivnom metodom. Procijenjena je i autokorelacija grešaka za pomake do 14 dana i regresijski koeficijent za dan hitne posjete i dva prethodna dana.

Statistički značajni bili su povezanost između broja slučajeva KOPB i koncentracije lebdećih čestica prethodnog dana i autokorelacija reziduala za razmak od 8 dana. Procijenjena vrijednost regresijskog koeficijenta za koncentraciju lebdećih čestica prethodnog dana bila je 0.001692 (s.e. = 0.000797, p = 0.0345). Relativni rizik koji odgovara promjeni od 10 $\mu g/m^3$ u prosječnoj dnevnoj koncentraciji lebdećih čestica iznosio je 1.184 (95% interval pouzdanosti: 1.013 - 1.385).

Hospital Admissions for Chronic Obstructive Lung Diseases (COPD) in Adults and Air Pollution in Zagreb

Summary: *We have analysed the average daily concentration of TSP and emergency room admissions for COPD in Zagreb in 1994. and 1995, aiming to evaluate possible association.*

Emergency room admissions for COPD were counted from emergency room registers of 3 hospitals for lung diseases for adults in Zagreb. We have counted patients with diagnosis codes 490-492, 494 and 496 (ICD-9).

Numbers of hospital admissions followed the Poisson distribution with marked over-dispersion. We have used logarithmic transformation to stabilise the variance. Seasonality and trend were filtered out of both hospital admissions and TSP data using locally weighted regression LOESS with bandwidth corresponding to 91 days. The

1 Mladen Pavlović, Diana Šimić, Anamarija Jazbec, Silvija Kovač, Janko Hršak, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

choice of bandwidth was based on spectral analysis of time series. Autoregressive linear regression revealed no association with average temperature, air pressure and relative humidity.

We have found statistically significant relationship between the number of emergency hospital admissions for COPD and TSP concentration on the previous day. There was a significant autoregression in residuals with a lag of 8 days. Regression coefficient for TSP was 0.001692 (s.e.=0.000797, p=0.0345). Relative risk associated with an increase of 10 μg/m^3 was 1.184 (95% CI 1.013-1.385).

Uvod

Određivanje preporučenih i graničnih vrijednosti koncentracija raznih tvari koje onečišćuju okoliš, a napose zrak, izuzetno je složen zadatak. Moraju se uzeti u obzir ne samo znanstveni rezultati, već i cijeli niz okolnosti specifičnih za svaku pojedinu zemlju. Zadatak je znanstvenika pri tom dati što točnije procjene učinka onečišćenja okoliša na zdravlje. Da bismo taj zadatak obavili što potpunije nužno je imati na raspolaganju ne samo podatke dnevnog praćenja onečišćenja okoliša, već i odgovarajuće epidemiološke i meteorološke podatke. Od izuzetne je važnosti da su podaci kojima raspolažemo potpuni i što točniji. Pri analizi moramo imati na umu da nikada nije moguće obuhvatiti sve čimbenike koji utječu na ljudsko zdravlje, ali i na moguće uzročnike promjena u ljudskom zdravlju. Analiza epidemioloških, meteoroloških i vremenskih nizova dobivenih praćenjem onečišćenja okoliša mora uzeti u obzir postojanje raznih čimbenika koji djeluju i na čovjeka i na okoliš, te je potrebno poduzeti sve moguće postupke isključivanja lažnih povezanosti koje mogu iz toga proizaći. Također treba uzeti u obzir da su podaci u vremenskim nizovima autokorelirani, tj. podaci uzastopnih dana međusobno su sličniji od podataka uzetih u nasumce odabrane dane, čak i unutar istog godišnjeg doba. Zato je izuzetno važno pri analizi podataka primjeniti odgovarajuće statističke postupke, da bismo što više smanjili moguću grešku procjene.

U posljednje vrijeme objavljeno je mnogo retrospektivnih epidemioloških studija koje analiziraju povezanost morbiditeta i/ili mortaliteta i onečišćenja zraka, a napose povezanost broja hitnih bolničkih prijema zbog kroničnih opstruktivnih bolesti pluća (KOPB) i koncentracije lebdećih čestica (npr. Ponka i Virtanen, 1994; Schwartz 1994a, 1994b). Iako su procjene relativnog rizika konzistentne u velikom broju takvih studija, ipak ima i studija koje ne nalaze statistički značajnu povezanost između analiziranih pojava i onih koje kritiziraju takav pristup (npr. Gamble i Lewis, 1996). Najvažnije zamjerke odnose se na nemogućnost kontroliranja međuzavisnosti utjecaja raznih čimbenika, vrlo slabu povezanost analiziranih čimbenika (niske vrijednosti R^2 i relativnih rizika) i nedostatak eksperimentalnih rezultata koji bi potvrdili uzročno-posljedičnu povezanost i dali fiziološko objašnjenje. S druge strane npr. Li i sur. (1996) utvrdili su u in vivo i in vitro opitima da PM_{10} uzrokuje oksidativni stres i indukciju slobodnih radikala na staničnoj razini te upalu i promjene na respiratornom epitelu. Ovi rezultati podupiru rezultate epidemioloških studija.

Cilj našeg rada je procijeniti da li postoji povezanost između koncentracije lebdećih čestica (TSP) i broja hitnih prijema zbog pogoršanja stanja oboljelih od KOPB u Zagrebu tokom 1994. i 1995. godine. Nadalje želimo usporediti procjene relativnog rizika s onima dobivenim na drugim lokacijama. Usporedba rezultata analize povezanosti koncentracija lebdećih čestica i morbiditeta provedenih na ranim lokacijama otežana je činjenicom da sastav lebdećih čestica ovisi o nizu lokalnih čimbenika (od sastava industrije, načina zagrijavanja, do klimatskih uvjeta), te iste koncentracije TSP

ne moraju sadržavati iste količine aktivnih sastojaka koji djeluju na pogoršanje stanja oboljelih od KOPB. Stoga je izuzetno značajno da se takve analize provode i u nas, jer se pri procjeni učinaka postojećih razina onečišćenja okoliša na ljudsko zdravlje ne mogu jednostavno primjeniti relativni rizici dobiveni na drugačijim lokacijama.

Materijal i metode

Sakupljeni su dnevni podaci o broju hitnih slučajeva KOPB, prosječnoj koncentraciji lebdećih čestica i meteorološkim uvjetima u Zagrebu u 1994. i 1995. godini. Broj hitnih slučajeva KOPB registriran je iz knjiga hitne ambulante 3 bolnice za odrasle u Zagrebu. Prebrojani su bolesnici s prijemnim dijagnozama 490-492, 494 i 496 (ICD-9, Međunarodna klasifikacija bolesti i uzroka smrti). Koncentraciju lebdećih čestica mjerili su djelatnici Jedinice za higijenu okoliša Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb. Sakupljanje je vršeno filter papirom promjera 102 mm s porama veličine 0.3 μm i protokom zraka od 250 m^3/dan, a analiza je provedena gravimetrijskom metodom (Šega, 1997). Meteorološki podaci uključivali su srednju dnevnu temperaturu, srednji dnevni tlak zraka i relativnu vlagu, a dobiveni su od Državnog hidrometeorološkog zavoda Republike Hrvatske. Podaci o prijemu u hitnu ambulantu i meteorološki podaci bili su potpuni, tj. sadržavali ukupno 730 opažanja, dok su podaci u vremenskom nizu za lebdeće čestice bili nepotpuni i sadržavali samo 382 mjerenja. Pri tom su konzistentno nedostajali podaci za kraj tjedna (petak, subota i nedjelja).

Statistička analiza podataka izvršena je na računalu PC-486 pod operacionim sustavom Win 3.11 koristeći programski sustav SAS 6.12 (SAS Institute Inc., 1989). Primjenjene su statističke metode za deskriptivnu analizu, spektralnu analizu periodičnosti vremenskih serija, lokalnu regresionu analizu (LOESS) i autoregresionu linearnu regresiju. Deskriptivna analiza i lokalna regresiona analiza provedene su primjenom SAS modula SAS/INSIGHT (SAS Institute Inc., 1995), a spektralna analiza i autokorelacijska linearna regresija SAS procedurama SPECTRA i AUTOREG (SAS Institute Inc., 1988).

Rezultati

Rezultati deskriptivne analize prikazani su u Tablici 1. Broj hitnih slučajeva prati približno Poissonovu razdiobu i pokazuje povećano raspršenje. Razdioba koncentracije TSP također je nesimetričana (ima produženi desni rep). Vrijednosti se kreću unutar preporučenih.

S obzirom da broj hitnih slučajeva približno prati Poissonovu razdiobu, sve analize proveli smo na logaritmiranim podacima, koje smo prije toga uvećali za 1, kako bismo izbjegli logaritmiranje nule. I broj hitnih slučajeva i koncentracija lebdećih čestica pokazuju periodičko ponašanje s periodom od godine dana. Spektralna analiza vremenskog niza broja hitnih slučajeva pokazala je da su uz osnovni period od 365 dana istaknuti doprinosi perioda od 121 dana (oko 4 mjeseca) i 7 dana. Zbog nepotpunosti podataka za vremenski niz lebdećih čestica nije bilo moguće provesti spektralnu analizu. Za oba vremenska niza procijenili smo periodičnost pomoću lokalne regresijske metode LOESS s prozorom širine 91 dan (tj. oko 3 mjeseca) kojom su obuhvaćene sistematske varijacije u vremenskim nizovima. Takva vrijednost predstavlja očekivani broj hitnih slučajeva odnosno očekivanu koncentraciju lebdećih čestica za određeni dan u godini. Odstupanja od tako očekivanih vrijednosti mogu biti povezana zbog posebnih vremenskih uvjeta, koji mogu utjecati na oboljele od KOPB kao i na onečišćenje zraka. Slike 1. i 2. prikazuju broj hitnih slučajeva KOPB odnosno koncen-

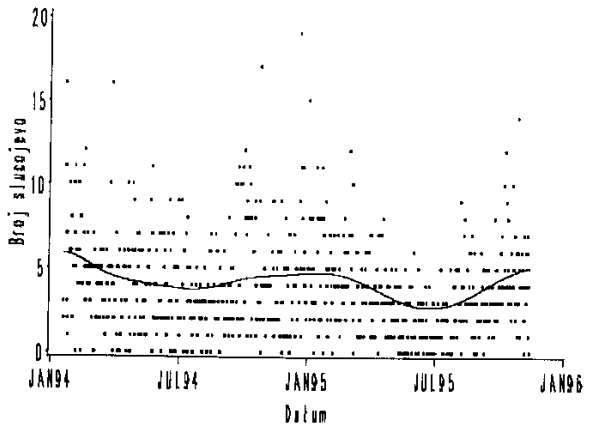
traciju lebdećih čestica i pripasanu LOESS krivulju u netransformiranim jedinicama. Nismo našli povezanost između reziduala logaritma broja hitnih slučajeva KOPB odnosno koncentracije lebdećih čestica i prosječne temperature, prosječnog tlaka zraka i relativne vlage.

Tablica 1. Deskriptivna statistika za broj hitnih slučajeva kroničnih opstruktivnih bolesti pluća, meteorološke podatke i podatke o onečišćenju okoliša u Zagrebu tokom 1994. i 1995. godine.

Varijabla	$\bar{x}$	Var	Min	25%	50%	75%	Max
Broj slučajeva	3.82	8.33	0	2	3	5	19
TSP ($\mu g/m^3$)	78.2	1454.4	1	53	73	99	256
Temperatura (^oC)	11.7	63.4	-6.6	5.6	11.6	18.5	26.6
Rel. vlaga (%)	74.1	140.9	35	66	75	83	98
Tlak zraka (hPa)	1001.9	49.3	979	998	1002	1006	1023

Godišnje vrijednosti za TSP preporučene C_{avg}=75, C_{max}=120
granične C_{50}=150, C_{98}=350

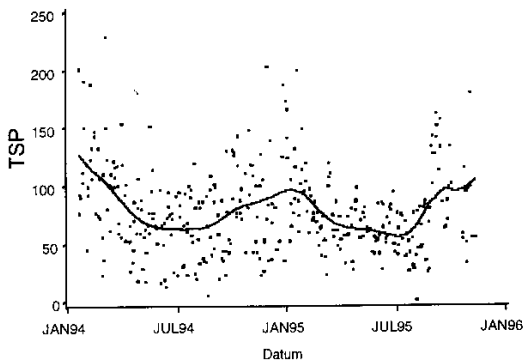
Rezultati autoregresione linearne regresije reziduala broja KOPB i reziduala koncentracije lebdećih čestica prikazani su u Tablici 2. Nađena je statistički značajna povezanost između broja hitnih slučajeva KOPB i koncentracije lebdećih čestica prethodnog dana. Relativni rizik povezan uz promjenu u koncentraciji lebdećih čestica od 10 $\mu g/m^3$ iznosi 1.184, što odgovara povećanju broja hitnih slučajeva KOPB od 18%.



Slika 1. Broj hitnih slučajeva KOPB i LOESS predikcija u Zagrebu 1994. i 1995. godine.

Tablica 2. Rezultati autoregresivne linearne regresije log broja hitnih slučajeva nakon uklanjanja učinka trenda i periodičnosti .

Varijabla	b	SE	RR	95% granice pouzdanosti		p
				donja	gornja	
Konstanta	-0.022	0.029				0.452
AR(8)	-0.160	0.059				0.007
TSP(1) [10 $\mu g/m^3$]	0.017	0.008	1.184	1.013	1.385	0.035



Slika 2. Koncentracija lebdećih čestica u zraku i LOESS predikcija za 1994. i 1995. godinu u Zagrebu.

Diskusija

Pearce i Crowards (1996) koristeći meta analizu objavljenih rezultata procijenili su da se u Velikoj Britaniji 12,000 preuranjenih smrti godišnje može pripisati posljedicama uobičajenih koncentracija PM_{10} u okolišu. Ako bi se uzeo u obzir samo udio lebdećih čestica koje su posljedica ljudskih djelatnosti, taj broj bi se smanjio na oko 7000. Prema njihovoj procjeni morbiditet koji se može pripisati izmjerenim koncentracijama PM_{10} donosi troškove od 6.3 biliona funti godišnje, prije svega kroz bolovanje od kroničnog bronhitisa i izgubljene radne dane. Radi se o nezanemarivim veličinama, pa je izuzetno važno pitanje točnosti procjena relativnog rizika dobivenih respektivnim epidemiološkim studijama.

Jedini način kontrole rezultata retrospektivnih studija, u kojima nije moguće vršiti eksperimentalnu kontrolu analiziranih čimbenika, je kroz usporedbu s rezultatima drugih sličnih studija. Ponka i Virtanen (1994) analizirali su broj hitnih slučajeva KOPB i dnevne koncentracije lebdećih čestica u Helsinkiju za period od 1987-1989. godine. Nije nađena značajna povezanost između broja hitnih slučajeva i koncentracije lebdećih čestica. Schwartz (1994a) je međutim našao značajnu povezanost između

broja hitnih slučajeva KOPB i koncentracije PM_{10} u Detroitu za osobe starije od 65 godina. Relativni rizik povezan uz promjenu od 10 $\mu g/m^3$ iznosio je 1.020 (95% CI 1.009-1.032). U sličnoj studiji provedenoj u području Minneapolis-St. Paul, također na osobama starijim od 65 godina (Schwartz, 1994b) relativni rizik iznosio je 1.05 (95% CI 1.02-1.07). Gamble i Lewis (1996) daju iscrpan pregled rezultata vezanih uz lebdeće čestice. U popisu literature navedeni su dodatni radovi.

Naše su vrijednosti relativnog rizika više od onih u navedenim studijama, no odnose se samo na radne dane. Činjenica da smo za naše podatke našli značajnu autokorelaciju reziduala broja hitnih slučajeva KOPB ukazuje da vjerojatno postoje dodatni čimbenici koji djeluju na oboljele od KOPB, a nisu uključeni u analizu. Izbor druge metode predikcije periodičnosti i trenda, uključivanje meteoroloških podataka za veći broj prethodnih dana i uključivanje drugih onečišćivača zraka u analizu opcije su alternativne analize istih podataka. Namjeravamo primjeniti razne statistički ispravne pristupe analizi ovih podataka. Ako bi različiti pristupi analizi podataka dali slične rezultate, to bi bio jedan od dobrih pokazatelja da se radi o stvarnoj, a ne umjetnoj povezanosti, što može ukazivati na postojanje uzročno-posljedične veze.

Zahvala

Zahvaljujemo djelatnicima Klinike za plućne bolesti "Jordanovac", Specijalne bolnice za kronične bolesti i Kliničke bolnice "Sestre milosrdnice" na podacima o broju hitnih prijema. Meteorološke podatke ustupio je Državni hidrometeorološki zavod Republike Hrvatske. Rad je napravljen u okviru tema trajne istraživačke djelatnosti 00220307 i 00220201 uz financijsku potporu Ministarstva znanosti i tehnologije Republike Hrvatske.

Literatura

1. Braunfahrlander, C, JC Vuille, FH Sennhauser, U Neu, T Kunzle, L Grize, M Gassner, C Minder, C Schindler, HS Varonier, B Wutrich (1997) Respiratory health and long-term exposure to air pollutants in Swiss schoolchildren. Am. J. Resp. Crit. Care Med. 155(3): 1042-1049.
2. Gamble, JF, RJ Lewis (1996) Health and respirable particulate (PM_{10}) air pollution: A causal or statistical association. Environm. Health Perspect. 104(8): 838-850.
3. Li, XY, PS Gilmor, K Donaldson, W Macnee (1996) Free radical activity and pro-inflamatory effects of particulate air pollution (PM10) in vivo and in vitro. Thorax 51(12): 1216-1222.
4. Li, XY, PS Gilmor, K Donaldson, W Macnee (1996) Free radical activity and pro-inflamatory effects of particulate air pollution (PM10) in vivo and in vitro. Thorax 51(12): 1216-1222.
5. Pearce, D i T Crowards (1996) Particulate matter and human health in the United Kingdom. Energy Policy 24(7): 609-619.
6. Ponka A i M Virtanen (1994) Chronic bronchitis, emphisema, and low-level air pollution in Helsinki,1987-1989. Environm. Res. 65(2): 207-217.
7. SAS Institute Inc. (1988), SAS/ETS User's Guide, Version 6, First Edition. Cary, NC: SAS Institute Inc.
8. SAS Institute Inc. (1989) SAS/STAT User's Guide, Version 6, Fourth Edition, Vol. 1 i 2. Cary, NC: SAS Institute Inc.

9. SAS Institute Inc. (1995), SAS/INSIGHT User's Guide, Version 6. Cary, NC: SAS Institute Inc.
10. Schwartz, J (1994) Air pollution and hospital admissions for elderly in Detroit, Michigan. Am. J. Resp. Health Crit. Care Med. 150(3): 648-655.
11. Schwartz, J (1994) PM10, ozone, and hospital admissions for the elderly in Minneapolis St. Paul, Minnesota. Arch. Environm. Health 49(5): 366-374.
12. Šega, K (1997) Methods used for air pollution assessment in Zagreb, Croatia. http://mimi.imi.hr//čksega/met.html (August 1997).
13. Wordley, J, S Walters, JG Ayres (1997) Short term variation in hospital admissions and mortality and particulate air pollution. Occup. Environm. Med. 54(2): 108-116.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Tikvić, I.[1], Šojat, V.,[1] Seletković, Z.[2]

Oštećenost šuma u Hrvatskoj kao posljedica onečišćenja zraka

Sažetak: *U radu se obrađuje problematika sušenja stabala i propadanja šumskih ekosustava na području od Istre, preko Gorskog kotara do sjeverozapadne Hrvatske. Razmatrani su čimbenici koji dovode do oštećenosti krošanja i promjena u šumskim ekosustavima s posebnim naglaskom na kvalitetu oborina. Utvrđena je povezanost nižih pH-vrijednosti s oštećenošću krošanja svih vrsta drveća a napose obične jele koja je najoštećenija vrsta drveća u Hrvatskoj.*

Forest damage in Croatia as a consequence of Air Pollution

Summary: *The paper deals with desicatication of trees and degradation of forest eccosystema in the area of Istria, Gorski Kotar and nord-west Croatia. Factors contributing to crown damage and to changes in the forest eccosystems are analyzed, and the quality of precipitation is emphasised. A corelation was found betveen lower pH values and the crown damage of all tree species, and particulary of the common fir, the most damaged tree species in Croatia.*

Uvod

Vrijednošću se šuma ne smatra samo drvna tvar koju šuma proizvodi, nego brojne ekološke i socijalne vrijednosti koje šuma može pružiti. Sušenje stabala u šumama može biti rezultat borbe za opstanak i prirodnog odumiranja stabala, ali i rezultat poremećenih ekoloških uvjeta. Ono značajno umanjuje vrijednosti šuma te utječe na potrajno gospodarenje. Ako se osuši veliki broj stabala ili cijele sastojine, govorimo o propadanju šuma. Ova je pojava u posljednje vrijeme naročito naglašena u srednjo-europskim zemljama i odstupa od prirodnog procesa sušenja stabala. Dosadašnja istraživanja uzroka propadanja šuma potvrđuju, da se propadanje šuma javlja zbog kompleksnog nepovoljnog djelovanja većeg broja čimbenika. Oni uzrokuju promjene u ekosustavima i indirektno utječu na sve članove ekosustava. Na taj način dovode do smanjene vitalnosti i otpornosti stabala naročito putem stresa. Istraživanja uzroka propadanja šuma i mjera za popravljanje stanja obuhvaćaju uz šumarsku problematiku i druge discipline koje na direktan i indirektan način mogu pridonijeti ublažavanju nepovoljnih trendova oštećenosti šuma.

1 Ivica Tikvić, Zvonko Seletković, Šumarski fakultet Sveučilište u Zagrebu
2 Višnja Šojat, Državni hidrometeorološki zavod

Ranija istraživanja stanja šuma u Hrvatskoj su pokazala da je stanje šuma povoljnije od stanja šuma većine europskih zemalja (Tikvič et al. 1995). To se objašnjava činjenicom da su šume u Hrvatskoj uglavnom prirodnog sastava i strukture a nepovoljni su utjecaji na šume značajno manji (onečišćenje atmosfere, neprimjerene sječe i dr.).

Obična jela u Hrvatskoj je rasprostranjena na površini od oko 300 000 ha, a u ukupnoj drvnoj zalihi sudjeluje s oko 10 % (21,6 mil. m^3). Iako obična jela u Gorskom kotaru nalazi optimalne uvjete za razvoj, javlja se sušenje stabala koje u novije vrijeme poprima katastrofalna obilježja. Prema procjenama provedenim u razdoblju od 1987-1996. godine u Hrvatskoj je naveća oštećenost krošanja utvrđena kod obične jele (*Abies alba* Mill.).

Androić i Klepac (1969) navode da je tlo u oštećenim sastojinama izvrgnuto jačem nejpovoljnom djelovanju atmosferilija, te dolazi do fizikalnih, biokemijskih i mikrobioloških promjena koje smanjuju proizvodnost i regeneracijsku sposobnost tla. Autori smatraju da je gubitak prirasta proporcionalan postotku izgubljenih iglica, te da je neposredan uzročnik sušenja jelovih stabala jelov moljac igličar (*Argyresthia fundella*), bez razmatranja promjena u ekosustavu koje su dovele do njegove masovne pojave. Mnogi autori navode da je sušenje jelovih stabala posljedica kompleksnog djelovanja biotskih, klimatskih, topografskih i pedosferskih čimbenika. Od svih vrsta drveća u nas jela ima najbogatiju faunu monofaga i oligofaga (Opalički, 1970). Promjene klime u ovom stoljeću koje obilježavaju smanjenje količina oborina i porast temperatura, u značajnoj mjeri utječu na razvoj jelovih štetnika. Martinović (1975) je utvrdio da je obična jela otpornija na napad jelova moljca igličara u svom prirodnom staništu u zajednici bukve i jele na smeđem i ilimeriziranom tlu na vapnencu, dok je u zajednici bukve i jele na rendzini, kiselom smeđem tlu i smeđem podzolastom tlu jače oštećena. Kovačević (1975) nije utvrdio signifikantne razlike u sastavu faune tla različito oštećenih jelovih sastojina. On smatra da su razlike u zastupljenosti pojedinih grupa normalne i one su uvjetovane količinom i vrstom hranjiva u tlu. Glavač et al. (1985) smatraju da propadanje šuma treba razumjeti kao proces promjena u ekosustavima. Autori su utvrdili da akumulacija teških kovina u površinskim slojevima tla raste uporedo s nadmorskom visinom. Tikvić (1996) nije utvrdio povezanost intenziteta sušenja jele i pH-vrijednosti tla, dok su ranija istraživanja pokazala da dolazi do snižavanje pH vrijednosti oborina na većem području Europe, što dovodi do postupnog zakiseljavanja tla, pojave slobodnih aluminijevih iona, koji narušavaju rast korijena stabala. Istovremeno se smanjuje količina pristupačnih hranjiva kao što su kalcij, magnezij i mangan, što značajno utječe na stabilnost i proizvodnost šumskih ekosustava.

Jedan od nepovoljnih utjecaja na šume predstavlja onečišćenje atmosfere, budući da razvoj šumskih ekosustava ovisi o količini i kvaliteti oborina. Od svih šuma u Hrvatskoj, bukovo-jelove i jelove šume su izložene najvećem nepovoljnom utjecaju onečišćenih oborina. Onečišćenje zraka, vode i tla rezultat je sve bržeg industrijskog i urbanog razvoja. S ciljem utvrđivanja dugoročnih trendova u promjeni razine globalnih koncentracija pojedinih štetnih tvari i uočavanja eventualnih efekata na klimu pojedinih dijelova svijeta, Svjetska meteorološka organizacija (WMO) inicirala je 1969. godine program praćenja onečišćenja zraka u ruralnim i nenaseljenim područjima. U tom i sličnim programima sudjeluje i Hrvatska s nekoliko postaja (Zavižan, Puntijaraka, Rijeka, Senj, Zadar, Šibenik, Dubrovnik). U Državnom hidrometeorološkom zavodu Republike Hrvatske provodi se istraživanje kakvoće

zraka, tj. praćenje prostorne raspodjele onečišćenja iz atmosfere putem plinovitih tvari (sumpor i dušik dioksid) i kemizma oborina.

Kiselost je atmosfere uzrokovana prirodnim i antropogenim putem. Utvrđeno je da učešće antropogenih emisija sumpora iznosi oko polovice ukupno oslobođenog sumpora u atmosferu. Limnolozi smatraju kiselom kišom oborinski talog čija je pH vrijednost manja od 5,6 na temperaturi od 10 C. Atmosferska opažanja u različitim dijelovima svijeta su pokazala da su $SO4^{2-}$, NO^{3-}, i Cl^- najvažniji anioni u oborinama. Ako promatramo stanje atmosfere razlikujemo primarne polutante (CO, CO_2, SO_2, NO, NO_2, hidrokarbonati) i sekundarne polutante (SO_3, HNO_3, H_2SO_4, H_2O_2, O_3, PAN). Svi oni utječu na stanje ekosustava na Zemlji. Nepovoljan utjecaj kiselih kiša odražava se na: zdravlje ljudi, objekte, kontaminaciju riba i vodenih ekosustava, oštećenje stabala, povećava osjetljivost stabala na stres kao što su niske temperature bolesti, kukce, pristupačnost hranjiva u tlu, taloženje štetnih aluminijevih iona, smanjenje proizvodnje drvne tvari i poljoprivrednih proizvoda.

Usporedbom podataka pH-vrijednosti oborina i oštećenosti stablala na širem području zapadne i sjeverozapadne Hrvatske, nastojala se utvrditi povezanost stanja šuma s stanjem atmosfere.

Metoda rada

Obrađeni su uzorci oborina za devet postaja koje se nalaze na području Istre, Kvarnera, Gorskog kotar i sjevereozapadne Hrvatske, a koje je izloženo zračnim strujanjima od zapada prema istoku. To područje u središnjem dijelu predstavlja optimalno područje pridolaska bukovo-jelovih i jelovih šuma u Hrvatskoj. Svakom uzorku oborine određena su glavna fizikalno kemijska svojstva i sastav u laboratoriju Državnog hidrometereološkog zavoda. U radu su u razmatranje utjecaja onečišćenja oborina na stanje šuma uzeti pH-vrijednost oborina te mokra depozicija SO_4^{2-} (mg S/L) i NO_3^- (mg N/L). Podaci o oštećenosti šuma za sedam uprava šuma dobveni su putem procjene oštećenosti stabala prema metodi Komisije Europske unije.

Rezultati

U tablici 1 su prikazane srednje godišnje pH-vrijednosti oborina za razdoblje 1994-96. Iz slike 1 mogu se uočiti niže pH-vrijednosti (niže od 6,0) na području Rijeke, Zavižana, Puntijarke i Ogulina u odnosu na Istarsko područje i kontinentalni dio Hrvatske. To znači da su prosječne godišnje oborine na tom području gotovo kisele. Vidljivo je da je na području Rijeke u 1995. godini prosječna oborina bila kisela. Minimalne godišnje pH-vrijednosti (tablica 2) se prosječno kreću od 3,3 do 4,0 u Rijeci, Karlovcu, Zavižanu i Ogulinu; od 4.0 do 5,0 u Senju, Puntijarki i Pazinu do preko 5,0 u Puli i Bjelovaru. To potvrđuje raniji zaključak da su oborine na području od Rijeke do Karlovca u dijelu godine izrazito kisele, a naročito u hladnom dijelu godine.

Srednje godišnje mokre depozicije SO_4^{2-} su veće na području Pule, Rijeke, Ogulina i Karlovca i iznose više od 2mg S/L. Mokra depozicija NO_3- niska na području Pazina, Zavižana i Puntijarke (manje od 1mg N/L), dok je na ostalim područjima prosječno od 1-1,4 mg N/L.

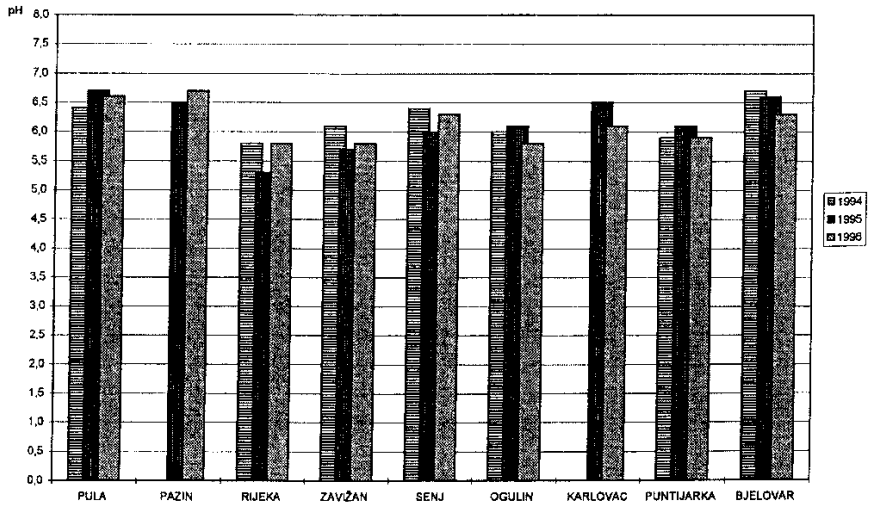
Podaci o oštećenosti stabala svih vrsta drveća za razdoblje 1994-96 pokazuju da je na području uprava šuma Ogulin, Delnice i Buzet najveći postotak stabla s osutošću krošnje preko 60 %. Nešto manje su oštećena stabla u upravama šuma Zagreb, Senj i Bjelovar, dok su najmanje oštećena u upravi šuma Karlovac.

Tablica 1 Srednje godišnje pH-vrijednosti oborina i mokra depozicija SO4 2-

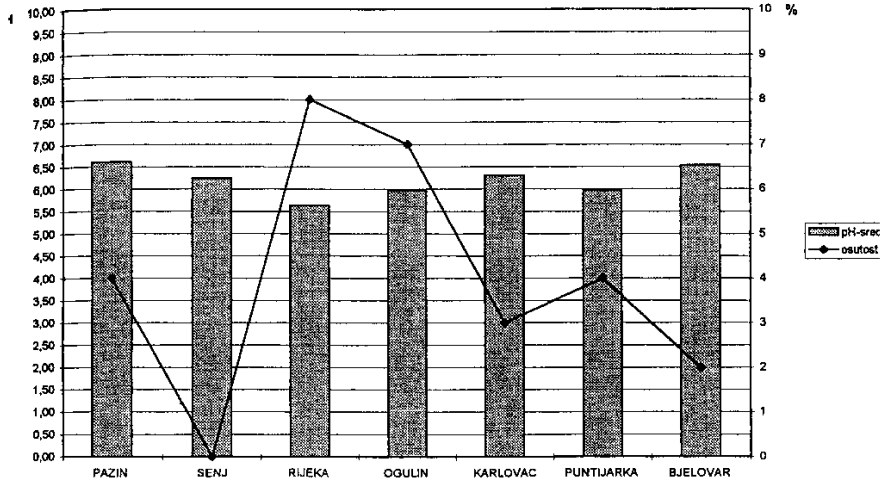
	pH-vrijednost			prosječni SO4 2-		
	1994	1995	1996	1994	1995	1996
PULA	6,4	6,7	6,6	4,33	1,72	1,49
PAZIN		6,5	6,7		1,36	2,12
RIJEKA	5,8	5,3	5,8	2,45	1,64	1,85
ZAVIŽAN	6,1	5,7	5,8	1,16	1,02	0,83
SENJ	6,4	6,0	6,3	1,47	1,53	1,80
OGULIN	6,0	6,1	5,8	2,27	1,94	2,19
KARLOVAC		6,5	6,1		2,96	1,62
PUNTIJARKA	5,9	6,1	5,9	1,70	1,44	0,94
BJELOVAR	6,7	6,6	6,3	0,85	1,91	2,37

Tablica 2 Minimalne i maksimalne godišnje pH-vrijednosti oborina i mokra depozicija NO3-

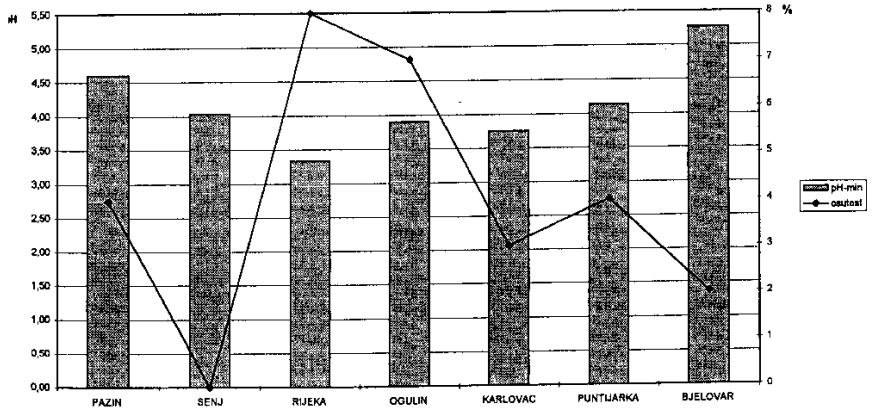
	pH-vrijednost			prosječni NO3-		
	1994	1995	1996	1994	1995	1996
PULA	4,9-7,9	5,3-7,6	5,1-8,2	1,39	1,04	0,86
PAZIN		4,6-7,8	4,6-8,3		0,77	0,94
RIJEKA	4,1-7,5	2,9-7,2	3,0-8,1	1,29	1,00	1,10
ZAVIŽAN	3,9-7,9	4,0-7,7	3,7-7,5	0,76	0,77	0,76
SENJ	4,5-7,5	4,4-7,5	3,2-8,3	1,64	1,15	1,18
OGULIN	3,9-7,5	4,4-7,5	3,4-8,5	1,57	1,28	1,27
KARLOVAC		4,5-8,0	3,0-8,1		1,35	0,84
PUNTIJARKA	4,0-7,4	4,3-7,6	4,1-7,5	0,96	1,00	0,68
BJELOVAR	5,7-7,7	5,8-8,1	4,3-7,7	1,36	1,09	1,34



Slika 1. Srednje godišnje pH-vrijednosti oborina



Slika 2. Odnos srednjih godišnjih pH-vrijednosti oborina i osutosti svih vrsta drveća



Slika 3. Odnos minimalnih godišnjih pH-vrijednosti oborin i osutosti svih vrsta drveća

Rasprava

Jelove šume u Hrvatskoj dolaze na većim nadmorskim visinama i izložena su većem utjecaju onečišćenih oborina zbog većih prosječnih količina oborina u odnosu na šume brdskih i nizinskih područja. One su izložene većem nepovoljnom djelovonju onečišćenih oborina zbog premještanja zračnih masa od zapada prema istoku, te je ovo područje značajno utjecano onečišćenjima i iz drugih zemalja. Na taj način putem lokalnog i prekograničnog transporta onečišćene oborine iz istarsko-riječkog područja i sjeverne Italije dospijevaju u područje Gorskog kotara. Nadalje količine oborina rastu

Tablica 3. Osutost stabala svih vrsta drveća po upravama šuma

	STUPANJ OSUTOSTI					
	0	1	2	3+4	BROJ	značajno
	0-10%	11-25%	26-60%	>60%	STABALA	oštećeno
BJELOVAR '94	21	43	33	3	213	36
BJELOVAR '95	51	26	21	2	171	23
BJELOVAR '96	51	30	17	2	118	19
ZAGREB '94	48	15	36	1	168	37
ZAGREB '95	34	24	35	7	160	42
ZAGREB '96	39	25	33	3	101	36
KARLOVAC '94	50	39	9	2	96	11
KARLOVAC '95	77	17	6	0	35	6
KARLOVAC '96	4	72	17	7	29	24
OGULIN '94	0	25	71	4	24	75
OGULIN '95	36	42	21	0	66	21
OGULIN '96	0	50	33	17	60	50
DELNICE '94	36	20	37	7	168	44
DELNICE '95	34	18	40	8	177	48
DELNICE '96	34	19	39	8	179	47
SENJ '94	8	50	42	0	48	42
SENJ '95	10	60	30	0	72	30
SENJ '96	24	58	18	0	72	18
BUZET '94	30	24	45	1	236	46
BUZET '95	13	42	38	7	308	45
BUZET '96	25	31	41	3	240	44

od zapada prema istoku s porastom nadmorske visine pa prema tome i količine kiselih kiša. Usporedbom srednjih godišnjih i minimalnih godišnjih pH-vrijednosti oborina s podacima oštećenosti krošanja svih vrsta drveća (slika 2 i 3) utvrđena je određena ovisnost. Područja s većim pH-vrijednostima imala su manju oštećenost krošanja dok su područja s manjim pH-vrijednostima imala veću oštećenost (Rijeka i Ogulin). To potvrđuje direktan nepovoljan utjecaj kiselih oborina na šume, iako se kod tumačenja ne smiju izostaviti i ostali nepovoljni utjecaji.

Prema Walteru (Kreeb, 1974) indeks asimilacijske površine za bukvu je 5,5 a za smreku 13,1 (13,1 ha lisne površine po 1 ha šume). Jela kao i smreka ima 1,5 puta veću površinu iglica od bukve i one su tijekom cijele godine izložene djelovanju oborina. Sve to dovodi do smanjene vitalnosti i otpornosti jelovih stabala, a kao posljedica se javlja osutost krošanja. U razdoblju od 1987-96. godine utvrđeno je prosječno godišnje oko 11 % stabala obične jele s osutošću krošanja preko 60 %.

Svi nepovoljni čimbenici dovode do smanjenja vitalnosti i otpornosti i šumskih ekosustava što je povoljno za napad štetnika i bolesti. Sušenje stabala i propadanje šuma je pokazatelj promjena u ekosustavu gdje su i svi ostali članovi ekosustava izloženi nepovoljnom djelovanju. Stoga je podržavanje raznolikost i prirodnost osnovni preduvjet za uravnoteženi ekosustav (Prpić, 1992).

Potrebno je ograničiti antropogene emisije štetnih tvari u atmosferu, kako bi se zaustavilo dalje narušavanje prirodne ravnoteže biosfere. To se mora provoditi na lokalnoj, nacionalnoj, međunarodnoj i globalnoj razini. Promjene u atmosferi odražavaju se na promjene klime što u većini slučajeva nepovoljno utječe na razvoj i stanje šuma. Može se reći da je čovjek u sličnoj situaciji u odnosu na zagađeni zrak kao riba u odnosu na zagađenu vodu.

Prema jednoj studiji vodeće istraživačke organizacije Resursi za budućnost iz 1990 godine koristi od kontrole kiselih depozicija će dostići vrijednost od najmanje 5 milijardi USD godišnje, što je za 50 % više od troškova kontrole kiselih depozicija.

Zaključci

1. Potrebno je nastaviti sa sustavnim praćenjem razina atmosferskih onečišćenja i koncentracija stakleničkih plinova s ciljem utvrđivanja šteta koje oni uzrokuju za zdravlje ljudi i ekosustave na Zemlji, kako bi se putem stvarnih argumenata potaknulo brže rješavanje problematike onečišćenja okoliša pa prema tome i atmosfere.
2. Poticanje preventivnih mjera smanjenja emisija i štetnih utjecaja na okoliš (korištenje obnovljivih izvora energije, održivi razvoj industrije, prometa i dr.) je trajna obveza naročito znanstvenika.
3. Potrebno je stručno i argumentirano zastupati i ostvarivati prava u svezi prekograničnog transporta onečišćenog zraka u svim međunarodnim institucijama.
4. Kompleksnost problema onečišćenja atmosfere i njezinog nepovoljnog djelovanja zahtijeva interdisciplinarni pristup rješavanja ove problematike.
5. Razmatranje uzroka oštećenja krošanja obične jele potvrdilo je veliki utjecaj onečišćenih oborina na sušenje stabala zajedno s ostalim nepovoljnim čimbenicima.

Literatura

Androić, M., Klepac, D., 1969.: Problem sušenja jele u Gorskom kotaru, Lici i Sloveniji. Šumarski list, Zagreb, str. 1-12.

Glavač, V., Koenies, H., B., Prpić, 1985.: O unosu zračnih polutanata u bukove i bukovo-jelove šume dinarskog gorja sjeverozapadne Jugoslavije. Šumarski list, Zagreb, str. 429-447.

Kovačević, Ž., 1975.: Proučavanje zemljišne faune radi utvrđivanja biološke aktivnosti tla u odnosu na sušenje jelovih šuma. Radovi, br. 23, Zagreb, str. 53-60.

Kreeb, K. (1974): Oekophysiologie der Pflanzen, Stuttgart.

Martinović, J., 1975.: Prilog poznavanju odnosa plodnosti tla, hranidbenog statusa jele i intenziteta napada jelovog moljca. Radovi, br. 23, Zagreb, str. 35-41.

Opalički, K., 1970.: Mineri i defolijatori jele i njihovo učešće u procesu sušenja sastojina jele. Šumarski list, Zagreb, str. 69-83.

Prpić, B., 1992.: Odabiranje oštećenih stabala za sječu i obnova sastojina opustošenih propadanjem. Šumarski list, Zagreb, str. 515-522.

Seletković, Z., 1991.: Utjecaj industijskih polutanata na običnu bukvu (Fagus sylvatica L.) u šumskim ekosistemima slavonskog gorja. Glasnik za šumske pokuse, Zagreb, Vol. 27, str. 83-196.

Šojat, V., Vidič, S., Hrabak-tumpa, G., D., BOROVEĆKI, 1996: Acid Precipitation in Kvarner Area Region, Energija i zaštita okoliša, str 471-478.

Tikvić, I., Seletković, Z., I., Anić, 1995: Propadanje šuma kao pokazatelj promjene ekoloških uvjeta u atmosferi, Šumarski list, Zagreb, str. 361-371.

Tikvić, i., 1996: Mikrobiološka istraživanja tala u različitim stanišnim i strukturnim prilikama bukovo-jelovih šuma Hrvatske, Magistarski rad, Zagreb, str. 1-75.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Čavrak, B.[1]

Zaštita i spašavanje u stvarnom vremenu pri industrijskim nesrećama

Sažetak: *Prema međunarodno prihvaćenoj definiciji pojam "industrijska nesreća" je definiran kao iznenadni i neželjeni događaj pri kojem dolazi do ispuštanja opasnih tvari u proizvnodnji, skladištenju ili pri transportu.*

Pod "opasnim tvarima" misli se na tvari koje imaju jedno ili nekoliko od devet opasnih svojstava (fizikalno-kemijskih: eksplozivnost, oksidativnost, ekstremna zapaljivost, visoka zapaljivost ili toksikoloških: visoka toksičnost, toksičnost, štetnost, korozivnost, iritantnost), prema smjernici 67/548/EEC.

Pri određenom broju industrijskih nesreća dolazi do atmosferskog transporta ispuštenih opasnih tvari, pri čemu opasne tvari djeluju na određenoj udaljenosti od izvora (ovisno o vrsti i količini ispuštenih opasnih tvari, populaciji, vremenu izloženosti, atmosferskim uvjetima i sl.).

U radu su prikazana iskustva INE u modeliranju i analizi industrijskih nesreća korištenjem sustava TRACE tvrtke DuPONT ("Toxic Release Analyses of Chemical Emissions") i sustava SAFER iste tvrtke ("Systematic Approach for Emergency Response"), uz prikaz sustava SAFER instaliranog u Kutini. Navedeni sustav predstavlja prvi sustav zaštite i spašavanja u stvarnom vremenu pri industrijskim nesrećama u Hrvatskoj.

Real-time Emergency Response System

Summary: *Concepts such as "industrial accident", "hazardous substances", "threshold limit values", which serve as the bases for design, establishing and improvement of real-time emergency response system, are explained in this article.*

With the description of system TRACE and SAFER systems which are used in INA, implementation of real-time emergency response system SAFER in the town of Kutina is elaborated, with a proposal for implementing SAFER system in the Croatian capital Zagreb.

1 Boris Čavrak, dipl. inž., INA - Industrija nafte d.d., Središnja služba zaštitnih poslova

1. Opis problema

Industrijske nesreće se događaju:

- nenadano,
- nepredvidljivo (po mjestu, vremenu, vrsti opasnosti, atmosferskim uvjetima, razmjerima, posljedicama),
- brzo (ispuštanje opasnih tvari, stvaranje eksplozivnog, zapaljivog ili otrovnog oblaka, prijenos kroz atmosferu, djelovanje na nezaštićeno pučanstvo), što sve zajedno usložnjava problem spašavanja ugroženog pučanstva za vrijeme industrijske nesreće.

Za ilustraciju, ukoliko u slučaju nesreće na postrojenju za proizvodnju amonijaka dođe do ispuštanja iz transfer cjevovoda 63 tone amonijaka (pri 22 bar i 35C), 80%, tj. oko 50 tona, će trenutno (za manje od jedne minute) formirati prizemni oblak para i kapljica aerosola amonijaka.

U slučaju da je grad udaljen jedan kilometar i da vjetar puše iz pravca tvornice prema gradu brzinom od 2 m/sek, oblak sa opasnim koncentracijama amonijaka će stići u grad za manje od 10 minuta.

U sustavu zaštite i spašavanja ugroženog pučanstva prvih nekoliko minuta je granica između života i smrti, jer u tom kratkom periodu treba uočiti ispuštanje opasne tvari, treba procijeniti prirodu nesreće, razmjere i dosege, treba uzbuniti i obavijestiti ugroženo pučanstvo te sprovesti evakuaciju ili sklanjanje na ugroženom području - što znači da je poželjno ostvariti što bržu intervenciju tehničkih ekipa i javnih službi, tj. spašavanje u stvarnom vremenu ("Real Time Emergency Response").

Velike industrijske nesreće u svijetu, prikazane dijelom u tablici br. 1., opominju i postavljaju pitanje koliko smo mi u Hrvatskoj spremni za brzo djelovanje u slučaju industrijske nesreće.

Tablica 1. Velike industrijske nesreće - izvod iz statistike OECD-a

Godina	Mjesto	Uzrok	Opasna tvar	Mrt./Ozlij./Evak.
1970.	Osaka	Eksplozija	Plin	92/-/-
1974.	Flixborough	Eksplozija	Cikloheksan	23/104/3000
1976.	Seveso	Ispuštanje	Dioksin	-/193/730
1976.	Houston	Prometna nesreća	Amonijak	6/178/-
1978.	Los Alfaques	Prometna nesreća	Propilen	216/200/-
1979.	Bremen	Eksplozija u mlinu	Brašno	14/27/-
1979.	Mississauga	Željeznička nesreća	Klor, UNP	-/-/250000
1984.	Bhopal	Ispuštanje iz spremnika	MIC	2500/-/- -/10000/>300000
1984.	San Juanico	Eksplozija, BLEVE	UNP	600/7000/-
1989.	Ufa	Propuštanje plinovoda	Prirodni plin	645/-/-

2. INA - Industrija nafte

U INI se, do izdvajanja organske i anorganske petrokemije 1.1.1997. godine, proizvodilo, skladištilo ili koristilo u proizvodnji oko 400 opasnih tvari. Zbog količine akutno opasnih tvari i blizine naselja posebni problem su predstavljali amonijak u INA - Petrokemiji u Kutini i klor u DINI.

U svrhu kvalitetnije prosudbe opasnosti i izrade odgovarajućih planova zaštite i spašavanja, krajem 1980-ih godina u INI su kupljena dva programska paketa TRACE tvrtke DuPONT. Program TRACE je u to vrijeme bio strateški proizvod na COCOM listi (zabrana prodaje u određene zemlje). Nakon odgovarajuće valorizacije od strane tvrtke DuPONT (100000 zaposlenih, 40 mlrd USD prihoda godišnje, 4 mlrd USD zarade godišnje prije oporezivanja), INA je dobila dozvolu za uporabu sustava TRACE za vlastite potrebe i potrebe nadležnih tijela državne uprave. Sustav TRACE kupljen je u DINI i u središnjoj Službi zaštitnih poslova INE (TRACE je akronim od "Toxic Release Analisys of Chemical Emissions").

3. Trace

Programski paket TRACE sadrži bazu podataka za oko 1000 opasnih tvari (fizikalno kemijski podaci potrebni za proračun evaporacije, atmosferske disperzije, požara, eksplozije, koncentracija i doza u ovisnosti o udaljenosti i vremenu izloženosti). Proračun letaliteta je moguć za samo 20 opasnih tvari, po metodi "Dose-Response" i tzv. "PROBIT" funkcija koje je postavio CCPS, tj. "Center for Chemical Process Safety" pri AIChE, (American Institute for Chemical Engineering).

Uz bazu fizikalno kemijskih i toksikoloških podataka u TRACE su ugrađeni moduli za proračun istjecanja medija iz spremnika ili cjevovoda, stvaranja lokve, isparavanja, atmosferske disperzije, infiltracije u zatvorene objekte, eksfiltracije iz zatvorenih objekata, proračun primljenih doza, dinamiku kretanja toksičnog oblaka i krajnje domete pojedinih koncentracija, proračun letaliteta, analizu učina požara ili eksplozije, analizu osjetljivosti, itd.

Za analizu atmosferske razdiobe koristi se Gaussov model normalne distribucije sa modificiranim koeficijentima disperzije po Pasquillu, pri čemu brzinu disperzije u horizontalnoj i vertikalnoj ravnini određuju klase stabilnosti atmosfere (od A do F, tj. od 1=vrlo nestabilno, do 6=vrlo stabilno).

Pri definiranju površinske hrapavosti (mjera otpora kretanju prizemnog oblaka) , upotrebljavaju se sljedeće veličine:

- centar grada sa visokim zgradama, brdovito ili strmo planinsko područje .. 10 m
- centar grada, selo, relativno ravno pošumljeno područje ..... 1 m
- usamljena stabla (grupe stabala, ljeto), visoka trava (60 cm), relativno ravni travnjaci..... 0.1 m
- usamljena stabla (grupa stabala, zima), pokošena trava ..... 0.01 m
- jezero, rijeka, pustinja, snijegom pokrivena ravnica..... 0.001 m
- otvoreno more, bez valova ..... 0.0001 m.

Monin-Obukhov faktor (mjera termičke stratifikacije atmosfere), procjenjuje se na bazi klase stabilnosti i površinske hrapavosti.

Horizontalne klase stabilnosti se baziraju na promjenama u smjeru vjetra u pet minutnim intervalima:

Klasa stabilnosti	Standardna devijacija
A	> 22.5°
B	17.5 - 22.5°
C	12.5 - 17.5°
D	7.5 - 12.5°
E	3.8 - 7.5°
F	< 3.8°

Vertikalna klasa stabilnosti se određuje prema tablici:

Brzina vjetra m/s	Sunčevo zračenje (W/m^2)				Jedan sat prije/ poslije izlaska/ zalaska sunca	Noć	
	600	300-600	10-300	<10		Djel.ob-lačno	Oblačno
<=2	A	A	B	C	D	D	D
2-3	A	B	C	C	D	D	D
3-5	B	B	C	C	D	D	D
5-6	C	C	D	D	D	D	D
>6	C	D	D	D	D	D	D

Analiza osjetljivosti omogućuje analizu promjena u procesu atmosferske disperzije ovisno o promjeni samo jednog od izabranih parametara (npr. brzina vjetra, temperatura, udio aerosola u oblaku, površinska hrapavost, klasa stabilnosti atmosfere, itd).

S aspekta zaštite i spašavanja stanovništva najnepovoljnija je nesreća noću, pri maloj brzini vjetra i klasama stabilnosti E i F (stabilna i vrlo stabilna atmosfera), kada su najveći dometi i koncentracije opasnih tvari, tj. najsporije razbijanje oblaka.

4. Safer

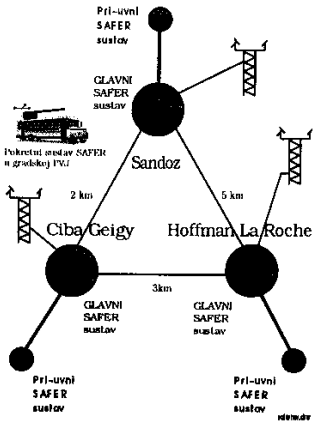
SAFER ("Systematic Approach for Emergency Response") je također programski proizvod tvrtke DuPONT, srodan programu TRACE, ali specijalno prilagođen za zaštitu i spašavanje pučanstva ugroženog industrijskom nesrećom u stvarnom vremenu. Sustav SAFER uklanja svaku neizvjesnost o mogućim dosezima i posljedicama pojedine nesreće, što omogućuje učinkovito djelovanje spasilačkih ekipa i uspješno spašavanje ugroženog pučanstva. SAFER se sastoji od odgovarajućih programskih modula koji se izvršavaju na osobnom računalu (PC 486 ili Pentium, SVGA kolor monitor velikog formata - 21" ili 19" priključenom na pisač u boji. Računalo je direktno povezano s jednim ili više meteoroloških tornjeva koji kontinuirano mjere lokalne meteorološke parametre i na posebnom meteorološkom računalu izračunavaju klase stabilnosti atmosfere.

Osim s meteorološkim tornjem (tornjevima) SAFER može biti direktno povezan i sa senzorima prisutnosti toksičnih, eksplozivnih ili zapaljivih plinova. Sustav SAFER mora biti smješten u trajno dežurnom centru (kod vatrogasaca, u službi sigurnosti, u kontrolnoj sobi procesa), i nadziran 24 sata na dan. Jednom kad se unesu osnovni podaci, sustav trenutno kombinira te podatke s aktualnim meteorološkima podacima, obavlja nužne proračune i prikazuje na:

- kolor monitoru koridor opasnosti, položaj i kretanje toksičnog (zapaljivog, eksplozivnog) oblaka u tri boje (tri različite prethodno izabrane koncentracijske razine) na podlozi lokalnog zemljovida (tvornica, tvornica s bližim okruženjem, regionalni zemljovid do 25x25 km). Za sve kritične prethodno odabrane lokacije (susjedne instalacije, prometnice, stambena naselja, bolnice, škole, itd.) ispisuje se vrijeme zahvaćanja oblakom, stupanj opasnosti, očekivana ekspozicijska doza i toksički učini;
- drugom monitoru detalje odgovarajućih planova intervencije, brojeve telefona i imena odgovornih osoba, potencijalne zdravstvene probleme, mjere prve pomoći i mjere samozaštite, poruke javnim službama i medijima;
- štampaču u boji (laserskom ili ink-jet) ispis rasprostiranja oblaka superponiran na odgovarajući zemljovid, a na običnom laserskom štampaču ispis svih ostalih tekstualnih poruka.

Osnovni sustav SAFER može biti povezan s drugim djelatnim SAFER sustavom/sustavima, s rezervnim ("backup") sustavom ili s monitorima u odgovarajućim javnim službama (MUP, vatrogasci, centri za obavještavanje).

Za ilustraciju, u Baselu, Švicarska, gdje u krugu od 5 km rade 3 velike kemijske kompanije: Ciba Geigy (6000 zaposlenih), Sandoz (10000 zaposlenih), Hoffman La Roche (4000 zaposlenih), izgrađena su tri slična sustava SAFER (glavni i pomoćni sustav, povezani s meteorološkim tornjevima) te jedan mobilni SAFER sustav kojim upravlja gradska vatrogasna brigada. Godine 1993. sva tri SAFER sustava povezana su u cjeloviti sustav (slika 1) koji razmjenjuje prvenstveno meteorološke podatke u svrhu generiranja kompleksne matrice smjerova i brzine vjetra u skladu s lokalnom topografijom, omogućujući brzu akciju zaštite i spašavanja u slučaju industrijske nesreće na bilo kojoj stacionarnoj lokaciji ili u prometu na području Basela.



Slika 1.

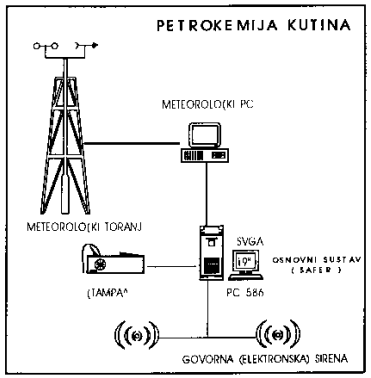
5. Primjena sustava SAFER u INI

Sustav SAFER se koristi na tri lokacije - Petrokemija Kutina, DINA i Središnja služba zaštitnih poslova INE (Petrokemija Kutina i DINA više nisu u sastavu INE). Sustavi SAFER instalirani u DINI i Petrokemiji Kutina imaju ugrađene lokalne zemljovide preko kojih se projicira koridor opasnosti i kretanje oblaka opasnih tvari. "Ispod" kutinskog zemljovida ugrađena je topografija, svojstvo izrazito bitno pri praćenju atmosferske disperzije teškog, prizemnog oblaka ispuštene opasne tvari (amonijak). Zbog ograničenja koja nameću raspoloživa računala i želje da se proračun provodi u realnom vremenu, topografske karakteristike prikazane su u mreži s deset različitih razina (skinuto sa zemljovida 1:25000 i pripremljeno u SAD prije isporuke).

Kompletno korisničko sučelje prevedeno je na hrvatski jezik, kako bi se maksimalno olakšao rad operateru i izbjegle moguće zabune.

Odluka o instaliranju sustava SAFER u Kutini donesena je nakon trećeg od ukupno šest napada na Petrokemiju tijekom Domovinskog rata. Sustav SAFER je u međuvremenu instaliran i sastoji se od meteorološkog tornja, (koji kontinuirano i automatski mjeri temperaturu zraka, brzinu i smjer vjetra, vlažnost zraka i sunčevo zračenje), meteorološkog računala (koje svakih pet minuta uprosječuje brzinu i smjer vjetra i računa klasu stabilnosti) i SAFER računala smještenog u operativnom centru. Meteorološki podaci se automatski učitavaju u SAFER računalo koje svaku analizu radi s aktualnom meteorologijom.

Po unošenju mjesta ispuštanja opasne tvari (pozicioniranjem pokazivača na tlorisu tvornice), čak i bez preciznog navođenja vrste i količine ispuštene opasne tvari, odmah se na zemljovidu iscrtava takozvani koridor opasnosti koji naznačuje maksimalno očekivanu širinu oblaka i vrijeme dosega do pojedine unaprijed zadane osjetljive lokacije (škola, tvornica, stambeno naselje, dječji vrtić, bolnica). Naknadnim preciziranjem vrste i količine ispuštene opasne tvari izvodi se detaljna analiza disperzije i dometa te analiza posljedica na pučanstvo u ugroženoj zoni (koncentracije, doze, letalitet, infiltracija u zatvorene objekte i sl.), na osnovu čega se donosi prosudba opasnosti i odluka o potrebi uzbunjivanja i obavještavanja pučanstva. Obavještavanje pučanstva obavlja se putem elektronskih, tzv. "govornih" sirena, pojedinačne snage 2400 W. Instalirane sirene su uz znakove uzbunjivanja, u stanju na udaljenost do 700-800 metara prenijeti razumljivu govornu poruku kojom se daje uputa o postupanju stanovništvu na ugroženom području (objašnjenje prirode opasnosti, smjer evakuacije, način sklanjanja, zaštitna sredstva). Shema instaliranog sustava prikazana je na slici 2.



Slika 2. Shema sustava SAFER instaliranog u Kutini

6. Zaključak

- Izgradnjom sustava Safer u Kutini osigurano je spašavanje pučanstva u slučaju industrijske nesreće na razini rješenja primjenjenih u najrazvijenijim državama svijeta.
- Prema modelu zaštite i spašavanja instaliranom u Kutini, korisno bi bilo izgraditi odgovarajući sustav i u Zagrebu (istok-Žitnjak, zapad-Črnomerec), odnosno u drugim sredinama u Hrvatskoj gdje prisutni rizici zahtjevaju takva rješenja.
- Modeli disperzije korišteni u sustavu SAFER imaju "konzervativni" pristup, tj. daju rješenja koja su na sigurnoj strani očekivanog-mogućeg.

Literatura

Benett, G.F., "Hazardous Materials Spill Handbook",
McGraw Hill, New York, USA 1982

Tema 6

Zaštita zraka u sustavu prostornog uređenja i zaštite okoliša

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Jelić-Mück, V. i Odak, F.[1]

Uloga procjene utjecaja na okoliš u zaštiti zraka u Hrvatskoj

Sažetak: *U razdoblju velikog manjka propisa na području zaštite zraka u Hrvatskoj, a to znači sve do 1995., procjena utjecaja na okoliš bila je jedino pravno i praktično sredstvo kojim se moglo nadomjestiti standarde zaštite zraka. Pritom se procjena pokazala dovoljno moćnom za utvrđivanje vrlo zahtjevnih uvjeta zaštite zraka u korak s iskustvima najrazvijenijih europskih država.*

Uslijed postupnog razvoja i upotpunjavanja regulative zaštite zraka od 1995. mijenja se i uloga procjene na ovom području. Preventivna uloga ojačava se provedbom procjene u ranijoj fazi procesa odlučivanja. Nova Uredba o procjeni utjecaja na okoliš iz 1997. omogućava njenu primjenu već u fazi izbora najprikladnije lokacije budućeg zahvata, što bi trebalo omogućiti donošenje kvalitetnijih odluka o lokacijama objekata koji imaju velike emisije štetnih plinova u zrak.

Nadalje, u razvijenim zemljama primjena procjene utjecaja na okoliš proširuje se na nacionalne strategije i razvojne planove. Tako se uloga procjene pomiče prema što ranijoj provjeri planskih postavki u odnosu na okoliš pa procjena uistinu postaje glavni instrument preventivnog pristupa u funkciji održivog razvoja.

Role of Environmental Impact Assessment in Air Protection in Croatia

Summary: *Up until 1995, in the period of a large vacuum in the legislative field concerning air quality protection, environmental impact assessment served as the only legal and practical substitute for air protection standards. It has nevertheless proven powerful enough for setting very high air quality standards, keeping pace with the experience of even the most developed European countries. This could clearly be seen on the example of the Plomin 2 Thermal Power Plant.*

Owing to the process of gradual development and completing of air quality protection legislation, since 1995 the role of environmental impact assessment has changed. Shifting the use of assessment towards earlier stage in the decision-making process has strengthened its preventive role. The new 1997 By-Law on Environmental Impact Assessment makes it possible to use the assessment at the stage of choosing the most appropriate location for a future intervention into the environment, which should result in making better decisions on locating facilities that cause considerable harmful emissions into the air.

Further, developed countries are currently widening the use of environmental impact assessment to national strategies and development plans. This moves the role of assessment towards the earliest possible verification of hypotheses with respect to the environment, making it actually the major instrument of the preventive approach towards sustainable development.

---

1 Višnja Jelić-Mcük i Franka Odak, Državna uprava za zaštitu okoliša, Zagreb

1. Zaštita zraka u Hrvatskoj do 1980.

U šezdesetim i sedamdesetim godinama, kad je u Hrvatskoj izgrađen i stavljen u pogon pretežni dio velikih onečišćivača zraka, ni u Europi pa tako ni u Hrvatskoj, još se nije prakticiralo ograničavanje ispuštanja otpadnih plinova u atmosferu. No početkom osamdesetih posljedice onečišćenja zraka postaju sve očiglednije, kako u neposrednom okolišu izvora onečišćenja, tako i na velikim udaljenostima. Prethodna upozorenja stručnjaka slijede sve glasniji prosvjedi javnosti koji postižu odaziv pa u razvijenim europskim zemljama započinje intenzivno traganje za djelotvornim tehničkim, znanstvenim a potom i pravnim sredstvima i fiskalnim mjerama za rješavanje nastalih poremećaja.

U razdoblju kada su u Hrvatskoj izgrađeni veliki industrijski objekti, mahom kao političke investicije, primjerice: Jugovinil u Kaštelima, tvornice ferolegura i lakih metala u Šibeniku, termoelekrana Plomin 1, cementare u Puli, Zagrebu, Koromačnom i Vranjicu, koksara u Bakru, tvornica umjetnih gnojiva u Kutini i dr., pitanja zaštite okoliša tek su rubno i djelomično zastupljena u našem zakonodavstvu. Ta pitanja parcijalno su rješavana kroz suglasnosti nadležnih tijela na tehničku dokumentaciju u postupku izdavanja građevne dozvole. Zaštita zraka tada je u nadležnosti zdravstva i uređena je zakonom koji sadrži općenite odredbe bez provedbenih propisa.[2]

U istom razdoblju djelatnost prostornog planiranja i uređivanja prostora bila je i institucionalno i pravno dobro razvijena, pa su i poticaji i prve aktivnosti vezane na zaštitu prostora i okoliša započeli kroz tu djelatnost. Izrada prostornih planova jadranskog područja pod okriljem agencija UN-a omogućila je upoznavanje naših stručnjaka s tada već visoko razvijenim američkim iskustvima u zaštiti prostora i okoliša te s primjenom procjene utjecaja na okoliš. To je bitno unaprijedilo metode i postupke primjenjivane u izradi, kako prostornih planova tako i prvih ekoloških studija, koje su se počele izrađivati u okviru pripreme za realizaciju zahvata koji opterećuju okoliš, iako još nisu bile obvezne.

2. Uloga procjene utjecaja na okoliš u zaštiti zraka u prvom razdoblju njene primjene

2.1 Pravni okvir

Izrazito nepovoljni učinci ostvarenih industrijskih i energetskih zahvata na okoliš uz spomenuta nova saznanja potakli su uvođenje procjene utjecaja na okoliš u Hrvatskoj ranije nego što je to učinjeno u većini razvijenih europskih zemalja.[3] Godine 1980. Zakonom o prostornom planiranju i uređivanju prostora propisana je obveza izrade studije o utjecaju na okoliš na temelju koje se određuju uvjeti zaštite okoliša za realizaciju objekata koji bi mogli izazvati znatne nepovoljne učinke na okoliš. U 1984. stupa na snagu i Pravilnik o izradi studije o utjecaju na okolinu[4] koji podrobno uređuje čitav postupak procjene i koji je primjenjivan sve do nedavno.

2 Osnovni zakon o zaštiti zraka od zagađivanja (SL SFRJ 30/60) preuzet kao republički propis u Hrvatskoj (NN 52/71)

3 Primjerice, Austrija je uvela obvezu procjene utjecaja na okoliš tek 1994., Mađarska 1992. (djelomična obveza, cjelovita tek 1995.), Švedska 1991., Nizozemska 1987., Švicarska 1983., Francuska 1977. (na temelju Zakona o zaštiti prirode).

4 Pravilnik o izradi studije o utjecaju na okolinu (NN 11/84 i NN 31/84, dopunjen u NN 14/90)

Po prvi put je stajalo na raspolaganju djelotvorno pravno sredstvo kojim se moglo obvezati investitora na primjenu mjera i uvjeta kojima će se utjecaj ostvarenog zahvata zadržati u granicama prihvatljivim za okoliš na užoj lokaciji i na širem prostoru na kojem se očekuje rasprostiranje nepovoljnih utjecaja. Kako je regulativa zaštite zraka još uvijek bila jednako oskudna kao u prethodnom razdoblju, glavni zadatak novouvedene studije kada je u pitanju zaštita zraka bio je odrediti standarde kakvoće zraka kao temelj za određivanje mjera zaštite u pripremi gradnje objekata koji bi mogli izazvati znatna onečišćenja zraka.

2.2 Uloga procjene utjecaja na okoliš na primjeru TE Plomin 2

Praćenje dugotrajne realizacije TE Plomin 2, koja je započela prije petnaestak godina i još uvijek nije privedena kraju, slikovito ocrtava razvoj stručnog pristupa i građanske svijesti usporedno sa stjecanjem prvih praktičnih iskustava u primjeni procjene utjecaja na okoliš u zaštiti zraka. Završna ocjena studije donesena je 1984. nakon razmatranja niza studija, konzultacija i pribavljenih mišljenja u znatno proširenom krugu sudionika. U pogledu zaštite zraka zaključeno je:

- Novim ulaganjem treba sanirati stanje okoliša i smanjiti nepovoljne utjecaje TE Plomin 1.
- Zahtjevi kakvoće zraka (prizemna koncentracija SO_2 i pripadno trajanje) određeni na temelju tada aktualnih preporuka Svjetske zdravstvene organizacije[5] moraju se osigurati na okolnom prostoru na kojem će se rasprostirati utjecaj istovremenog rada obiju elektrana.
- Postavljene stroge kriterije zaštite prizemnog sloja zraka treba postići visokim dimnjakom[6] na koji će se priključiti obje elektrane.
- Investitor je dužan osigurati odgovarajuću površinu u krugu elektrane za naknadni smještaj postrojenja za odsumporavanje. Naime, većina razvijenih europskih zemalja tada još nije primjenjivala ograničavanje emisija, razvoj tehnologija za odsumporavanje bio je tek na početku, ostvarenih primjera bilo je malo, a troškovi su bili iznimno visoki.

U razmatranju utjecaja buduće TE Plomin 2 na okoliš i predloženih mjera za smanjivanje nepovoljnih učinaka sudjelovala je javnost na području čitave Istre i Kvarnera. Poučena lošim iskustvom u vezi s utjecajem postojeće TE Plomin 1 i puna nepovjerenja prema novoj elektrani na istoj lokaciji koja bi koristila isti raški ugljen s primjesom od oko 10% sumpora, lokalna zajednica nije poklonila povjerenje tvrdnjama stručnjaka da će se prizemno onečišćenje zraka zadržati ispod strogih graničnih vrijednosti. Pod pritiskom javnosti 1985. Sabor donosi zaključak o obveznoj izvedbi postrojenja za odsumporavanje dimnih plinova prije puštanja termoelektrane u pogon.

5 U osamdesetim godinama većina razvijenih europskih država još nije ograničila emisije onečišćavala u zrak. Određivanje mjera zaštite zraka za nove onečišćivače zasnivalo se na zadovoljavanju propisanih standarda kakvoće zraka. U slučaju Plomina upotrebljene su preporuke Svjetske zdravstvene organizacije (WHO 1/1976.) koje su zadovoljavale i stroge granične vrijednosti zagađenja Savjeta za čovjekovu sredinu i prostorno uređenje Saveznog izvršnog vijeća i dodatne provjere i proračune provedene u postupku izrade i ocjenjivanja studije.

6 Proračunima i modeliranjem određena je potrebna visina zajedničkog dimnjaka od 340 m. TE Plomin 1 imala je dimnjak visine 130 m.

Za ono vrijeme vrlo strog zahtjev bitno je utjecao na odgodu dovršenja kompleksa TE Plomin, a time i na kašnjenje u provedbi mjera koje su trebale ublažiti postojeći nepovoljni utjecaj Plomina 1. U postupku ocjene utjecaja na okoliš postrojenja za odsumporavanje dimnih plinova TE Plomin 2 određene su strože vrijednosti od onih koje je u skladu s preporukama Svjetske zdravstvene organizacije prethodno odredila Komisija Izvršnog vijeća Sabora za termoelektrane.[7] Studija o utjecaju na okoliš završno je ocijenjena 1990., kada je izdana i lokacijska dozvola postrojenju za odsumporavanje, a radovi na završetku gradnje termoelektrane započeli su, nakon višegodišnjeg prekida, tek ove jeseni.

Na primjeru Plomina 2 željelo se pokazati da je procjena utjecaja na okoliš u nedostatku nacionalnih standarda zaštite zraka poslužila kao stručni i pravni instrument pomoću kojega su određeni uvjeti zaštite zraka. Treba naglasiti da imisijski i emisijski kriteriji odabrani u davno provedenim postupcima procjene utjecaja na okoliš zadovoljavaju i današnje standarde.[8]

2.3 Iskustva i pouke

Pravilnik o izradi studije o utjecaju na okoliš donesen temeljem propisa o prostornom uređenju bio je sve do nedavno najdjelotvornije sredstvo za usuglašavanje zahtjeva različitih područja zaštite okoliša (zaštite voda, tla, zraka, prirode i dr.) i za postavljanje zahtjeva koji još nisu bili određeni propisima. Učinci provedenih procjena utjecaja na okoliš nedvojbeno su bitno poduprli razvoj stručnog i pravnog instrumentarija na području zaštite zraka u Hrvatskoj, potkrijepili potrebu za monitoringom, približili nam iskustva najrazvijenijih država, unaprijedili metodologiju ocjenjivanja, odabiranja, usuglašavanja i donošenja složenih odluka. Posebno su vrijedna iskustva i učinci na području odnosa s investitorom i širokom javnošću. Probleme ograničavanja nepovoljnih utjecaja na zrak za zahvate poput Plomina 2 počeo je još pred petnaestak godina rješavati, zahvaljujući uvedenoj obvezi procjene, široki krug stručnih i upravnih djelatnika. Iskustva stečena u tim prvim razmatranjima koriste se u današnjim procesima izrade propisa i određivanja standarda zaštite okoliša pa tako i zraka.

3. nova uloga procjene utjecaja na okoliš u zaštiti zraka

Praćenje globalnih poremećaja u okolišu i zabrinjavajuće prognoze mogućih daljnjih pogoršanja intenzivirali su u posljednjem desetljeću procese međunarodnog dogovaranja, a znatan dio zaključenih međunarodnih ugovora vezuje se uz problematiku onečišćavanja zraka. Republika Hrvatska članica je svih bitnih konvencija i protokola koji uređuju zaštitu zraka. To je logičan i jedini mogući izbor za državu koja je znatno više izložena nepovoljnim utjecajima iz drugih država, nego što sama utječe na onečišćenost zraka u zemlji i njenom bližem i širem susjedstvu. Obveze iz međunarodnih ugovora utječu na nacionalno zakonodavstvo i iziskuju osmišljavanje postupne provedbe u nacionalnim strategijama, planovima i programima .

Posljednjih godina dogodili su se bitni pomaci u pravnom reguliranju zaštite zraka u nacionalnim propisima. Godine 1994. donesen je temeljni Zakon o zaštiti okoliša, a potom, 1995., Zakon o zaštiti zraka. U tijeku je proces donošenja podzakonskih akata na osnovi dvaju navedenih zakona. Nedavno su propisani imisijski standardi, a očekuje se određivanje graničnih vrijednosti emisija u zrak iz stacionarnih izvora. Uređuju se i pitanja vezana uz praćenje stanja zraka, obavljanje drugih stručnih poslova zaštite zraka, uspostavljanje katastra emisija i dr. Dugogodišnje praznine na području propisa zaštite zraka ubrzano se upotpunjavaju.

Stupanjem na snagu Zakona o zaštiti okoliša prenešena je osnovica za pravno uređivanje procjene utjecaja na okoliš s područja prostornog uređenja na područje zaštite okoliša. Iste godine došlo je i do razdvajanja upravnih nadležnosti za prostor i okoliš na državnoj razini. Tijek postupka od izrade studije o utjecaju na okoliš do izdavanja lokacijske dozvole za namjeravani zahvat nije se bitnije izmijenio. No danas su procjena utjecaja na okoliš i izdavanje lokacijske dozvole dva odvojena upravna postupka pa treba pobliže uskladiti način njihovog koordiniranja i sudjelovanja u njima.

Danas, kada imamo ili ćemo uskoro imati na raspolaganju najbitnije propise o zaštiti zraka, možemo postaviti pitanje kako će se nadalje razvijati uloga procjene utjecaja na tom području. Uredba o procjeni utjecaja na okoliš, koja je stupila na snagu ove godine, donosi određene novine koje bi trebale omogućiti njezinu izmjenjenu i proširenu primjenu u skladu s novim uvjetima i potrebama:

- Studija može biti u funkciji prostornog plana, ako lokacija budućeg zahvata planom (još) nije određena ili nije podrobno određena. U tom se slučaju izrađuje u dva dijela, kao prethodna i konačna studija, a rezultat prethodne studije predstavlja vrijedni doprinos pri donošenju odluke o izboru lokacije u prostornom planu. Ovakav bi pristup trebalo primjeniti kod izbora ili provjere lokacija svih velikih onečišćivača zraka kakvi su, primjerice, kapitalni termoenergetski objekti.
- Očekuje se znatni porast udjela rekonstrukcija postojećih pogona radi usklađivanja sa standardima zaštite zraka i sve strožim uvjetima tržišnog natjecanja. Takvi zahvati iziskivat će specifične studije utjecaja na okoliš pa Uredba u određenim slučajevima dozvoljava izradu studija smanjenog sadržaja.

Rezimirajući navedeno reći ćemo da novi propis o procjeni utjecaja na okoliš jača njenu preventivnu ulogu otvaranjem mogućnosti provjere lokacije zahvata i obvezom usporednog ocjenjivanja varijantnih rješenja u odnosu na njihovo djelovanje na okoliš. Prvi put se nudi mogućnost izrade studija o utjecaju na okoliš primjereno različitim uvjetima što znači pomak od dosadašnjeg istovjetnog obrasca.

4. Buduća uloga procjene utjecaja na okoliš u zaštiti zraka

Pokazano je da se procjena utjecaja na okoliš u Hrvatskoj razvijala pod utjecajima izvana, ali se prilagođavala i poprimala različite uloge ovisno o uvjetima i potrebama zaštite okoliša u Hrvatskoj. Nakon upotpunjavanja propisa glavni nedostatak na području zaštite okoliša ostaje pomanjkanje cjelovite nacionalne strategije zaštite okoliša. I put prema poboljšanju i trajnom očuvanju kakvoće zraka zahtjeva izradu dugoročnog strateškog dokumenta u kojem bi se između različitih razvojnih mo-

7 Trajni sadržaj SO_2 u dimnim plinovima moraju biti niži od 400 mg/m^3, a koncentracija SO_2 u okolini nije smjela prekoračiti godišnji prosjek od 0,06 mg/m^3 i dnevni prosjek od 0,150 mg/m^3.

8 Uvjeti zaštite zraka određeni za TE Plomin i danas u velikoj mjeri odgovaraju smjernicama EU-a i propisima o zaštiti zraka koje primijenjuju države članice, a realizacijom Plomina 2 Republika Hrvatska će ispuniti zahtjeve Protokola o daljnjem smanjenja sumpora Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka, premda ga još nije potvrdila. Nadalje, uvjeti zaštite zraka određeni za Plomin 2 udovoljavaju odredbama Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka iz 1996. i u skladu su i s vrijednostima iz najnovijeg Prijedloga uredbe o graničnim vrijednostima emisija u zrak iz stacionarnih izvora.

gućnosti odabrala trajna usmjerenja koja u najvećoj mogućoj mjeri odgovaraju društvenim, gospodarskim i zaštitarskim ciljevima. Trebat će jasno odrediti prioritetne probleme onečišćavanja zraka, postaviti puteve za njihovo rješavanje i za provedbu prihvaćenih međunarodnih obveza, utvrditi dinamiku, redoslijed i postupnost. Kada budu poznate opće smjernice djelovanja u zaštiti zraka, tada će i pristup određenom zahvatu u okviru procjene utjecaja na okoliš moći polaziti od općeg prema pojedinačnom.

Može se pretpostaviti da će sljedeća bitna etapa u primjeni procjene utjecaja na okoliš na području zaštite zraka nastupiti nakon donošenja strategije zaštite zraka[9] što će, vjerojatno, zahtjevati razvijanje čitavog niza diferenciranih pristupa, metoda i stručnih podloga za potrebe procjene.

Suvremena nastojanja zemalja u kojima je procjena visoko razvijena i međunarodnih organizacija za zaštitu okoliša pokazuju da budućnost pripada strateškoj procjeni. Naime, ne samo u nas nego i u drugim zemljama procjena se do sada nije sasvim opravdala kao prvenstveno preventivni instrument, mada je uvijek posebno naglašavana upravo ta njena preventivna važnost. Uvidjelo se da mogući učinak procjene određenog zahvata uvijek ograničavaju prethodno donešene gospodarske strategije i planovi. Stoga je ocijenjeno da procjenu utjecaja na okoliš treba primjeniti u procesu izrade i donošenja strategija i planova. U razvijenim zemljama u tijeku je stjecanje prvih iskustava i prilagodba stručnog i pravnog instrumentarija za novu procjenu koja se uvodi u prostorne planove i u planove razvoja djelatnosti. Pitanje nove strateške procjene jedan je od zadataka tzv. "sofijske inicijative"[10] o procjeni utjecaja na okoliš koju vodi Hrvatska.

5. Zaključak

U razdoblju velikog manjka propisa na području zaštite zraka, a to znači sve do 1995., procjena utjecaja na okoliš pokazala se kao moćno pravno sredstvo pomoću kojeg su se mogli utvrditi i vrlo zahtjevni uvjeti zaštite zraka. Drugim riječima, u tom razdoblju je glavni učinak procjene na području zaštite zraka bio nadomještanje standarda zaštite zraka u korak s iskustvima razvijenijih europskih država. Uslijed postupnog razvoja i upotpunjavanja regulative zaštite zraka od 1995. mijenja se i uloga procjene na ovom području. Općenita povoljna tendencija je postupno jačanje preventivne uloge pomicanjem procjene u što raniju fazu procesa odlučivanja. Nova Uredba o procjeni utjecaja na okoliš iz 1997. predviđa primjenu postupka, kada je to opravdano, već u fazi izbora najprikladnije lokacije budućeg zahvata. U budućnosti očekujemo i u nas razvoj procesa koji je već u tijeku u razvijenim europskim državama gdje se područje primjene procjene utjecaja na okoliš proširuje sa provjere pojedinačnih zahvata na provjeru nacionalnih strategija i razvojnih planova. Tek će tada procjena zaista postati glavni instrument preventivnog pristupa. Između dugoročnih razvojnih opcija moći će se izvršiti razumni odabir koji uravnotežuje razvojne potrebe s potrebom očuvanja kakvoće okoliša, pa tako i zraka, te odgovara proklamiranom usmjerenju na održivi razvoj.

9 Prema Zakonu o zaštiti zraka, stragija zaštite zraka dio je strategije zaštite okoliša.

10 Na Trećoj ministarskoj konferenciji "Okoliš za Europu" koja je 1995. održana u Sofiji pokrenute su četiri sofijske inicijative. Jedna se bavi procjenom utjecaja na okoliš na prostoru Srednje i Istočne Europe. Zadatak joj je, između ostalog, pripremiti preporuke za uvođenje i primjenu strateške procjene u državama Srednje i Istočne Europe za sljedeću Konferenciju ministara okoliša u Aarhusu, Danska, u 1998.

Literatura

Economic Commission for Europe: Current Policies, Strategies and Aspects of Environmental Impact Assessment in a Transboundary Context, Environmental Series 6, UN New York and Geneva, 1996.

Jelić-Mück, V., Odak, F.: Zahtjevi zaštite okoliša u razmatranju izgradnje termoelektrana na uvozni ugljen u Hrvatskoj, u: Okrugli stol "Jesu li Hrvatskoj potrebne termoelektrane na uvozni ugljen kao jedna od razvojnih opcija?", HED, Zagreb, 1996.

Odak, F., Simončič, V.: Erfahrungen aus einer Umweltverträglichkeitsprüfung in Kroatien am Beispiel des Elektrizitäts-Fernheizswerks auf Kohlebasis in Zagreb, u: Umweltverträglichkeit und Raumordnung, Bericht über das internationale Symposium, Bayer. Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, München, 1992.

Sabor Republike Hrvatske: Propisi o zaštiti okoliša, Stručna i poslovna knjiga, Zagreb 1997.

Spisi i radni materijali Državne uprave za zaštitu okoliša.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Vahtar-Jurković, K.[1]

Zaštita zraka u prostornim planovima na području Županije primorsko-goranske

Sažetak: *U radu.se analizira zastupljenost problematike zaštite zraka u prostornim planovima na području primorsko-goranske županije u proteklom desetogodišnjem razdoblju (1986-1996). Najzanimljiviji dio županije u smislu zaštite zraka je područje bivše općine Rijeka, uslijed koncentracije industrije, stanovanja i prometa, a ono je ujedno u najvećoj mjeri pokriveno prostornim planovima. Zaključak je da zaštiti zraka nije u cijelom promatranom razdoblju bilo posvećeno dovoljno pažnje, ali da se u novije vrijeme – nakon stupanja na snagu novog Zakona o prostornom uređenju, a posebno Zakona o zaštiti okoliša pristup ovoj problematici mijenja. Tome će u budućnosti posebno pridonijeti primjena Zakona o zaštiti zraka i pratećih podzakonskih propisa.*

The Air Quality Protection in the Documents of the City Planning in the County of Primorje and Gorski Kotar

Summary: *In the paper is analised the problem of the air quality protection in the documents of city planning in The County of Primorje and Gorski Kotar in last ten years. Up till now, it hasn' t been paid enough attention to the problem of air quality protection, but now it will be changed due to implementing new laws, such as The Law on Environmental Protection, The Law on Air Quality Protection and a number of by-laws which identify measures, organisation and enforcement of the protection and improvement of air quality as a common goods under the protection of the Republic of Croatia.*

1. Uvod

Briga za zdrav okoliš ostvaruje se kroz najrazličitije aspekte čovjekova djelovanja, a jedan od njih je i prostorno uređenje, koje se u Republici Hrvatskoj temelji, između ostalih, na načelima održivog razvoja i racionalnog korištenja i zaštite prostora, zaštite integralnih vrijednosti prostora i zaštite i unapređenja stanja okoliša, te osiguranja boljih uvjeta života. Učinkovitost prostornog uređenja Države osigurava se i donošenjem dokumenata prostornog uređenja, a to su Strategija i Program prostornog uređenja Države, prostorni planovi (Prostorni plan županije i Grada Zagreba, Prostorni plan područja posebnih obilježja, Prostorni plan uređenja općine i grada, Generalni plan uređenja, Detaljni plan uređenja i drugi prostorni planovi) i drugi dokumenti prostornog uređenja. Svi oni obavezno trebaju sadržavati elemente za zaštitu i unapređenje okoliša, jednako kao i lokacijska dozvola kao konkretan upravni akt na temelju i u skladu s kojom se provodi svaki zahvat u prostoru.

1 Koraljka Vahtar-Jurković, dipl.ing., Županija primorsko-goranska, Ured za prostorno uređenje, stambeno-komunalne poslove, graditeljstvo i zaštitu okoliša u Rijeci

2. Prostorni planovi na području Županije primorsko-goranske

Analizirani su prostorni planovi sa cijelog područja županije i to u proteklom desetogodišnjem razdoblju. Razlog odabira ovakvog vremenskog razdoblja je u tome da je pretežit dio važećih prostornih planova izrađen i usvojen prije uspostave novog državnog i teritorijalnog ustroja Republike Hrvatske. Za to vrijeme došlo je i do izmjene zakonske regulative na području prostornog uređenja. Većina planova donijeta je na temelju starog **Zakona o prostornom planiranju i uređivanju prostora (NN br. 54/80, 16/86, 18/89, 34/91, 61/91 i 59/93),** koji je isto tako sadržavao odredbu da se za ugrožene dijelove čovjekove okoline prostornim planom određuju mjere zaštite prirodne sredine, između ostalog i zaštitom zraka od zagađivanja. I uvjeti uređenja prostora, kao upravni akt, trebali su sadržavati uvjete za zaštitu okoline, a za one objekte koji bi mogli imati posebno značajan utjecaj na okoliš bilo je obvezno izraditi studiju utjecaja na okolinu. Stupanjem na snagu novog **Zakona o prostornom uređenju (NN br. 30/94),** prijašnji prostorni planovi ostali su na snazi (osim odredaba koje su u suprotnosti s Ustavom i ovim Zakonom) do donošenja dokumenata prostornog uređenja u skladu s novim zakonom, ali najduže 5 godina. U tom roku mogli su se mijenjati i dopunjavati, uz suglasnost Ministarstva prostornog uređenja, graditeljstva i stanovanja.

2.1. Područje bivše općine Rijeka

U Županiji primorsko-goranskoj najveće značenje u pogledu problematike zaštite zraka ima područje bivše općine Rijeka, jer je na tom dijelu najveća koncentracija stanovništva, gospodarskih aktivnosti i prometa. Osnovni dokument prostornog uređenja za ovo područje

Odluka o prostornom planu općine Rijeka (SN br. 19/95) čije su granice bivše općine Rijeka, a koje obuhvaćaju gradove Rijeku, Bakar, Kastav i Kraljevicu, te općine Čavle, Jelenje, Klana, Kostrena i Viškovo. Ovom Odlukom određeno je da je radi poboljšanja stanja i sprečavanja daljnjeg pogoršanja kvalitete zraka potrebno poduzimati slijedeće mjere zaštite: dovesti plin u industrijske pogone i gradske kotlovnice, nastaviti izgradnju zaobilaznih cesta, iseliti industrijske pogone iz središta grada Rijeke, te poboljšati tehnološke procese u industrijskim pogonima. Za provedbu Plana služi i poseban elaborat **Studija zaštite prostora općine Rijeka** izrađen u svibnju 1992, u kojoj je također obrađen zrak kao element okoliša.

I osnovna verzija ovog plana iz 1986. godine sadržavala je u posebnom poglavlju – Zaštita čovjekove okoline, odredbe o zaštiti zraka. Bila je predviđena obveza izgradnje sustava mjernih stanica radi kontinuiranog mjerenja i praćenja stupnja zagađenosti zraka; preseljenje pogona Rafinerije nafte Rijeka, kao i preseljenje neposredno ugroženih naselja uz industrijske zone Rafinerije u Kostreni; iskorištavanje koksnog plina kao sporednog proizvoda Koksare Bakar, te zabrana izgradnje II faze koksare i termoelektrane s pogonom na ugljen, kao i stambenih objekata u zagađenim područjima. Za pojašnjenje pojedinih odredbi, u primjeni plana upotrebljavala se i knjiga – Zajednički prostorni plan općina Crikvenica, Opatija i Rijeka (završno izvješće), u kojoj je u okviru Analize postojećeg stanja iznijet detaljni prikaz stanja zraka, a u poglavlju Mjere zaštite predložene su mjere zaštite zraka od zagađenja.

Za područje bivše općine Rijeka na snazi su ukupno 52 detaljnija prostorna plana i to 33 detaljna plana uređenja, 2 plana područja posebnih obilježja, 8 urbanističkih projekata, 4 urbanističko-arhitektonska rješenja i projekta i 3 plana infrastrukturnog pojasa. S obzirom na povećanu mogućnost onečišćenja zraka, ovom problemu posebna je pažnja posvećena u planovima za centar Grada Rijeke, industrijske i radne zone i prometne građevine (npr. riječka zaobilaznica, autobusna baza).

U elaboratu **Odluke o Provedbenom urbanističkom planu centra grada (osnovna koncepcija) (SN br. 16/92,24/92,3/93,17/95)** zrak je detaljno obrađen u Analizi postojećeg

stanja, na osnovu koje su dane Mjere zaštite i sanacije. Centar grada Rijeke je heterogeno područje usko povezanih stambenih, trgovačkih, industrijskih i lučkih zona s intenzivnim cestovnim, željezničkim i pomorskim prometom. Dan je prikaz imisija i emisija, najugroženijih područja, te predložene mjere zaštite i sanacije. Tako se za smanjenje emisija iz ložišta predlaže plinifikacija, za one iz prometa smanjenje intenziteta (dovršenjem zaobilaznice, davanjem prednosti javnom gradskom prijevozu i uvođenju trolejbusa, reorganizacijom prigradskog prijevoza, rasterećenjem od kamionskog prometa), a za smanjenje emisija iz industrije predlaže se preseliti industrijske pogone iz centra grada, a do tada raditi na poboljšanju tehnoloških procesa.

Nadalje, zaštita zraka obrađena je posebno u elaboratima **PUP-ova Industrijske zone u Kostreni, Autobusne baze Mario Gennari u Rijeci, Plana infrastrukturnog pojasa za riječku zaobilaznicu** (uz izradu studije utjecaja na okoliš), a od novijih planova u **Provedbenom urbanističkom planu poslovno-trgovačkog centra WTC na Pećinama.**

2.2. Ostalo područje županije

2.2.1. Priobalno područje

Osnovni dokument prostornog uređenja za **crikveničko područje** je Odluka o prostornom planu općine Crikvenica (SN br. 30/88 i 5/89), u kojem se u pogledu zaštite zraka predviđa izrada katastra, radi kontinuiranog praćenja stanja zraka predviđa se postavljanje mjernih stanica, a radi smanjenja zagađenosti zraka od prometa izgradnja zaobilaznice između koje i grada bi se trebao realizirati zeleni zaštitni pojas. Provedbenih planova ima tek nekoliko, u kojima zaštita zraka nije posebno obrađena.

Opatijsko područje pokriveno je generalnim urbanističkim planovima Opatije, Ičića, Lovrana i Matulja donijetim u vremenu od 1988-1992. godine. U ovim dokumentima je naglašeno da na predmetnom području nema velikih industrijskih objekata i zagađivača, nego da na nj utječu Rijeka i Krk svojim industrijskim zagađenjima. Izvori onečišćenja zraka su grijanje i pogonski objekti hotela, grijanje stambenih objekata, ispušni plinovi vozila i povremeno odlagalište otpada na Osojnici, za što se predlaže promijeniti energent, preregulirati promet i sanirati i urediti deponij. Predlaže se i uvođenje sustava mjerenja onečišćenja zraka.

2.2.2. Otoci

Za otoke **Cres i Lošinj** na snazi je Prostorni plan općine Cres-Lošinj (SN općine Cres-Lošinj br. 8/91) i Generalni urbanistički plan Mali – Veli Lošinj (SN br. 8/91). Sastavni dio prostornog plana općine je Studija prostora i čovjekove okoline. Zaštita zraka je u navedenim planovima obrađena u izrazito manjoj mjeri nego zaštita ostalih elemenata okoliša (posebno mora, prirode-krajolika i kulturno-povijesnog nasljeđa) što je i opravdano s obzirom na inače visoku kvalitetu zraka (koja je posljedica ne velike zastupljenosti industrije i prometa na ovom području, te bujne vegetacije kao prirodnog filtra, kao i klimatskih uvjeta). U svibnju 1996. usvojen je i Plan gospodarenja okolišem Cresko-lošinjskog otočja, kojim se predviđa uspostavljanje mreže mjernih instrumenata i kontinuirano praćenje bitnih pojava, a među prioritetima u ostvarivanju plana navedena je sanacija i ekološka zaštita svih proizvodnih procesa koji potencijalno mogu imati negativan utjecaj na kvalitetu čovjekova okoliša.

U prostornom planu općine **Rab** navedeno je da do sada nije bilo potrebe za mjerama zaštite zraka, budući da na otoku nema zagađivača, a vegetacija i provjetravanje utječu na visoku kvalitetu zraka. Jedini su izvor zagađenja motorna vozila i grijanje.

Najveći izvori onečišćenja zraka na kvarnerskim otocima su na sjevernom dijelu otoka **Krka**, o čemu govori prostorni plan i posebno GUP Omišalj i PUP industrijske zone Omišalj. Za petrokemijsku industriju i naftni terminal izrađene su studije utjecaja na okoliš. Zavod za javno zdravstvo kontinuirano prati utjecaj DINE-petrokemije na okoliš, o čemu izrađuje godišnje izvješće. Gotovo za cijelo područje otoka Krka Urbanistički institut iz Rijeke izradio je generalne urbanističke planove, a od mjera zaštite navodi se potreba izrade katastra izvora zagađivanja, programa sanacije za najaktivnije izvore zagađivanja, a preporučuje se ugrađivati uređaje za pročišćavanje na mjestima tehnoloških procesa gdje se stvaraju otpadni plinovi i prašina , te izvedba zaštitnih zelenih pojasa uz prometnice.

2.2.3. Gorski Kotar

Glavni problem Gorskog Kotara je daljinska transmisija polutanata iz kvarnerskog područja, iz sjeverne Italije i centralne Europe što rezultira čestim pojavama kiselih kiša, a one su jedan od glavnih uzroka degradacije i propadanja šuma. Stoga se **Prostornim planom općine Delnice** predlaže raditi na smanjenju emisija postojećih zagađivača prema dogovorima i konvencijama ("Konvencija o prekograničnom zagađivanju zraka"), ubrzanju plinifikacije na riječkom području i sprovođenju odluka u vezi s radom novih termoelektrana na području Istre (Plomin). Urbanistički institut Hrvatske iz Zagreba izradio je u razdoblju od 1985. do 1988. godine generalne urbanističke planove za Delnice, Fužinski kraj, Skrad, Ravnu Goru, Lokve i Mrkopalj kojima se predlažu tehnološka poboljšanja proizvodnih procesa u industrijskim pogonima, a kao osnovni izvor aero-zagađenja navodi se promet s glavne magistralne ceste. Čabar i Vrbovsko s okolnim mjestima nemaju prostornih planova.

3. Zaključak

U prostornim planovima izrađenim za područje Županije primorsko-goranske u razdoblju od 1986-1996. godine, tema zaštite zraka bila je obrađena u sklopu analize postojećeg stanja okoliša, na temelju koje su predložene mjere sanacije i zaštite. Karakteristično je da u najvećem dijelu nedostaju egzaktni podaci o postojećoj opterećenosti zraka elementima onečišćenja zbog nepostojanja sustava mjerenja ili je postojeći sustav nedostatan (odnosno ne postoje uređaji za mjerenje svih parametara). U budućnosti, nameće se nužnost uspostave ovog sustava kako bi cjeloviti i stručno obrađeni podaci bili temeljem za planiranje pojedinih zahvata u prostoru. Ovome će posebno pridonijeti primjena Zakona o zaštiti okoliša, Zakona o zaštiti zraka i pratećih podzakonskih propisa.

Literatura

1.Urbanistički institut Hrvatske Zagreb,Zavod za razvoj, prostorno planiranje i zaštitu čovjekova okoliša – Rijeka, 1992. PROJEKT RIJEKA, STUDIJA ZAŠTITE PROSTORA OPĆINE RIJEKA

2. Zavod za urbanizam i izgradnju Rijeke, Sektor za prostorno planiranje – Rijeka, 1984. ZAJEDNIČKI PROSTORNI PLAN OPĆINA CRIKVENICA, OPATIJA I RIJEKA (završno izvješće)

3. Zavod za razvoj, prostorno planiranje i zaštitu čovjekova okoliša u Rijeci – 1997. IZVJEŠĆE O STANJU U PROSTORU ŽUPANIJE PRIMORSKO-GORANSKE

Posteri

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Avirović G.[1], Džajo M.[1], Božičević K.[2] i Vađić V.[3]

Opsežnost i razine informiranja javnosti o kakvoći zraka - primjer za industrijsko naselje

Sažetak: *U većini hrvatskih gradova rezultati praćenja kakvoće zraka daju se na uvid javnosti u obliku mjesečnih ili, još češće, godišnjih izvješća koja sadrže statistički obrađene podatke sukladno parametrima kojima su definirane granične odnosno preporučene vrijednosti tj. C_{srvd}, C_{50}, C_{95}, C_{98} itd.. Stručne analize kao npr:prikaz trendova, korelacija, te prostornih i vremenskih razdioba, često zbunjuju široku javnost. Povećana uloga javnosti u upravljanju kakvoćom zraka zahtjeva međutim jednostavnu, pravovremenu, lako razumljivu i točnu informaciju stručne službe. Nova Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96 i NN 2/97) omogućuje kategorizaciju zraka što je za široku javnost lako razumljiva informacija o razini onečišćenosti zraka po pojedinim onečišćenjima. U radu je prikazana opsežnost informiranja javnosti o kakvoći zraka na razini dnevnog, mjesečnog i godišnjeg izvješćivanja za jedno industrijsko-urbano naselje s uspostavljenom klasičnom monitorinškom mrežom kao i neka strana iskustva na tu temu.*

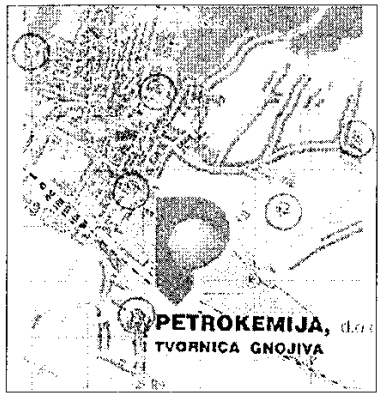
Extensiveness and Levels of Informing General Public on Air Quality- Case of Industrial Town

Summary: *In most Croatian towns the results of air quality monitoring are made public as monthly or more frequently annual reports, containing statistically processed data in compliance with parametars that define limit or recommended values i.e. arithmetic mean (Csred), percentiles (C_{50}, C_{95}, C_{98}) etc.. Expert analyses e.g. presentation trends, correlation as well as spatial and temporal distribution are often confusing to the general public. The increasing role of public opinion in managing air quality , calls for a simple, timely and easily understadable and concise information issued by competent department. New Regulations on recommended and limit values of air quality (NN101/96 and NN 2/97) introduce air categorization that enables the public to get comprehensible information on air pollution levels by individual pollutants. This paper presents extensiveness of informing the public on air quality by daily, monthly and yearly reports for one industrial-urban area with implemented classical monitoring network as well as some foreign experiences on this subject.*

[1] Grozdana Avirović, Mirko Džajo, Petrokemija d.o.o., Sektor kontrole kvalitete, Kutina
[2] Katica Božičević, Petrokemija d.o.o., Sektor razvoj, Kutina
[3] Vladimira Vađić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

Uvod

Glavni izvor onečišćenja zraka kutinskoga područja je industrija gnojiva , čađa i glina. Njihov utjecaj na kakvoću zraka ovog područja prati se na šest stacinarnih mjernih postaja lociranih u gusto naseljenom dijelu grada u smjeru najučestalijih vjetrova (Slika 1).



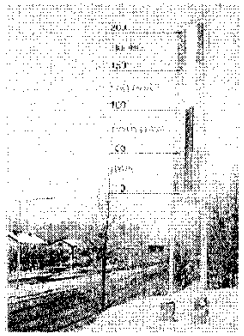
Slika 1. Mjerne postaje (Ki) na području Grada Kutine

Realizacija programa, koji se ostvaruje na monitorinškoj mreži započela je godine. Rezultati praćenja karakterističnih onečišćenja (amonijaka, dušik(IV)oksida, fluorida, sumpor(IV)oksida vodik sulfida i taložne tvari) statistički se obrađuju i analiziraju u vidu stručnih elaborata, izvješća i studija i sastavni su dio izvješća o kakvoći zraka u Republici Hrvatskoj. Stručna razmatranja i ocjena kakvoće zraka obično obuhvaćaju duža vremenska razdoblja i teže su razumljiva širokoj javnosti koja traži promptnu, točnu i razumljivu informaciju.

Trenutno i dnevno izvješće javnosti o kakvoći zraka

Preduvjet za ovaj tip izvješćivanja je uspostavljeni real-time monitoring kakvoće zraka (npr. kontinuirani stacionarni automatski analizatori ili druge moderne tehnologije monitoringa) uz mogućnost prijenosa i prikaza izmjerene " trenutne " koncentracije onečišćenja.

"Ekološki semafori" postavljeni u Finskoj (Slika 2) na vrlo jednostavan način daju "trenutnu" informaciju javnosti o lošem, dobrom ili čistom zraku što je uz preporuku o ponašanju npr. osjetljive populacije (starije osobe i djeca), veliki napredak u sustavu upravljanja kakvoćom zraka. Skala "semafora" povezana je sa skalom vrijednosti tzv. indeksa kakvoće zraka (Tablica 1)[1].



Slika 2. "Ekološki semafor" u Finskoj

Tablica 1. Kategorije indeksa kakvo će zraka

Indeks	Definicija	Utjecaj na zdravlje	Drugi utjecaji
do 50	dobra kakvoća	nema utjecaja	blagi utjecaj na eko sutave
51-100	zadovoljavajuć a kakvoća	nisu vjerojatni nepovoljni utjecaji	utjecaj na prirodu i materijale
101-150	prihvatljiva kakvoća	mogući nepovoljni utjecaji na osjetljive pojedince	značajni utjecaji na vegetaciju;utjecaji na materijale
150-	loša kakvoća	mogući nepovoljni utjecaji na osjetljivu podpopulaciju	značajni utjecaji na prirodu, utjecaji na materijale

Postupna modernizacija monitorinške mreža na kutinskom području omogućit će u skoro vrijeme i ovu razinu izvješćivanja javnosti.

Mjesečno izvješćivanje javnosti o kakvoći zraka

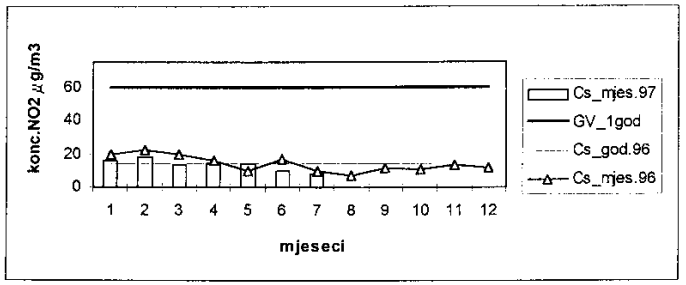
Prikaz izvješća o kakvoći zraka kutinskog područja

Mjesečno izvješćivanje o kakvoći zraka realnost je većine gradova u Hrvatskoj zbog uspostavljenoga monitoringa klasične tehnologije i dobivanja podatka o kakvoći zraka s više od 24-sata zakašnjenja. No , i u ovom slučaju javnost zaslužuje informaciju o tome kakav je zrak udisala. Opsežnost informacije mjesečnoga izvješća o kakvoći zraka kutinskog područja o svakom mjerenom onečišćenju vidljiva je iz Tablice 2 i Slike 3 (izvod iz mjesečnog izvješća za srpanj 1997.g.)[2].

Tablica 2. Kakvoća zraka kutinskog područja u srpnju 1997.

Onečišćenje	Broj mjernih mjesta(Slika 1)	n	C_s µg/m³	µg/m³	C_{max} datum	mjesto	GV_{98} µg/m³	Broj podataka iznad GV_{98}
Amonijak	6	155	18	389	23.7.97.	K5	250	1(K5)
Dušik(IV)oksid	6	154	8	39	29. i 30. 7. 1997.	K3	120	
Fluoridi	6	154	0.57	3.9	31.7.97.	K5	3	1(K5)
Sumpor(IV)oksid	2	60	3.7	22	14.7.97.	K7	350	
Vodik sulfid	2	60	0.7	4.8	28.7.97.	K2	5	
Čađa	7	186	6	29	3.7.97.	K5	150	
UTT*	5	2	91*	109*	-	K2	650**	

Legenda:
C - srednja mjesečna vrijednost 24-satnih uzoraka, C_{max} - maksimalna mjesečna vrijednost 24-satnih uzoraka, GV_{98} - granična vrijednost ispod koje se nalazi 98% izmjerenih vrijednosti, n - broj podataka, * - ukupna taložna tvar mjesečnog uzorka u mg/m²d, ** - granična maksimalna vrijednost



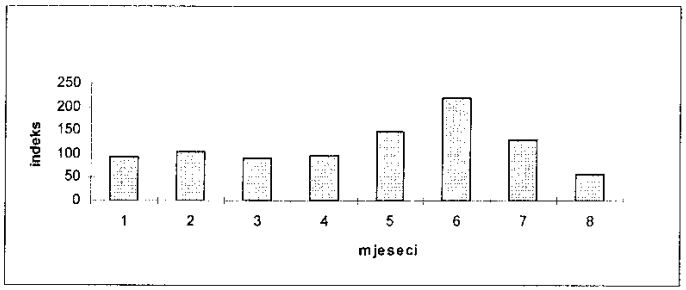
Slika 3. Kretanje srednje mjesečne koncentracije dušika (IV) oksida u zraku kutinskog područja

Mjesečno izvješćivanje javnosti o kakvoći zraka kutinskog područja uključuje grafičke prikaze kretanja srednjih mjesečnih koncentracija za svako mjereno karakteristično onečišćenje zraka ovog područja.

Indeksi kakvoće zraka u mjesečnom izvješćivanju

Kako bi se informacija još više pojednostavila primjenjen je jedan od poznatih modela izvješćivanja pomoću tzv. indeksa kakvoće zraka[1] koji se sve više koriste u informiranju javnosti, a posebno u dnevnom i mjesečnom izvještčivanju o kakvoći zraka [3],[4],[5].

Mjesečni indeksi kakvoće zraka za kutinsko područje uz ranije lokalno važeće maksimalne granične vrijednosti prikazani su Slikom 4.



Slika 4. Najveće mjesečne vrijednosti indeksa kakvoće zraka i odgovorno onečišćenje za kutinsko područje u razdoblju od 1. do 8. mjeseca 1996.

Indeks: do 50 dobra kakvoća zraka; od 51 do 100 zadovoljavajuća od 101 do 150 prihvatljiva ; iznad 150 kakvoća zraka loša

Ovakav tip izvješćivanja javnosti moguć je ako su za onečišćenja definirane maksimalne granične vrijednosti. Kako u novo donešenoj uredbi o preporučenim (PV) i graničnim vrijednostima (GV) kakvoće zraka (NN 101/96 i 2/97) nema propisanih graničnih maksimalnih vrijednosti za većinu onečišćenja koja se prate na kutinskom području ovakav tip prikaza ostao je na razini pokušaja.

Kao nedostatak modela navodi se nemogućnost ocjene "kombiniranog" (sinergističkog, aditivnog ili antagonističkog) djelovanja više istovremeno prisutnih onečišćenja.

Godišnje izvješćivanje javnosti o kakvoći zraka

Nakon jednogodišnjega razdoblja praćenja kakvoće zraka dobiveni rezultati se statistički obrađuju ovisno o definiranim graničnim vrijednostima.

Primjer statističke obrade rezultata jednogodišnjega mjerenja je sadržan u Tablici 3.

Uredba (NN 101/96 i 2/97) omogućuje, na temelju usporedbe rezultata s graničnim i preporučenim vrijednostima, kategorizaciju područja s obzirom na onečišćenost (Tablica 4).

To je za javnost lako razumljiva informacija o razini onečišćenosti zraka pojedinim onečišćenjima.

Tablica 3. Sumarni podaci koncentracija amonijaka (NH_3) u zraku kutinskog područja ($\mu g/m^3$) u 1996.g.(izvod iz internog godišnjeg izvješća o kakvoći zraka)

Lokacija postaje (oznaka mjernog mjesta)	n	C_{sred}	C_{50}	C_{95}	C_{98}	C_{max}
Dom zdravlja (K1)	364	17	10	49	91	189
Vatrogasni dom (K2)	362	23	16	63	93	144
Meteorološki krug (K3)	354	21	12	61	100	253
Dom športova (K5)	363	17	9	61	76	187
Husain (K6)	361	20	13	58	78	152
Krč (K7)	350	14	10	38	57	123
Ukupno	**2154**	**19**	**12**	**55**	**87**	**253**
GV		70			250	
PV		30			100	

Tablica 4. Kategorizacija kutinskog područja po onečišćenjima zraka po lokacijama mjernih postaja(1996.g.)

Onečišćenje	KATEGORIJA neznatno onečišćeno C<PV	KATEGORIJA umjereno onečišćeno PV < C < GV	KATEGORIJA prekomjerno onečišćeno C > GV
Amonijak	K1,K2,K3,K5,K6,K7		
Dušik (IV)oksid	K1,K2,K3,K5,K6,K7		
Fluoridi	?	?	
Vodik sulfid	?	?	
Sumpor (IV)oksid	K2,K7		
Lebdeće čestice	K2		
UTT	K1,K2,K3,K7	K6	

Zaključak

Metode izračuna indeksa i kategorizacije još se istražuju i razvijaju od strane mnogih stručnjaka kako u svijetu tako i u Hrvatskoj [1],[3],[4],[6].

Povećana uloga javnosti u upravljanju kakvoćom zraka mora biti popraćena jednostavnom, pravovremenom, razumljivom i točnom informacijom stručne službe o kakvoći zraka.

Donošenje zakonskih propisa RH koji će definirati kritične imisijske koncentracije onečišćenja, kao i poduzimanje interventnih mjera, dodatno će unaprijediti upravljanje kakvoćom zraka.

Literatura

1. Aarnio, P., Hamekoski, K., Koskentalo, T., Virtanen, T.,1995, Air quality monitoring and air quality index in Helsinki metropolitan area, Finland, 10th World Clean Air Congress, Espoo, Finland, May28-June 2,1995

2. Mjesečni izvještaj o kakvoći zraka kutinskog područja u veljači 1997.g.,Petrokemija d.o.o. (interno izvješće)
3. Ilvessalo, P., 1995, A new method for calculation of air quality index, 10th World Clean Air Congress, Espoo, Finland, May28-June 2, 1995
4. Lee,F.Y.P.,Gervat, G.P.,1995, The air pollution index system in Hong Kong, 10th World Clean Air Congress, Espoo, Finland, May28-June 2, 1995
5. Stadtklima und luftreinhaltung, 1988,Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, str.217-227.
6. Šolić, M. i Tadić, L., 1994,Upravljanje kakvoćom zraka u (gradu) Sisku, Gospodarstvo i okoliš, br. 6

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Barbalić N., Bandalović M., Starman Ž., Marijan G.[1]

Vrednovanje mjerne skale, ustanovljene "uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka" u odnosu prema europskim i svjetskim mjerilima

Sažetak: *Vrijednostima koncentracija i vremena usrednjavanja te naznakama statističkog iskaza i razdoblja praćenja u Uredbi o preporučenim (PV) i graničnim (GV) vrijednostima kakvoće zraka određene su, prema Zakonu o zaštiti zraka, granice među kategorijama kakvoće (stupnjevima onečišćenosti) zraka. Time je, u biti, postavljena "hrvatska mjera" kakvoće zraka, tj. mjerilo za utvrđivanje nužnosti (obveze) pokretanja odgovarajućih, zakonski propisanih mjera zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u okvirima Hrvatske. Značajno je, zbog toga, mjeru kakvoće zraka, ustanovljenu Uredbom o PV i GV vrijednostima, usporediti s "mjerama" kakvoće zraka u drugim, posebno u razvijenim zemljama svijeta.*
Norma kakvoće zraka je složena veličina (informacijski vektor) te je izravna usporedba različitih normi, pa tako i različitih mjera kakvoće zraka, u općem slučaju nemoguća. U radu se navode uvjeti utemeljenja matematičkih modela kojima se usporedba različitih normi, dakle i mjera kakvoće zraka, može obaviti. Na temelju jednog takvog modela, koji je djelotvoran za širok opseg slučajeva, mjerna skala kakvoće zraka određena Uredbom o PV i GV vrijednostima uspoređena je prema svjetskim mjerilima koja, uobičajeno, u području zaštite okoliša služe kao uzor.

Measuring scale established by "Directive on the proposed and limit air quality values" in relation to the European and worldwide criteria

Summary: *"Directive on the proposed (PV) and limit (GV) air quality values" prescribes concentration values, averaging times, indices of the statistical parameters and estimation periods which are assigned to comparison with measuring results. According to the "Law on air protection" the PV and GV values separate various air quality categories (air pollution levels) and determine the "Croatian measure" of air quality, i. e. a criterion which indicates the intesinty of the prescribed legistative measures for the air quality protection and/or improvment which have to be undertaken in different regions of Croatia. Therefore, it could be meaningful to compare the air quality measure introduced by "Directive on PV and GV values" with the air quality standards being inforced in the other, especialy developed countries. In general, air quality standards are expressed in different multivalued parameters (informative vectors) so a directe comparison among different standards is not possible. Conditions for the development of mathematical models which could make possible comparison between different air quality standards were established. On a base of a model, which proved to a large extent to be effective, the measuring scale determined by "Directive on the PV and GV values" to some leading world criteria was compared.*

1 Nikola Barbalić, Mirko Bandalović, Željko Starman, Goran Marijan, HEP- Sektor za termoelektrane

Oznake koje nisu objašnjene u tekstu

{ } - skup od	log - logoritam za	) - iza u poretku
∈ - element od	osnovu e	< - manje od
∅ - prazan skup	⟨ - ispred u poretku	> - veće od

1. Uvod

Norme kakvoće zraka uspostavljene jednom razinom graničnih vrijednosti u široj, posebno nestručnoj primjeni, uzrokom su neodgovarajućeg shvaćanja i rabljenja pojma "kakvoća zraka", jer upućuju na postojanje oštre granice između čistog i onečišćenog zraka. Ustanovljenjem većeg broja razina graničnih vrijednosti, time i većeg broja razreda kakvoće zraka, omogućava se stvarna i djelotvorna razredba zraka između krajnosti koje označavaju (potpuno) čist i (potpuno) onečišćen zrak, što je posebno značajno za utvrđivanje inteziteta mjera zaštite i/ili poboljšanja kakvoće zraka. Ranija (postojeća) ustrojstva razredbe kakvoće zraka temelje se u biti na postupcima kojima se, od normirane (temeljne) razine, ostale granične razine kakvoće zraka dobivaju "sintetski": npr. umnoškom temeljnih graničnih vrijednosti unaprijed zadanim koeficijentima ili sl. (Horvath, 1985 ; Polfeldt, 1985). Jasno je da, takvim načinom izvedene, "ostale" granične vrijednosti ne mogu djelotvorno označiti različite stupnjeve onečišćenosti zraka. Postupak svrhovite i djelotvorne razredbe kakvoće zraka razrađen je u radovima Fugaš (1991) i Fugaš i dr. (1992), u prilagođenom obliču primijenjen je u Zakonu (1995) i praktički proveden Uredbom (1996). Uredbom (1996) propisane, preporučene (PV) i granične (GV) vrijednosti znače razredbu kakvoće zraka u tri razreda (kategorije) a ustanovljenje i "kritičnih razina", kako to predviđa Zakon (1995), značit će, praktički, daljnju razredbu (četvrti razred) kakvoće zraka. Razvidno je da kakvoću tako uvedene ljestvice uvjetuje utemeljenost izbora PV i GV vrijednosti, koju je, bez dopunskih opsežnih istraživanja, moguće dokazivati jedino usporedbom prema postojećim svjetskim mjerilima - "uglednim" normama kakvoće zraka.

2. Granične razine kakvoće zraka i njima odgovarajući imisijski/ koncentracijski iskazi

Neka su mogućnosti utjecaja odabrane onečišćujuće tvari ζ zraka na okoliš potpuno poznate. To znači da je za svaku razmatranu grupu prijamnika $\mathbf{P}_i$ $(i=1,m)$ poznat rizik nastupanja određenih imisijskih učinaka. Zbog beskonačne raznolikosti ostvarivanja imisijskih prelaza iz zraka na prijamnik, te niza osobitosti imisijskih prijamnika, iskaz o "potpunom poznavanju" utjecaja valja prihvatiti samo uvjetno i zbiljski se može govoriti npr. samo o "srazmjerno dobroj istraženosti" utjecaja onečišćujuće tvari ζ na okoliš, ili sl. Dakle, prihvaća se: nužan uvjet izgradnje ljestvice graničnih razina kakvoće zraka glede onečišćujuće tvari ζ je "dobra istraženost" utjecaja tvari ζ na okoliš. Uz takvu pretpostavku, ustrojstvu ustanovljenja graničnih razina kakvoće zraka može se pridružiti logički slijed (Barbalić, Jelavić, 1997, II), ukratko:

Za svaku grupu $\mathbf{P}_i$, od m grupa prijamnika za koje postoji zanimanje, bira se prebrojivo mnogo imisijskih učinaka E_j znakovitih za utjecaj onečišćujuće tvari na prijamnike grupe $\mathbf{P}_i$:

$$E_i = \{ E_j \mid E_0 , E_1 , ... E_n \} \tag{1}$$

među kojima postoji antirefleksivni poredak po nepovoljnosti:

$$W : \varnothing = E_0 \langle E_1 \langle E_2 \langle \ldots \langle E_n \tag{2}$$

Za nastupanje imisijskog učinka E_j u grupi prijamnika P_i , funkcija rizika jest:

$$r_{ij} = r_{ij}(c,t^*) = p \; ; \; c \in [\,0, c_{max}\,] \; ; \; t^* \in [\,0, \infty\,) \; ; \; p \in [\,0,1\,] \tag{3}$$

gdje je t^* vremenski razmjer znakovit za utjecaje tvari ζ na prijamnike grupe $\mathbf{P}_i$. Opće svojstvo funkcije rizika (izuzeci se mogu zanemariti) :

$$\partial r_{ij} / \partial c \geq 0 \quad ; \partial r_{ij} / \partial t^* \geq 0 \tag{4}$$

Uzevši u obzir postojanje jednog poretka W (jednadžba 2.) među učincima unutar svake grupe $\mathbf{P}_i$ te da postoji također poredak značajnosti $Z(\mathbf{P}_i)$ među različitim grupama prijamnika:

$$Z(\mathbf{P}_i) = Z_i : \; Z_1 \rangle Z_2 \rangle \ldots \rangle Z_m \rangle Z_{m+1} = Z_{m+2} = \ldots = \varnothing \tag{5}$$

moguće je (Barbalić, Jelavić, 1997, II) iskazati "opću funkciju rizika" :

$$R_{wz}(c,t^*) \rightarrow [\,0,1\,] \tag{6}$$

sa svojstvima:

$$\partial R_{wz} / \partial c \geq 0 \; ; \partial R_{wz} / \partial t^* \geq 0 \; ; \; \Delta R_{wz} / \Delta w \geq 0 \; ; \Delta R_{wz} / \Delta z \leq 0 \tag{7}$$

Vrijednosti funkcije R_{wz} određuju "opći" poredak značajnosti utjecaja parova vrijednosti (c,t^*) na okoliš.

Vrijednostima funkcije R_{wz} određene su, tj. mogu se odrediti, granične razine kakvoće zraka glede onečišćujuće tvari ζ i dalje, prema njima, razredi (kategorije) kakvoće ili stupnjevi onečišćenosti zraka. Tako je niz graničnih razina kakvoće zraka moguće postaviti "djelotvornim" izborom vrijednosti funkcije $R_{wz}(c,t^*)$:

$$+0 = R_0 < R_1 < \ldots < R_k < \ldots \tag{8}$$

Npr., idealizirano, poželjne (PV) vrijednosti iz Uredbe (1996) trebale bi biti parovi vrijednosti $(c, t^*)_{PV}$ za koje vrijedi $R_{wz}(c, t^*)_{PV} = R_0$ itd. U takvom značenju funkcija $R_{wz}(c, t^*)$ je polazište ustanovljenja mjere kakvoće zraka.

Naredni zadatak glasi : kako izraziti mogućnosti (vjerojatnost) ostvarivanja imisijskog toka različitih prijamnika prostora ϑ u razdoblju $T \equiv [\,t_0, t_0 + T\,]$, da bi se obavila pouzdana ocjena kakvoće zraka u odnosu prema mjeri koju određuje funkcija $R_{wz}(c,t^*)$. Idealizirana statistička rasčlamba mogućih ostvarenja imisijskih tokova u svih m "uvaženih" grupa prijamnika nad poljem koncentracija $c(r,t)$ onečišćujuće tvari ζ u prostoru ϑ i razdoblju T , trebala bi naznačiti put da se,

mjerenjem, ustvrdi "mjerodavana" (reprezentativna) funkcija $c_M(t^{**})$ prostorne i vremenske sadržanosti onečišćujuće tvari ζ, tako da skup parova vrijednosti :

$$J = \{ (t^{**}), c_M(t^{**}) \} \quad (9)$$

pouzdano iskazuje značajke imisijskih prelaza onečišćujuće tvari ζ na prijamnike $\mathbf{P}_i$ *(i = 1,m)* u prostoru ϑ i razdoblju *T*. Skup J određuje (Barbalić, Jelavić, 1997, II) "cjeloviti imisijski/koncentracijski iskaz" prostora J u razdoblju *T*. Ako je poznat odnos vremenskih razmjera t^* i t^{**} moguća je ocjena kakvoće zraka. Neka je npr.:

$$t^* = t^{**} = t \quad (10)$$

Tada je "vrijednost" kakvoće zraka određena najvećom vrijednošću funkcije R_{wz} za dati imisijski iskaz tj.:

$$K = \max \{R_{wz}(J)\} = R_{wz}\{t, c_M(t)\}_{max} \quad (11)$$

a položaj vrijednosti K u nizu 8. odredio bi razred kakvoće/stupanj onečišćenosti zraka (ako je, npr., razredba kakvoće zraka određena upravo tim nizom).

3. Norme kakvoće zraka i njima pridruženi koncentracijski iskazi

Postojeći postupci vrednovanja kakvoće zraka temelje se na mjerilima koja određuju norme kakvoće zraka koje se sastoje od (vrlo) ograničenih skupova graničnih vrijednosti. U biti, svaka granična vrijednost je par vrijednosti *(c, t*)* za izabranu vrijednost R_k (jednadžba 8.) "opće funkcije rizika" $R_{wz}(c,t^*)$ - jedn. 6. S obzirom na značenje koje se rabi u primjenama, graničnu vrijednost kakvoće zraka valja razmatrati kao uređenu četvorku - informacijski vektor:

$$G = <T, \tau, p, c_{\tau p}> ; \tau \subset T, p \in [0,1] \quad (12)$$

gdje su : *T* - razdoblje motrenja ($T \equiv [t_0, t_0 + T]$) ; τ - vrijeme usrednjavanja; *p* - razina kvantila; $c_{\tau p}$ - vrijednost koja se uspoređuje s koncentracijskim iznosom $x_{\tau p}$, za vrijeme usrednjavanja *t* i kvantilsku razinu *p* "mjerodavne" funkcije raspodjele.

Dogovorno:

za $\tau = T : c_{\tau p} = c_{T1} = c$ (srednja vrijednost) *(p=1)* (13)

za $p = 1 - \tau/T : c_{\tau p} = c_{\tau 1 - t/T} = c_{max}$; za $p = 1 - 2\tau/T$: $c_{\tau p} = c_{\tau 1 - 2\tau/T} = c_{max2}$ (14)

Zbiljski, poželjne (PV) i granične (GV) vrijednosti iz Uredbe (1996) sadrže sve značajke izražene jednadžbama 12. - 14.

Uobičajeno, norme kakvoće zraka zadaju se sustavom koji čine najmanje dvije granične vrijednosti, tj. dvije četvorke *N* (jedn. 12.) od kojih je jedna namijenjena mogućnostima "dugotrajnih" a druga mogućnostima "kratkotrajnih" učinaka. Ovim četvorkama bi, idealizirano, morala pripadati jednaka vrijednost "opće

funkcije rizika". Veći broj graničnih vrijednosti, pri istoj vrijednosti "općeg rizika", znači i bolje (pouzdanije) određenje granične razine kakvoće zraka koja bi se željela naznačiti normom. Ako je norma zadana skupom graničnih vrijednosti koje određuju jedn. 12. - 14., za ocjenu kakvoće zraka prostora ϑ u razdoblju *T* dovoljni su (uz ispunjene uvjete reprezentativnosti) njima pridruženi koncentracijski iskazi (bez obzira da li postoje i informacijski sadržajniji iskazi):

$$I = < T, \tau, p, x_{\tau p} > \quad (15)$$

Tada:

$$x_{\tau_p} > c_{\tau_p} \rightarrow I \rangle G,\ x_{\tau_p} = c_{\tau_p} \rightarrow I = G,\ x_{\tau_p} < c_{\tau} \rightarrow I \langle G \quad (16)$$

tj. ocjena kakvoće zraka obavlja se jednostavno usporedbom veličina $x_{\tau p}$ i $c_{\tau p}$. Međutim, ako vremena usrednjavanja i/ili razine kvantila četvorki *I* i *G* nisu jednaka, usporedba koncentracijskog iskaza *I* i granične vrijednosti *G*, u općem slučaju, nije moguća. Suglasno pitanje je i zadatak usporedbe različitih graničnih vrijednosti G_i, *(i = 1,2,..)*.

4. Mogućnosti usporedbe graničnih vrijednosti kakvoće zraka

Usporedba različitih graničnih vrijednosti kakvoće zraka znači usporedbu četvorki $G_i = <T, \tau, p, c>_i$, *(i = 1, 2, ..)* Neka je pitanje samo poretka, u smislu "strože" ($\langle$) i "blaže" ($\rangle$) granične vrijednosti. Za klasu slučajeva u kojima se uspoređivane četvorke razlikuju samo u jednoj sastavnici, usporedba je razvidna. No, ako je broj različitih sastavnica veći od jedan, za usporedbu je nužno uvesti dodatna, dovoljno utemeljena mjerila. Dva su oprečna pristupa kojima bi ta mjerila valjalo osmisliti :

a) izravno, b) neizravno

Ako četvorke G_i i G_j pripadaju, redom, funkcijama rizika (jedn. 6.) R_i i R_j, vrijedi:

$$R_i > R_j \rightarrow G_i \rangle G_j ;\ R_i = R_j \rightarrow G_i = G_j ;\ R_i < R_j \rightarrow G_i \langle G_j \quad (17)$$

Na današnjoj razini istraženosti funkcije rizika, ovakva usporedba samo je izuzetno moguća.

Ako među funkcijama i parametrima funkcija raspodjele nad poljem koncentracija prostora ϑ postoji (poznata) ovisnost o vremenu usrednjavanja, može se (za taj prostor J) uspostaviti i poredak među četvorkama G_i i G_j. Posebnu pozornost, zasad, ima smisla obratiti samo slučajevima kad su te funkcije raspodjele istog tipa. Uzevši u obzir brojna istraživanja o tipovima raspodjele koncentracija onečišćujućih tvari, opravdano je model usporedbe graničnih vrijednosti za kakvoću zraka temeljiti na pretpostavci o (približno) logaritamski normalnoj raspodjeli koncentracija onečišćujućih tvari u zraku. Tada svakoj četvorci *G* (jedn. 12.-14.) odgovara (samo jedna) funkcija (Barbalić, Bijelić, 1989) - "usporedbenica":

$$A(b) = \exp[1/2 \cdot \log T/\tau - y_p\sqrt{b} \cdot \sqrt{\log T/\tau} + \log c_{\tau p}], (b \geq 0) \qquad (18)$$

gdje je : y_p - parametar normirane normalne raspodjele za kvantilsku razinu p ; b - parametar (uvjetni koncentracijski iskaz) kakvoće zraka, neovisan o vremenu usrednjavanja τ.

Sustavu normi N koji "uključuje" više graničnih vrijednosti G', G''...., čije su funkcije - usporedbenice redom A', A'', ..., odgovara, također funkcija - usporedbenica:

$$\Phi(b) = \inf\{A', A'', ...\} \qquad (19)$$

Za dva sustava normi N_i i N_j čije su funkcije - usporedbenice, redom, Φ_i i Φ_j, vrijedi :

$$\Phi_i < \Phi_j \rightarrow N_i \langle N_j \; ; \; \Phi_i = \Phi_j \rightarrow N_i = N_j ; \; \Phi_i < \Phi_j \rightarrow N_i \rangle N_j \qquad (20)$$

tj., zadatak usporedbe normi svodi se na nalaženje razmaka vrijednosti b unutar kojih je neki od ovih uvjeta ispunjen.

5. Zaključak - primjeri usporedbe normi kakvoće zraka

Usporedba je napravljena za onečišćujuće tvari znakovite za termoenergetske pogone : čestice, SO_2, NO_2. Norme, izabrane za usporedbu, navedene su u donjem nizu i prikazane su suglasno načinu označavanja u jednadžbama 12. - 14. Međutim, za sve izabrane norme, razdoblje motrenja T = 1 godina, te je dovoljno koristiti se uređenim trojkama :

G = <τ /(h), kvantilska razina, $c_{\tau p}$/(μg/m³)>

G_s - srednja vrijednost (aritmetička) – (μg/m³)

a) čestice (sl.1.)

PV1 = <24 ; 0,98 ; 120> ; PV2 =<1 ; 1 - τ / T ; 300> ; $(PV)_s$ = 75

GV = <24 ; 0,98 ; 350> ; $(GV)_s$ = 150

Europska unija - granične vrijednosti:

EU-L = <24 ; 0,95 ; 300> ; $(EU\text{-}L)_s$=150 ;

Svjetska zdravstvena organizacija (za Europu):

WHO - EU=<24 ; 1 - 2τ / T ; 120>

b) SO_2 (sl. 2.)

PV1=<24 ; 1 - τ/ T ; 125> ; PV2=<1 ; 1 - τ / T ; 350> ; $(PV)_s$=50

GV1*=<24 ; 0,98 ; 250> ; $(GV1)_{50}$*=<24 ; 50 ; 80> ; GV2**=<24 ; 0,98 ; 350>

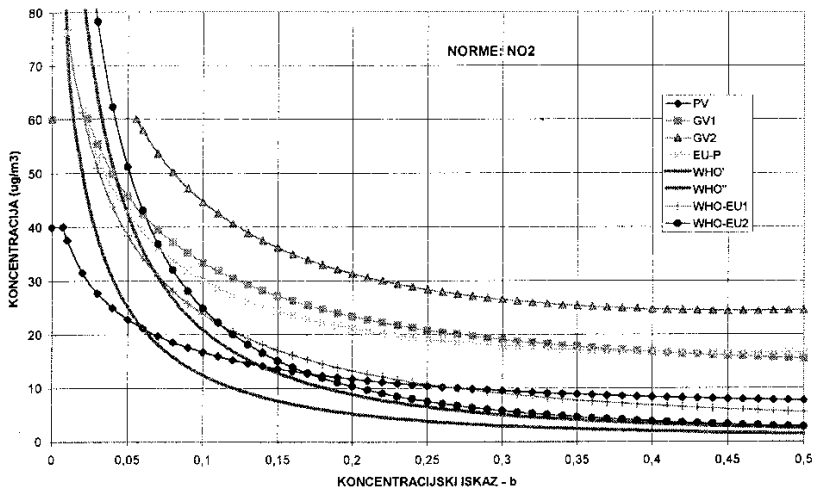
$(GV2)_{50}$**=<24 ; 50 ; 120> ; USA=<24 ; 1 - 2τ / T ; 365> ; $(USA)_s$=80

Svjetska zdravstvena organizacija (područje : WHO' ÷ WHO") :

WHO'=<24 ; 0,98 ; 100> ; WHO"=<24 ; 0,98 ; 150> ; $(WHO')_s$=40 ; $(WHO")_s$=60

* - za visoku sadržanost čestica

** - za nisku sadržanost čestica



Slika 1. Usporedba normi kakvoće zraka za čestice

c) NO_2 (sl. 3.)

PV = <24 ; 0,98 ; 60> ; $(PV)_s$=40 ; $(GV)_s$=60 ; GV1 = <24 ; 0,98 ; 120>

GV2 = <1 ; 0,98 ; 200>

Europska unija - preporučene vrijednosti:

EU-P = <1 ; 0,98 ; 135>

Svjetska zdravstvena organizacija (područje : WHO' ¸ WHO") :

WHO' =<1 ; 1 - τ/ T ; 150> ; WHO"=<1 ; 1 - τ/ T ; 320>

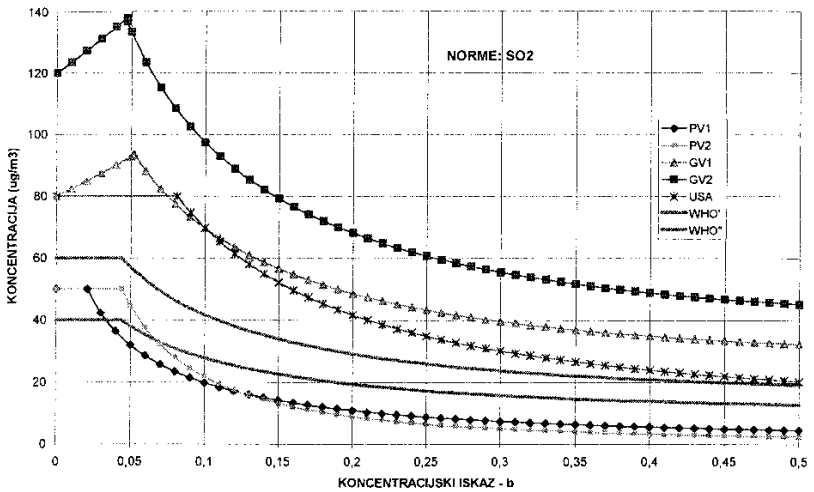
Svjetska zdravstvena organizacija za Europu:

WHO - EU1 =<24 ; 1 - τ/ T ; 150> ; WHO - EU2 =<1 ; 1 - t/ T ; 400>

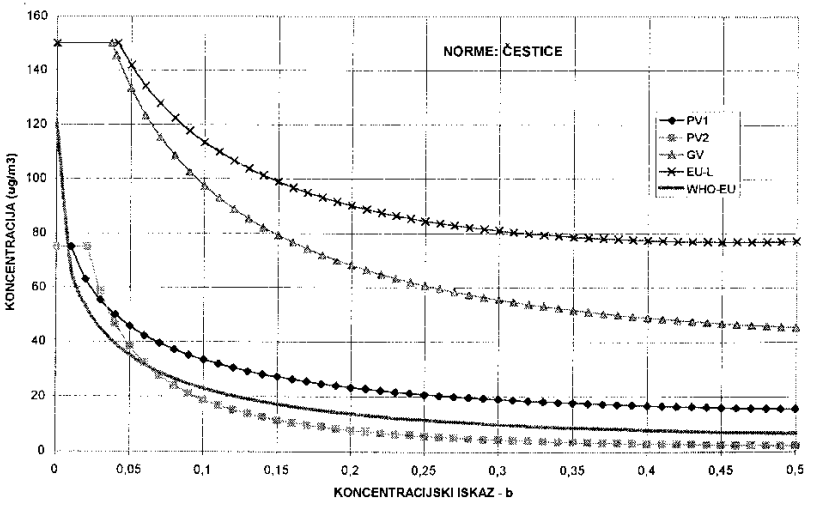
Raspon promjena koncentracijskog iskaza b izabran je unutar razmaka tipičnih vrijednosti

[0; 0,5] (Barbalić, Bijelić, 1989). Prema graficima funkcija A(b) - jedn. 18. - na slikama 1. - 3. jednostavno se može usporediti značenje pojedinih normi unutar odabranih razmaka vrijednosti koncentracijskog iskaza b, tj. razlike glede "strogoće" ili "blagosti". Međutim, za ustanovljenje količinske (kvantitativne) mjere odstupanja između odabrane dvije norme, nužno bi bilo postaviti određena dopunska mjerila. U prvom približenju može se prihvatiti da je to odstupanje srazmjerno površini između pripadnih krivulja A(b).

Usporedba na temelju grafika funkcija A(b) na slikama 1. - 3. daje:



Slika 2. Usporedba normi kakvoće zraka za SO_2



Slika 3. Usporedba normi kakvoće zraka za NO_2

a) **čestice:** PV-norme suglasne su WHO-EU preporuci, pri čemu PV2 ("jednosatna"), u odnosu prema PV1 ("jednodnevna"), predstavlja stroži uvjet. GV - norma je bitno stroža od odgovarajuće granične vrijednosti EU-L.

b) **SO:** PV1 i PV2 norme strože su u odnosu na područje kojeg omeđuju preporučene granice Svjetske zdravstvene organizacije (WHO' i WHO") - u biti identične su preporučenim graničnim vrijednostima Svjetske zdravstvene organizacije za Europu. GV1 i GV2 norme postavljene su u ovisnost o koncentraciji čestica i prirodno je, i nužno, što se međusobno bitno razlikuju: identične su odgovarajućim graničnim vrijednostima u Europskoj uniji.

c) NO_2 : Odnos PV - norme u odnosu na WHO i WHO-EU preporuke značajno ovisi o vrijednostima koncentracijskog iskaza b, no ne postoje značajnija odstupanja i, u prosjeku, "razina strogosti" je približna. GV norme suglasne su odgovarajućim graničnim vrijednostima Europske unije. Međutim, razlika među normama GV1 i GV2 je značajna.

Zbirno, PV i GV razine, glede čestica, SO_2 i NO_2, znače "strože ili približno jednake" uvjete kakvoće zraka u odnosu prema razinama koje određuju odgovarajuće "norme", "preporuke" ili granične vrijednosti (tj. GV ima smisla uspoređivati samo s graničnim vrijednostima a PV s "preporukama" - i to najbolje s onim koje propisuje Svjetska zdravstvena organizacija) koje u svjetskim razmjerima služe kao uzor.

Literatura

1. Barbalić N., Bijelić M. (1989), Analysis of the existing air quality standards according to the latest WHO air quality guidelines, Proceedings of the 8th World Clean Air Congress, The Hague, Volume 4., str 83 - 88
2. Barbalić N., Jelavić V. (1997), Ocjena kakvoće zraka (II.): Značenje imisijskih i prijamskih uvjeta u imisijskom prelazu; Imisijski rizik (u tisku : Gospodarstvo i okoliš)
3. Fugaš M. (1991), Osnove za izradu smjernica za kvalitetu zraka, Zaštita atmosfere 19, br.1., str.1-5
4. Fugaš M., Krstić M., Barbalić N. (1992), Air quality guidelines as a basis for air pollution control strategies, WHO Newsletter No 10, str. 9-10
5. Horvath, E. (1985), Statistiques de la qualité de l'air, Publication des Nation Unies F. 84. II. E. 29: Normes et études statistiques - No 36, New York
6. Polfeldt, Th. (1985), Les paramčtres a prendre en consideration dans les statistiques de qualité de l'air, Publication des Nation Unies F. 84. II. E. 29: Normes et études statistiques - No 36, New York
7. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (1996), Narodne novine br. 101, str. 324-346
8. Zakon o zaštiti zraka (1995), Narodne novine br. 48., str. 1452-1458

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Čretnik J.[1]

New Slovenian Legislation on Air Emissions

Abstract: *New air pollution regulations come into force in Slovenia in 1994. They based on European directives and German regulations. Only with obligatory monitoring of emissions is possible to keep emissions low and to perform environment policy. Measurements of emissions are rather new and rapid developing area. Environment protection and its law require more and more reliable and accuracy measurements for monitoring of the plant's efficiency and emissions. Measurements for determination of concentrations of air pollutants in gas-carrying ducts have to be carried out representatively and comparable on similar pollution sources by similar working conditions. Sampling and analysis of all pollutants as well as reference methods to calibrate automated measurement systems shall be carried out as given by guidelines and norms. Guidelines and norms of measuring principles and procedures for determining of air pollutants are mostly given by German VDI. Most of ISO and CEN standards are still in elaboration. The measuring methods and/or equipment used in order to determine the concentrations of air pollutants and all other equipment used in order to evaluate the results, shall correspond to the best industrial measurement technology and shall provide reproducible and comparable results. The competent Slovenian authorities made in 1996 available information relating to the performance criteria for measuring, calibration and data-handling equipment or methods.*

Sažetak: *U Sloveniji su od 1994. na snazi nove granične vrijednosti kakvoće zraka. Izvori slovenske regulative su njemačka regulativa (TA-Luft, BImSchV) i europske smjernice. Samo obaveznim praćenjem emisija moguće je smanjiti njihov opseg te provoditi politiku zaštite okoliša. Mjerenje emisije relativno je novo područje, koje se brzo razvija. Zbog toga je većina međunarodnih standarda još uvijek u pripremi. Mjerenja moraju biti reprezentativna te izvedena primjenom najboljih raspoloživih tehnologija, koje ne iziskuju pretjerane troškove. U Sloveniji od 1996. postoji pravilnik, koji propisuje način izvođenja mjerenja i kalibraciju te obradu i vrednovanje rezultata. Dani su i zahtjevi glede opreme i mjernih metoda.*

1 Jurij Čretnik, RACI, Rationalization of Combustion Processes, LTD LJUBLJANA, SLOVENIA

1. Introduction

Slovenia got new Law on emissions of pollutants into the air in November 1994, that is Ordinances on the emissions of polluting substances into the air from the [1]:

- stationary emissions sources,
- combustion plants,
- waste incineration plants,
- plants for production of aluminium,
- plants for production of ceramics and brick products,
- plants for production of cement,
- plants for production of pig iron, cast iron and crude steel,
- stationary internal combustion engines and stationary gas turbines,
- plants for hot galvanization,
- plants for lacquering,
- plants for production and processing of wood products,
- plants for production of lead and its alloys.

Mentioned 12 ordinances legalize the air pollution (emission) limit values (ELV) for certain polluting substances into the air from stationary emissions sources. Slovenian acts i.e. norms based on German's regulations (TA-Luft, BImSchV) [2] and European's directives (guidelines) [3]. The purpose of ordinances is to provide for further measures and procedures designed to prevent or reduce the air pollution from: energy industry, production and processing of metals, manufacture of non-metallic mineral products, chemical industry, waste disposal and also other industry.

A special ordinance is implemented [1] to define and establish objectives for ambient air quality to protect health and the environment. Also other ordinances such as on the CO_2 tax, on the car homologation to reduce motor vehicles' emissions and on the fuel quality were implemented in Slovenia.

Emission legislation in Slovenia requires first, periodical and continuous measurements [1,4]. The first measurements should be done to verify compliance with emission limit and guide values set by legislation on a new plant or after existing plant reconstruction. The same is valid also for waste gas cleaning devices. Periodical measurements shall be carried out in general every two years on all emission sources. On larger emission sources continuous emission measurements are required with automated measurement systems.

Most important polluting substances i.e. monitoring parameters are: sulphur dioxides and other sulphur compounds, oxides of nitric and other nitrogen compounds, carbon monoxide, organic compounds, in particularly hydrocarbons (except methane), heavy metals and their compounds, dust, asbestos (suspended particulates and fibres), glass and mineral fibres, chlorine and its compounds, fluorine and its compounds.

Measurements for determination of concentrations of air pollutants in gas-carrying ducts have to be carried out representatively and comparable on similar pollution sources by similar working conditions. Sampling and analysis of all pollutants as well as reference methods to calibrate automated measurement systems shall be carried out as given by guidelines and norms. Guidelines and norms of measuring principles and procedures for determining of air pollutants are mostly given by German Umweltbundesamt (VDI). Most of ISO and CEN standards are still in elaboration. The measuring methods and/or equipment used in order to determine the concentrations of air pollutants and all other equipment used in order to evaluate the results, shall correspond to the best industrial measurement technology and shall provide reproducible and comparable results.

2. Sampling Location

For emission monitoring every emission source has to be equipped with suitable sampling location [4,5,7]. It must enable an inspection of the physical characteristics of the test site which shall be carried out in order to evaluate factors such as: safety of personnel, location of the flow disturbances, accessibility of the sampling site, available space for the sampling equipment and instrumentation and possible scaffolding requirements, availability of suitable electrical power, compressed air, water, steam, etc., sampling port location.

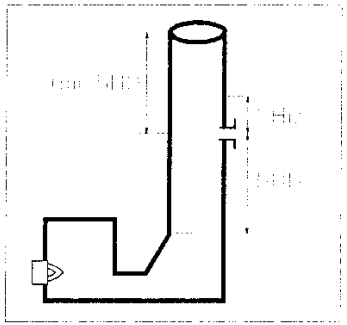


Fig.1. Sampling location requirements.

The sampling location shall be situated in a length of straight duct with constant shape and constant cross-section area, preferably vertical, and downstream as far as practicable from any obstruction which may cause a disturbance and produce a change in the direction of flow. To ensure a sufficient homogeneous gas velocity distribution in the sampling plane, this section of straight duct should be at least seven hydraulic diameters long. Over the length of the straight section, locate the sampling plane at a distance of five hydraulic diameters from the inlet. If the sampling plane is to be located in a chimney discharging to the open air, the distance to the chimney top should also be five hydraulic diameters (making a straight length of ten hydraulic diameters). Gas concentrations are usually measured in deep of one third of the hydraulic diameter. Hydraulic diameter is characteristic dimension of a duct cross-section defined by:

$$\frac{4 \text{ x area of sampling plane}}{\text{perime ter of sampling plane}} \qquad (1)$$

3. Gas Sampling

Representative sampling of gases in a duct includes (6,9): non-extractive (in situ, in line) and extractive (ex situ, on line) methods. In case of non-extractive sampling, the measurements are made in situ (Fig. 2); therefore, no sample conditioning except filtering

is required. In case of extractive sampling, duct's gases are conditioned to remove aerosols, particulate matter, and other interfering substances before being conveyed to the instruments (Fig. 3). The advantages of non-extractive sampling is fast response time, disadvantages are short life time and calibration. In line analyzers are directly exposed to high temperature, high pressure or vacuum, corrosion, soot, dust etc. On line analyzers used by extractive sampling method are not exposed to mentioned parameters of exhaust gas, but there exist danger of leaks i.e. exhaust gas contamination with outside air.

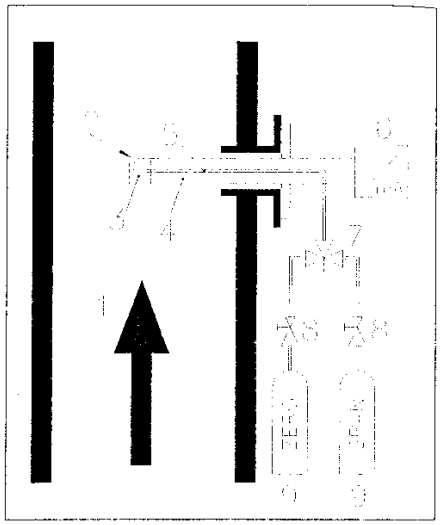


Fig. 2. Example of a non-extractive sampling (point monitor, in line).

Non-extractive sampling shown on Fig. 2 does not involve removal of a sample, and sampling is confined to the gas stream in the duct 1. Probe filter 2 minimises the influence of particulate matter with the gas measurement on measurement cell 3, which is mounted in probe 4. Gas calibration line 5 is used to inject calibration, reference or zero gas into the measurement cell for the purpose of calibrating the instrument. Transceiver 6 senses the response of the measurement cell and generates an electrical signal that corresponds to the concentration of the gas being measured. 7 is 2-way valve, 8 cylinder pressure reducers and 9 cylinder with test gases for calibration. Nitrogen is usually used as zero gas and gas with known concentration (70 to 80 % of measuring range) as span gas.

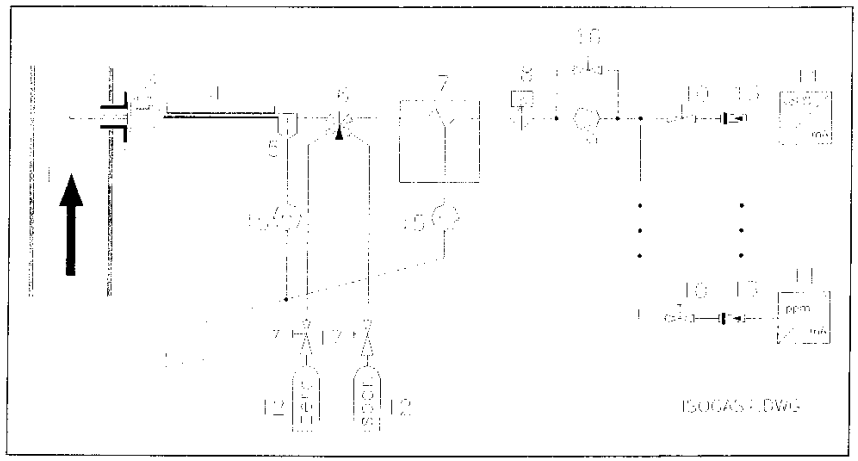


Fig. 3. Example of an extractive sampling and conditioning system (on line).

Extractive sampling shown on Fig. 3 includes extraction of the sample, removal of interfering materials and maintenance of the gas concentration throughout the sampling system for subsequent analysis by appropriate instrumentation. The heated gas sample probe 3 mounting on a flange 2 enable extractive sampling of gas from duct 1, where the sample contain dust, aerosols, water vapour and high dew point corrosive gases. It prevents corrosion and sample degradation either prior to hot analysis or sample conditioning. Heated sampling line 4 is used to keep the sample above its dew point. Pre condensate separator 5 is normally used in applications with high condensate content. For continuous removal of condensation a peristaltic pump is connected to pre condensate separation and to gas cooler 7. Condensation is collected in condensate collecting vessel 14. 5-way valve 6 enables calibration with test gases in cylinders 12 equipped with cylinder pressure reducers 17. Sample gas cooler separate water vapour from sample gas. The main use of coolers is to guarantee suitably conditioned sample gas prior to analysis by moisture intolerant equipment. The filter 8 is used to remove dust and impurities from gas streams, which could damage the analyzers. Condensate sensor build in filter, designed to detect reliably condensate and liquid in sample conditioning system, is used to protect the analyzers. In such case it should stop the corrosion resistant membrane pump 9, which is used to withdraw a continuous sample from the duct through the system. The corresponding flow rate (0,5 to 2 l/min) through the analyzer 11 is controlling with a needle valve 10 in the inlet of flowmeters 13. Analyzers 11 usually convert measuring signal into standard electrical analog output signal.

The dilution technique is an alternative to extractive sampling. This is a wet method of waste gas measurement, which is diluted with a special dilution gas. Because the results of emission measurements are standardised at standard conditions with standard oxygen content, the dilution method is not frequently used in Europe.

4. Gas Analyzers

Gas analyzers are used to measure the concentration of known gas components. Two measuring principles are mainly utilised (8): physical and electrochemical. Gas analyzers currently on the market are still largely based on physical measuring principles. Their operation is ether dependent on physical phenomena or on the physical properties of certain substances. Physical analyzers are very complex measuring devices, nowadays with microprocessor support. The mainly used physical measuring principles are: paramagnetism, spectrometry and flame ionisation.

Paramagnetism: in contrast to almost all other gases, oxygen is paramagnetic. This property is used for measurement purposes. Spectrometry: the molecular-specific absorption of infrared (NDIR) or ultraviolet (NDUV) radiation is used as a principle for gas concentration measurement. Flame ionisation: ions are

formed if hydrocarbons are burned in a hydrogen flame (FID). The ionisation current flow between the jet and an electrode is proportional to the hydrocarbons content of the sample.

In the case of electrochemical sensors, the output signal is generated by electrochemical processes on the surface or inside the sensor. These processes are initiated by the presence of the constituent to be measured and are always associated with (electro)chemical reaction of the constituent. Main electrochemical sensors are: galvanic cells, solid-state electrolyte sensors, semiconductor gas sensors and sensors involving a chemical conversion of the sensor material.

Galvanic cells consist of an electrolyte which is normally liquid and at least two electrodes at different potentials. The sample gas enters the cell directly or diffuses through a membrane. The electric current produced by electrochemical reaction is a measure of the concentration of the constituent measured in the sample gas. The main advantages of galvanic cells are their small size and the direct and almost linear conversion of the physical signal into an electrical output signal. Their response is fast and their price is often law. On other hand, the life time of sensors are short, mainly as a result of complete electrode oxidation. The cross-sensitivities of this cells are still high. They are still unsuitable for stationary long-term operation, i.e. emission measurements, but are often used for burner adjustment, heat gas loss measurements and for measuring ambient air composition (safety applications).

The best-known solid state electrolyte sensor is the zirconium dioxide (ZrO_2) probe. ZrO_2 sensors operate at a temperature above 600 °C. The relationship of the electromotive force with the temperature in the cell and the oxygen partial pressures in the two gases is given by the Nernst equation. To measure an oxygen concentration, the sample gas is passed over one electrode, while the other electrode is exposed to a reference gas of known oxygen concentration, normally air. ZrO_2 probes can be exposed directly to very hot flue gas.

Semiconductor gas sensors normally consist of a thin sintered n-type tin or zinc semiconducting compound applied to a carrier material. With this sensors it is only possible to measure reducing gases. They are mainly used for ambient atmosphere (air quality) monitoring.

A sensor technique employing the reversible conversion of for example palladium into palladium oxide is often used as an indicator of certain oxygen partial pressure level in gas. These are so called quasi-continuous measuring sensors.

Depending on number of components to measure [9] the analyzers can be: one-component, two-component, multi-component and many-component analyzers. One-component analyzers can measure only one component of gas mixture (example: O_2). With two-component gas analyzer two components of gas can be measured simultaneously (example: CO and CO_2). On the market it is already possible to get analyzers with 2, 3, 4 or even with 6 components. New are many-component analyzers, which can measure up to 25 components simultaneously (example: Fourietransform infrared absorption, FTIR). Also other measuring principles are already in developing stage, some of them even without to be in

contact with exhaust gas. In future chromatographs will be probably also used for emission measurements. One and two component analyzers are state of the art. But also some multi-component analyzers are already used in industry.

5. Standard Conditions

The results of emission measurements made to verify compliance with the limit and guide values set out in legislation must be standardized under following conditions [1,2,4]: temperature 273 K (0°C), pressure 101,3 kPa and dry gas, unless otherwise stated. Gaseous concentration are given as mass of a particular gas per unit volume of dry gas in the enclosed gas stream. The density of single gaseous component in a gas mixture under standard conditions are calculated by dividing the molar mass by molar volume concerned under standard conditions. Normally, 22,4 m^3/kmol is used (Tabele 1) for the molar volume [5]. Where appropriate, the result of the particulate concentration must refer to a specified gas component concentration of the gas mixture, i. e. oxygen concentration. To this end, the particulate concentration value is multiplied by the ratio:

$$\mathbf{E}_N = f\mathbf{E}_M = \frac{21 - \mathbf{O}_{2N}}{21 - \mathbf{O}_{2M}} \mathbf{E}_M \qquad (2)$$

where: E_N is emission concentration calculated on prescribed (reference) oxygen content in mg/m^3, E_M measured emission concentration in mg/m^3, f calculation factor for standardization, O_{2N} prescribed (reference) oxygen concentration of exhaust gas in vol. %, O_{2M} measured oxygen concentration in dry exhaust gas in vol. %.

To determine the emission values also protocol must be applied [2,4]. For this purpose of emission data computing and validation (classification) beside analyzers also a special emission evaluation unit is needed. In general half hour mean values shall be determinated within the effective operating time.

Tabele 1. Example of some mass concentration calculation.

$CO\ [mg/m^3] = CO\ [ppm] * 1,25$

$SO_X\ [mg/m^3] = \{SO_2\ [ppm] + SO_3\ [ppm]\} * 2,860$

$NO_X\ [mg/m^3] = \{NO\ [ppm] + NO_2\ [ppm]\} * 2,054$

6. Conclusion

Measurements of emissions are rather new and rapid developing area. Environment protection and its law require more and more reliable and accuracy measurements for monitoring of the plant's efficiency and emissions. Only with obligatory monitoring of emissions is possible to keep emissions low and to perform environment policy.

In Slovenia we already start with emission measurements for determination of concentrations of air pollutants in gas-carrying ducts. But we are still not able to perform measurements in all details as recommended in VDI, ISO or CEN norms. The reason for that are: on one hand there is no adequate measuring equipment in Slovenia and on other hand there are no practical experience. But any way, it should be noticed that emission measurement can be dangerous for the performing personnel and also for the plant. Exhaust gases are toxic, corrosive, hot and sometimes even hazardous (explosion) [5].

The competent Slovenian authorities made available information [4] relating to the performance criteria for measuring, calibration and data-handling equipment or methods used. So emission monitoring shall be performed as stated in our new legislation.

Slovenia got the new legalization on emissions [1,4]. But it can not itself solves all the problems. Also European Communities starts years ago with small steps. So nothing can be solved over the night.

Literatura

1. Official Journal of Republic Slovenia, No. 73/94, "Ordinances ...", pp. 4164-4189 (in Slovene).
2. D. Jost, "Die neue TA-Luft", WEKA, Augsburg, Juni 1997.
3. Official Journal of the European Communities No. L 1, 3.1.1994, pp. 496.
4. Official Journal of Republic Slovenia, No. 70/96, "Ordinance on emission monitoring .....", pp. 5936-5951 (in Slovene)..
5. ISO 9096, Stationary source emissions, Determination of concentration and mass flow rate of particulate material in gas-carrying ducts, Manual gravimetric method. 1992; SIST ISO 9096: 1995
6. ISO 10396: 1993, Stationary source emissions, Sampling for the automated determination of gas concentrations; SIST ISO 10396:1996
7. VDI 2066, Blatt 1, Messen von Partikeln, Staubmessungen in strömenden Gasen, Gravimetrische Bestimung der Staubbeladung. 1975.
8. J. Čretnik, Design of modern automatic combustion control, Ph. D. These. Faculty of Electrical and Computing Engineering, Ljubljana, 1992 (in Slovene).
9. J. Staab, Industrielle Gasanalyse, R. Oldenburg Verlag GmbH, München, 1994.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Avirović G., Puškarić I. i Džajo M.[1]

Taloženje amonijaka (NH_3 + NH_4) u urbano industrijskom području u blizini industrije gnojiva

Sažetak: *Oko 12 industrijskih postrojenja, uglavnom kemijske industrije i industrije gnojiva, smješteno je u neposrednoj blizini grada Kutine te manjih naselja i sela. Proizvodnja gnojiva, podržavajući globalni porast populacije, rezultira između ostalog emisijom amonijaka i čestica gnojiva koja sadrže dušik kao npr. kalcij amonij nitrat, urea i NPK kompleksno gnojivo, u atmosferu. Iako je plinoviti amonijak alkalni plin koji u zraku neutralizira kisele "čestice", istaložen u terestrialni eko-sustav može konvertirati do nitrata i imati učinak "kisele kiše" na tlo i podzemne vode. Taloženje amonijaka (NH_3 + NH_4^+) u topivom dijelu taložne tvari rutinski se mjeri u mjesečnim uzorcima na nekoliko mjernih mjesta kutinskog područja tijekom više godina. Rezultati mjerenja pokazuju da lokalna emisija amonijaka i čestica gnojiva ima značajan utjecaj na količine istaloženoga amonijaka (NH_3 + NH_4^+) koje su veće na lokacijama bližim emiterima. Krivulja trenda srednjih godišnjih vrijednosti istaloženoga amonijaka (NH_3 + NH_4^+) pokazuje blagi pad, što je u korelaciji s kretanjima srednjih godišnjih imisijskih koncentracija plinovitoga amonijaka i taložne tvari.*

Ammonia (NH_3 + NH_4^+) Deposition in Urban-Industrial Area in the Vicinity of Fertilizer Industry

Summary: *About 12 industrial plants, mainly chemical and fertilizer industry are located near residential area of Kutina town as well as suburbs and villages. To sustain a growing global population fertilizer production has resulted in atmospheric emission of ammonia and particles of fertilizer, containing nitrogen e.g. calcium ammonium nitrate, urea and NPK fertilizer. Although gaseous ammonia is alkaline and thus neutralizes airborne acid particles when deposited to terrestrial ecosystems, it may be converted to nitrate and has the "acid rain" effect on soils and groundwater. Ammonia (NH_3 + NH_4^+) deposition in water-soluble particulate matter of dustfall has been routinely measured in monthly samples at several measurement sites in the Kutina area for several years. The results of measurements have shown that the local emission of ammonia and fertilizer particles have significant influence on ammonia deposition especially at area close to emission sources e.g. higher deposition of NH_3 + NH_4^+ at locations closer to industrial sources. Trend curve of annual mean values of ammonia deposition indicates a slightly downward trend that corresponds to the trend of annual mean values of atmospheric ammonia concentrations and dustfall.*

1 Grozdana Avirović, Irena Puškarić, Mirko Džajo, Petrokemija, d.o.o., Sektor kontrole kvalitete, Kutina

Uvod

Antropogena emisija sumpornih i dušikovih oksida rezultira povećanom kiselošću čestica aerosola i precipitacijom u i oko područja izvora emisije."Kisele kiše" uz plinovita onečišćenja zraka oštećuju akvatične i terestrialne eko-sustave i odgovorne su za koroziju građevinskih materijala i umjetnina a utječu i na ljudsko zdravlje.
Emisija amonijaka se također dovodi u vezu s zakiseljavanjem tla i vode. Iako lužnat i neutralizator kiselih čestica u zraku amonijak se pri taloženju u terestrialni eko- sustav može konvertirati do nitrata i imati isti "kiseli" utjecaj na tlo i podzemne vode.
Pri tehnološkim procesima proizvodnje mineralnih gnojiva Petrokemije d.o.o. kao primarna onečišćenja zraka javlju se plinovita onečišćenja (amonijak, sumpor(IV)oksid, dušik(IV)oksid , fluoridi) i prašina sirovina (npr. fosfat, kalijev klorid) i gotovih proizvoda (npr. gnojivo NPK,KAN,UREA), dok se kao sekundarna onečišćenja uslijed kemijskih reakcija u atmosferi pored ostalih pojavljaju amonij nitrat (NH_4NO_3) i amonij sulfat ($(NH_4)_2SO_4$. Monitoring kakvoće zraka kutinskog područja stoga uključuje i određivanje taloženja amonijaka (NH_3+ NH_4^+) analizom topive taložne tvari.
Cilj ovog rada je prikazati višegodišnje podatke o taloženju amonijaka (NH_3+ NH_4^+) dobivene analizom topive tvari na području Kutine u blizini industrije mineralnih gnojiva kao i potaknuti unapređenje metoda praćenja taloženja dušikovih spojeva.

Taloženje amonijaka (NH_3+NH_4^+) i efekat kiselih kiša [1]

Tradicionalni pristup pojavi kiselih kiša temeljen na sumpornoj (H_2SO_4) i dušičnoj (HNO_3) kiselini ignorirao je druge reaktivne spojeve dušika emitirane u atmosferu kao posljedicu ljudskih aktivnosti. Amonijak (NH_3) u atmosferi neutralizira H_2SO_4 i HNO_3 smanjujući kiselost aerosola, magle i precipitata.
Atmosferska reakcija koja uključuje H_2SO_4 i NH_3 kao produkte daje smjesu amonij (NH_4^+), hidrogen (H^+) i sulfat (SO_4^{2-}) iona (1).

$$2H^+ + SO_4^{2-} + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H^+ + SO_4^{2-} \quad (1)$$

Nakon taloženja u terestrialni eko-sustav moguća su tri procesa :

$$NH_4^+ + H^+ + SO_4^{2-} \xrightarrow[H^+izmjena]{} 2H^+ + SO_4^{2-} \quad (2)$$

tj. NH_3 može biti zamjenjen za proton na površini tla .

$$NH_4^+ + H^+ + SO_4^{2-} \xrightarrow[biljka]{} 2H^+ + SO_4^{2-} \quad (3)$$

ako ga usvoji biljka NH_3 može otpustiti proton.

$$NH_4^+ + H^+ + SO_4^{2-} \xrightarrow[nitrifikacija]{} NO_3^- + 3H^+ + SO_4^{2-} \xrightarrow[biljka]{} 2H^+ + SO_4^{2-} \quad (4)$$

NH_4^+ se konvertira do NO_3^- , a NO_3^- usvaja biljka.

Zakiseljavanje uslijed taloženja NH_4^+ vremenski je odgođeno te čak i u slučaju da reakcije ne ide prema jednadžbi (1) suho istaložen NH_3 u reakciji s H^+ iz tla može preći u NH_4^+.

Materijali i metode

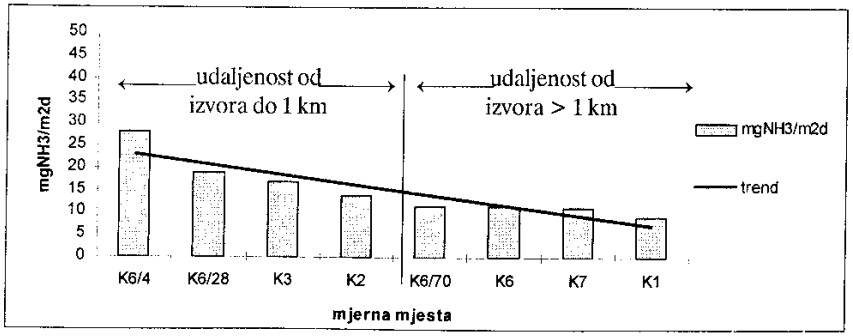
Taložna tvar na kutinskom području prati se od 1976. godine. Uređaj za uzorkovanje, razdoblje uzorkovanja i metode analize taložne tvari isti su za sva mjerna mjesta.

Opis mjernih mjesta

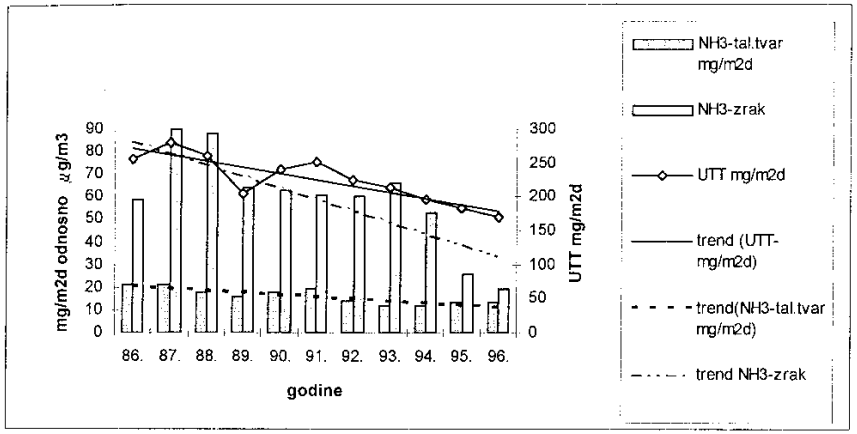
Monitorinška mreža taložne tvari na kutinskom području uspostavljena je :
a) unutar tvorničkog kruga industrije mineralnih gnojiva
b) na području Grada Kutina u pravcu najučestalijih smjerova vjetra do 2 km udaljenosti od proizvodnih postrojenja Tvornice mineralnih gnojiva (TMG)
c) na području naselja Husain, sjevero-istočno od proizvodnih postrojenja TMG do 2 km udaljenosti

Metode uzorkovanja i analize

Uzorkovanje tzv. bulk mjesečnih uzoraka ukupne taložne tvari provodi se pomoću Bergerhoffovih sakupljača u vremenskom intervalu od 30 +/- 2 dana[2].
Određivanje NH_4^+ iona u topivoj taložnoj tvari provodi se spektrofotometrijski metodom po Nessleru[3], a rezultati su izraženi kao količina NH_3.
Pored navedenog na jednom mjernom mjestu paralelno s mjesečnim uzorcima sakupljaju se i analiziraju uzorci oborina uz određivanja amonijaka istom analitičkom metodom.
Utvrđena je korelacija između srednjih godišnjih imisijskih koncentracija amonijaka i srednjih godišnjih količina amonijaka (NH_3+ NH_4^+) u topivoj taložnoj tvari (r = 0.6039, P = 0.06) kao i korelacija između srednjih godišnjih



Slika 1. Višegodišnje (1993-1996.g.) srednje vrijednosti NHx(kao NH_3) u topivoj taložnoj tvari za kutinsko područje po mjernim mjestima(Ki) različito udaljenim od industrijskih emitera



Slika 2. Kretanje imisijskih koncentracija plinovitog amonijaka u zraku ($\mu g/m^3$), amonijaka u topivoj taložnoj tvari (mg/m2d) i ukupne taložne tvari (UTT-mg/m2d) na području Kutine za razdoblje od 1986. do 1996.g.

količina topive tvari i količina amonijaka (NHx) u topivoj taložnoj tvari (r = 0.5668, P = 0.08) za kutinsko područje u razdoblju od 1986. do 1996. g. (Slika 3 i Slika 4).
Izvjestan broj novijih radova [4),(5)] odnosi se na metodologiju utvrđivanja mokrog i suhog taloženja onečišćenja zraka.

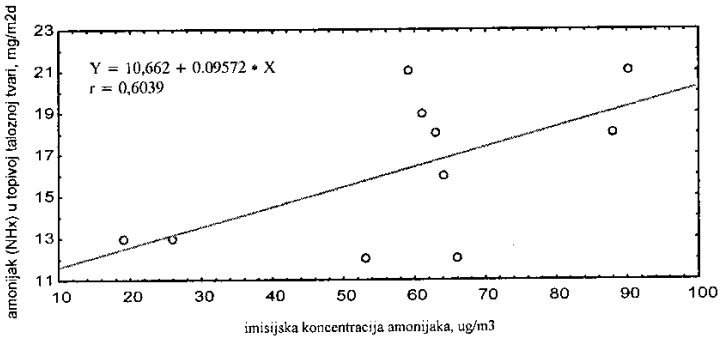
Rezultati i diskusija

Amonijak ($NH_3 + NH_4^+$) u topivoj taložnoj tvari na kutinskom području potječe uglavnom od emisije plinovitog amonijaka i čestica gotovog proizvoda industrije mineralnih gnojiva Petrokemije,d.o.o..
Rezultati mjerenja pokazuju da su maksimalne i srednje višegodišnje (1993. do 1996. g.) količine amonijaka ($NH_3 + NH_4^+$) u topivoj taložnoj tvari unutar tvorničkog kruga Petrokemije, d.o.o. znatno veće od vrijednosti utvrđenih za područje Grada Kutine i naselja Husain (Tablica 1.).

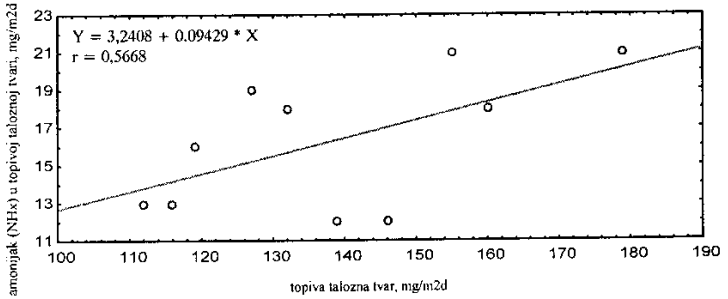
Tablica 1. Maksimalne (Cmax) i srednje (Csred) višegodišnje (1993.-1996.g.) količine amonijaka ($NH_3 + NH_4^+$) u topivoj taložnoj tvari unutar tvorničkog kruga Petrokemije, d.o.o., Grada Kutine i naselja Husain (prosječne vrijednosti s više mjernih mjesta)

Područje	amonijak ($NH_3 + NH_4^+$) - mg/m^2d		
	n	C_{sred}	C_{max}
Tvornički krug Petrokemije, d.o.o.	245	70	568
Grad Kutina	220	13	47
Husain	185	17	153

Iako su razine srednjih višegodišnjih količina amonijaka ($NH_3 + NH_4^+$) za područja izvan tvorničkog kruga podjednaka (Tablica 1.), vrijednosti na pojedinim mjernim mjestima razlikuju se ovisno o udaljenosti od emitera. Istaloženi amonijak ($NH_3 + NH^+$) je veći na lokacijama koje su bliže izvorima emisije (Slika 1.) , što potvrđuje lokalni utjecaj industrije gnojiva na okoliš.
Krivulje kretanja srednjih godišnjih koncentracija amonijaka ($NH_3 + NH_4^+$) u topivoj taložnoj tvari (R^2=0.78), ukupne taložne tvari (R^2=0.75) i imisijskih koncentracija amonijaka (R^2=0.62) na kutinskom području pokazuju padajući trend (Slika 2.).



Slika 3. Korelacija između srednjih godišnjih imisijskih koncentracija amonijaka i količina amonijaka (NH_x) u topivoj taložnoj tvari na kutinskom području



Slika 4. Korelacija između srednjih godišnjih količina topive taložne tvari i količina amonijaka (NH_x) u topivoj taložnoj tvari na kutinskom području

Zaključak

Prema literaturnim istraživačkim rezultatima iako kratkoročno emisija NH_3 neutralizira kiselost atmosfere u dužem vremenu uzrokuje zakiseljavanja eko-sustava značajnije nego emisija NO_x a jednako kao emisija SO_2.

Na području u blizini proizvodnih postrojenja mineralnih gnojiva tj. emitera amonijaka utvrđena je korelacija između taloženja amonijaka ($NH_3+NH_4^+$) i udaljenosti od izvora emisije što potvrđuje lokalni utjecaj ove industrije na kakvoću okoliša.

Iako su istraživanja o efektima dušikovih spojeva u eko-sustavu posljednih godina značajno porasla još je uvijek prisutan veliki broj neriješenih pitanja koja traže daljnja istraživanja, a to svakako uključuje nastavak i unapređenje programa monitoringa u industrijskim područjima [6],[7],[8].

Literatura

1. Galloway,J.N.,1995,Acid deposition :Perspectives in time and space, Water, Air and Soil Pollution,85:15-24.
2. VDI 2119, Blatt 2, 1972
3. Buck, M. and Strathmann, H.,1965, Z. Analyt. Chem. 213, 241.
4. Karlson,V.,1995,Uncertainnty in the monthly bulk sampling of precipitation, Proceedings of the 10th World Clean Air Congress, Vol.2, p.283, Espoo, Finland, 1995
5. Ranalli, A.J.,Turk,J.T. and Campbel, D.H., 1997,The use of bulk collectors in monitoring wet deposition at high-altitude sites in winter, Water, Air and Soil Pollution 95:237-255.
6. Sullivan, T.J.,1993,Whole-Ecosystem Nitrogen Effects Research in Europe, Environ. Sci. Technol., Vol.27, No. 8.
7. ApSimon, H.M. et all.,1995, Reducing the contribution of ammonia to nitrogen deposition across Europe,Water,Air and Soil Pollution 85:1891-1896.
8. Acid regin '95-Coference Summary Statement, Water, Air and Soil Pollution 85: 1-14.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Božičević K., Maren M. i Avirović G.

Utjecaj petrokemijske industrije na kakvoću lokalnog zraka

Sažetak: *Prikazani su relativni udjeli karakterističnih onečišćenja u ukupnoj godišnjoj emisiji pri proizvodnjama mineralnih gnojiva, čađa i glina. Na osnovu rezultata praćenja kakvoće zraka grada Kutine od 1976., utvrđena su kao kritična onečišćenja: amonijak, fluoridi, sumporovodik i krute čestice. Prikazan je trend imisijskih koncentracija kritičnih onečišćenja i ostvarene proizvodnje za razdoblje od 1978. do 1996., te su naglašene poduzete mjere smanjenja emisije. Kakvoća zraka kutinskog područja je u poboljšanju što potvrđuje i prikazana kategorizacija za 1995. i 1996.*

Local Air Quality Impacted by Petrochemical Industry

Summary: *The petrochemical complex in Kutina, with basic productions of fertilizers, carbon black and clay, is an important local environment polluter. The production processes are multi-point sources of gaseous and solid air pollutants: ammonia (NH_3), nitrogen oxides (NO_x), sulphur dioxide (SO_2), fluorides (HF,SiF_4), hydrogen sulfide (H_2S), as well as particles of raw material and final products. On the basis of the long-term air quality monitoring results, the following pollutants were confirmed as critical: NH_3, fluorides, H_2S and particles that requested undertaking technical and technological emission abatement measures.*

The improvement of production processes and efficiency of waste gases emission control utilities, the use of better quality raw materials and eliminating some emission sources, have had a great impact on the improvement of the Kutina area air quality.

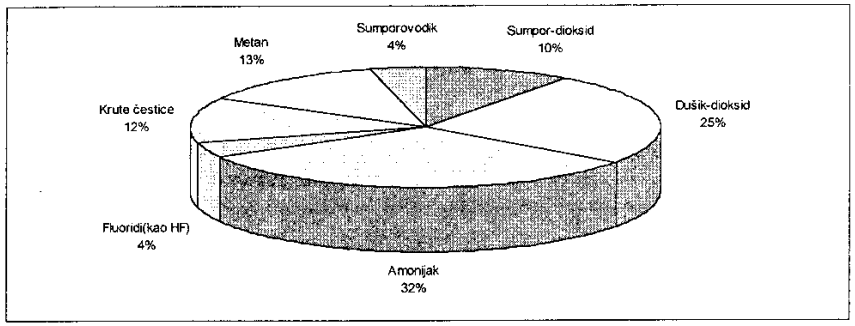
This paper presents the relative shares of characteristic atmospheric pollutants in total annual emission rate of Petrokemija, the concentration trend in the Kutina area air for ammonia, fluorides, hydrogen sulfide and total dustfall for 1978-1996 period, with the concentration decreasing after undertaken emission abatement measures.

The Kutina area air quality has been improved which was confirmed by presented air quality categorization for 1995 and 1996 and Petrokemija will continue with further improvement of the Air Quality Management System.

1 Katica Božičević, Marijan Maren i Grozdana Avirović, Petrokemija, d.o.o., Kutina

Uvod

Petrokemijski kompleks u Kutini, s osnovnim proizvodnjama mineralnih gnojiva, čađa i glina, je značajan lokalni onečišćivač okoliša. Proizvodni procesi Petrokemije su višetočkasti izvori plinovitih i krutih onečišćenja zraka: amonijaka (NH_3), dušičnih-oksida (NO_x),sumpor-dioksida (SO_2), fluorida (HF, S i F_4), sumporovodika (H_2S) kao i krutih čestica sirovina i gotovih proizvoda. Relativni udjeli onečišćenja zraka u ukupnoj godišnjoj emisiji iz Petrokemije [1] (bez CO i CO_2) prikazani su na Slici 1.



Slika 1. Relativni udjeli onečišćenja zraka u ukupnoj godišnjoj emisiji (bez CO i CO_2)

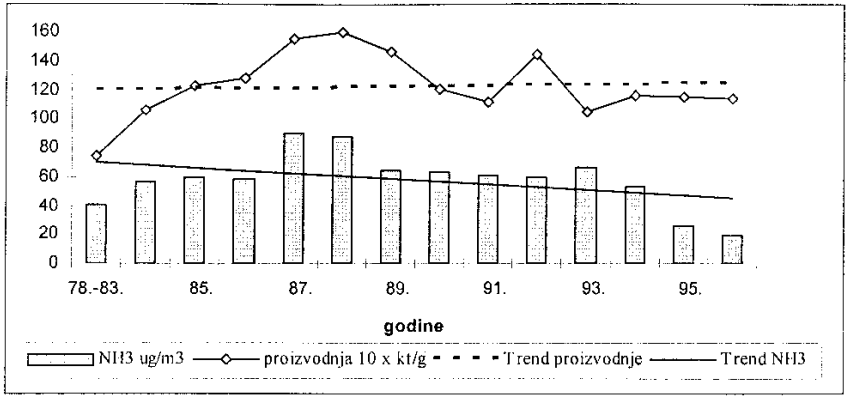
Odgovornu brigu za okoliš Petrokemija je iskazala još 1976. uvođenjem sustava upravljanja kakvoćom zraka, u suradnji s Institutom za medicinska istraživanja i medicinu rada, a nadalje izgrađeni sustav unapređuje. Osnovne aktivnosti u sustavu su: praćenje emisije i imisije, izvješćivanja javnosti i nadležnih tijela uprave i poduzimanja mjera smanjenja emisija.

Na temelju rezultata dugogodišnjeg praćenja kakvoće zraka utvrđena su kao kritična onečišćenja: NH_3, fluoridi, H_2S i krute čestice, što je zahtjevalo poduzimanje tehničko-tehnoloških mjera smanjenja emisije.

Amonijak

Amonijak je najzastupljeniji medij u proizvodnji mineralnih gnojiva u kutinskoj tvornici. Prisutan je kao onečišćenje u dvije trećine ukupnog broja ispusta u zrak, sa sadašnjim udjelom u ukupnoj godišnjoj emisijii karakterističnih onečišćenja (bez CO i CO_2) od 32%. Rezultati dugogodišnjeg monitoringa (Slika 2) pokazuju da je atmosferska koncentracija amonijaka u gradu Kutini pod utjecajem proizvodnje gnojiva. Poduzimanje mjera smanjenja emisije rezultiralo je poboljšanjem kakvoće zraka, tako da je u 1996. na lokacijama svih 6 mjernih postaja kakvoća zraka glede amonijaka kategorizirana u 1.kategoriju (Tablica 1.)

Najznačajnije mjere koje su pridonijele smanjenju emisije i imisijskih koncentracija amonijaka u atmosferi grada Kutine su[2]: izbor tehnologija u okviru izgradnje 2.faze proizvodnje gnojiva s manje nepovoljnim utjecajem na okoliš,

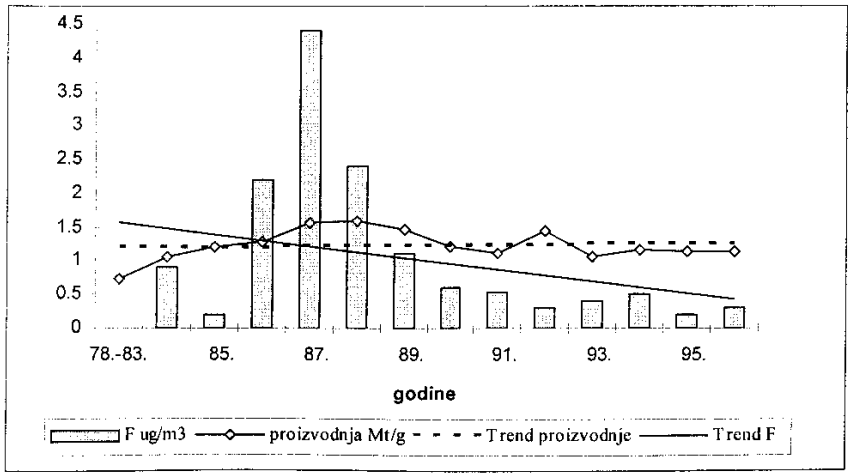


Slika 2. Trend srednjih godišnjih imisijskih koncentracija amonijaka i proizvodnje gnojiva

stalno unapređenje tehnologija, isključenje iz rada starih postrojenja za proizvodnju amonijaka i uree i starog spremničkog prostora amonijaka, poboljšanje učinkovitosti praonika otpadnih plinova na postrojenjima za proizvodnju NPK i KAN gnojiva.

Plinoviti fluoridi

Od ukupne godišnje emisije plinovitih fluorida (HF, SiF_4) iz Petrokemije, odnosno iz proizvodnih postrojenja fosfornog kompleksa Tvornice gnojiva, postrojenje za proizvodnju fosfatne kiseline emitira 99%. Puštanjem u rad postrojenja za

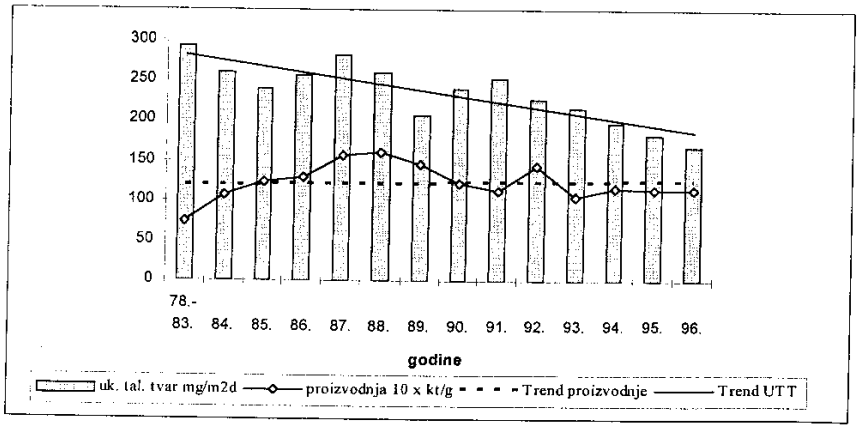


Slika 3. Trend srednjih godišnjih imisijskih koncentracija fluorida i proizvodnje gnojiva

proizvodnju fosfatne kiseline 1983. godine došlo je do značajnijeg porasta imisijskih koncentracija plinovitih fluorida u atmosferi grada Kutine (Slika 3), s prekoračenjima graničnih vrijednosti kakvoće zraka. Poduzete su korekcijske mjere u procesu proizvodnje fosfatne kiseline u vidu rekonstrukcije i razdvajanja tokova procesnih voda[2], a što je rezultiralo značajnim smanjenjem emisije fluorida u zrak iz rashladnog tornja kao najvećeg emitera. Daljnje smanjenje emisije fluorida postiže se korištenjem kvalitetnije fosfatne sirovine.
Kakvoća zraka kutinskog područja glede imisijskih koncentracija plinovitih fluorida značajno je poboljšana. U 1995. i 1996. ni jedna od 6 lokacija mjernih postaja nije kategorizirana u 3. kategoriju kakvoće zraka (Tablica 1.). Kategorizaciju u 1. i/ili 2.kategoriju nije moguće provesti zbog nedostatka propisanih preporučenih vrijednosti kakvoće zraka za ovo specifično onečišćenje[3].

Krute čestice

Emisija krutih čestica karakteristična je za sve tri osnovne proizvodnje Petrokemije: proizvodnju gnojiva, čađa i glinarskih proizvoda. U ukupnoj godišnjoj emisiji onečišćenja zraka (bez CO i CO_2) iz Petrokemije, emisija krutih čestica zastupljena je s 12%. Na Slici 4. prikazan je trend imisijskih koncentracija krutih čestica u obliku količine ukupne taložne tvari (UTT) u zraku kutinskog područja. Budući količina krutih čestica, kao opće onečišćenje, ovisi o nizu drugih utjecaja, ne postoji tako dobra korelacija između ostvarene proizvodnje u Petrokemiji i količine UTT kao kod onečišćenja specifičnih za proizvodnje Petrokemije. Obzirom na ipak značajne emitirane količine krutih čestica Petrokemija stalno poduzima mjere tehničko-tehnoloških poboljšanja, a najznačajnije su[2]: rekonstrukcija i poboljšanje učinkovitosti vrećastih filtera u proizvodnjama čađa i glinarskih proizvoda, ugradnja opreme za kontrolu emisije

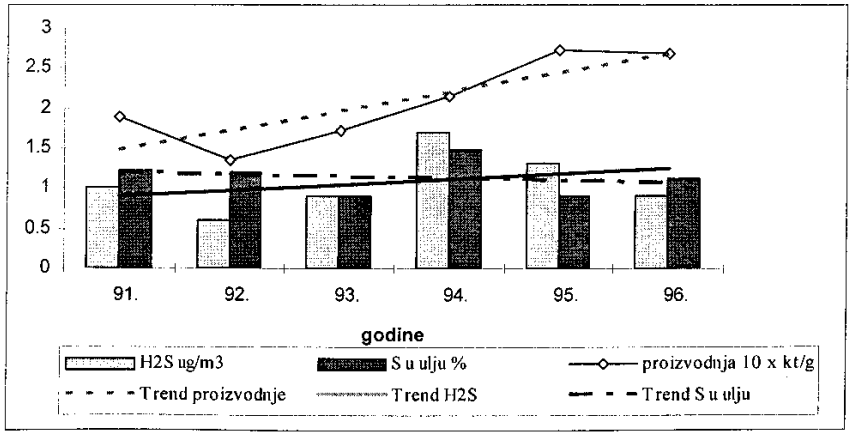


Slika 4. Trend srednjih godišnjih količina ukupne taložne tvari i proizvodnje gnojiva, čađa i glina

prašine na postrojenjima 2. faze proizvodnje NPK i KAN gnojiva, te isključenje iz rada starog postrojenja za proizvodnju uree. Poduzimanje mjera smanjenja emisije prašine iz Petrokemije doprinijelo je stalnom padu količine UTT u zraku. Kakvoća okolnog zraka kategorizirana je u 1996. u 1. kategoriju kakvoće zraka na 4 mjerne postaje i 2. kategoriju na 1 mjernoj postaji (Tablica 1). Neophodno je i nadalje poduzimati mjere poboljšanja.

Sumporovodik

Sumporovodik je onečišćenje karakteristično za procese proizvodnje čađe kada nisu primjenjena tehnološka rješenja ograničavanja emisije ovoga neugodnoga onečišćenja. Udio emisije H_2S u ukupnoj godišnjoj emisiji karakterističnih onečišćenja (bez CO i CO_2) iz proizvodnji Petrokemije je 4 %. Emisija H_2S ovisi o sadržaju sumpora u uljnoj mješavini za proizvodnju čađe i proizvodnom kapacitetu čađe. Na Slici 5. prikazan je trend srednjih godišnjih imisijskih koncentracija H_2S u zraku za područje Kutine u usporedbi sa sadržajem sumpora u ulju i ostvarenom proizvodnjom čađe.
H_2S je kritično onečišćenje zraka kutinskog područja i svrstava ga u 2. i/ili 3. kategoriju kakvoće zraka (Tablica 1). Do sada poduzimane mjere smanjenja emisije H_2S sastojale su se od korištenja uljne sirovine sa što je moguće nižim sadržajem sumpora. Povremeno narušavanje kakvoće življenja u gradu Kutini zbog vrlo neugodnog mirisa H_2S, te u vrijeme nepovoljnih meteoroloških uvjeta povišenih imisijskih koncentracija, nameće potrebu ograničavanja emisije H_2S. U tijeku je izrada projektne dokumentacije za rekonstrukciju i spaljivanje otpadnih plinova na baklji s planiranom realizacijom iduće godine. Na taj način bi se H_2S i ostali štetni sastojci oksidirali u manje štetne.



Slika 5. Trend srednjih godišnjih imisijskih koncentracija sumporovodika, sadržaja sumpora u ulju i proizvodnje čađa

Zaključak

Unapređenje proizvodnih procesa, poboljšanje učinkovitosti uređaja za pročišćavanje otpadnih plinova, upotreba kvalitetnijih sirovina i prestanak rada pojedinih izvora emisije imalo je značajan utjecaj na poboljšanje kakvoće zraka kutinskog područja.

Tablica 1. Kategorizacija kakvoće zraka po lokacijama mjernih postaja za područje kutine u 1995. i 1996.[4]

	Čisti ili neznatno onečišćeni zrak	Umjereno onečišćeni zrak	Prekomjerno onečišćeni zrak	
Godina	I kategorija C<PV	II kategorija PV<C<GV	III kategorija C > GV	Onečišćujuća tvar
1995.	02,06			Sumpor-dioksid
	01,02,03,04,05,06			Dim
	02			Lebdeće čestice
	01,02,03,06		05	Taložna tvar
	01,02,04,06	03,05		Amonijak
	01,02,03,04,05,06			Dušik-dioksid
	02		06	Sumporovodik
	01,02,03,04,05,06			Fluoridi
1996.	02,06			Sumpor-dioksid
	01,02,03,04,05,06			Dim
	02			Lebdeće čestice
	01,02,03,06	05		Taložna tvar
	01,02,03,04,05,06			Amonijak
	01,02,03,04,05,06			Dušik-dioksid
	02,06			Sumporovodik
	01,02,03,04,05,06			Fluoridi

Legenda:

01 : Dom zdravlja 04 : Dom športova C : Koncentracija
02 : Vatrogasni dom 05 : Husain PV : Preporučena vrijednost kakvoće zraka
03 :Meteorološki krug 06 :Krč GV : Granična vrijednost kakvoće zraka

Postojanje velikog industrijskog kompleksa u blizini naselja, imperativ je za kontinuirano smanjenje emisije što će Petrokemija i nadalje činiti. Sa svrhom ekološki djelotvornijeg poslovanja nastavlja se provođenje programa unapređenja postojećih tehnologija. Značajan doprinos daljnjem poboljšanju kakvoće zraka dati će spaljivanje otpadnih plinova procesa proizvodnje čađa i prevođenje H_2S i CO u manje štetne sastojke[5].

Literatura

1. Katastar onečišćavanja okoliša Petrokemije d.o.o. za 1996., lipanj 1997, br.06-05-1-5-7-203
2. Tehničko-tehnološka dokumentacija Petrokemije d.o.o., Kutina
3. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Narodne novine br. 101/96 i 2/97
4. IMI-CRZ-64, siječanj 1997., Izvještaj o praćenju onečišćenja atmosfere na području Republike Hrvatske, Izvještaj za 1996., Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb
5. Borić,J., Božičević,K., Barta,D. i Sabljak,I., listopad 1997.,Idejno rješenje za uklanjanje emisije toksičnih onečišćenja iz proizvodnje čađa spaljivanjem otpadnih plinova, Zaštita zraka '97.,Crikvenica (u pripremi)

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Borić J., Božičević K., Barta D. i Sabljak I.[1]

Idejno rješenje za uklanjanje emisije toksičnih onečišćenja iz proizvodnje čađe spaljivanjem otpadnih plinova

Sažetak: *Najčešće primjenjivana kontrola emisije u proizvodnji čađe u svijetu je spaljivanje otpadnih procesnih plinova na baklji ili u peći. U Petrokemiji d.o.o. čađa se proizvodi uljno-pećnim postupkom bez spaljivanja otpadnih procesnih plinova, što ima značajan utjecaj na kakvoću zraka u gradu Kutini. U tijeku su aktivnosti na realizaciji projekta spaljivanja otpadnih procesnih plinova sa ciljem poboljšanja kakvoće zraka. Izrađeno je i u radu prikazano idejno tehničko-tehnološko rješenje spaljivanja na dvije baklje. Također je prikazan sastav otpadnih plinova, razine emisija i imisijske koncentracije sumporovodika u atmosferi grada Kutine.*

Solution for Toxical Pollutants Removing from Carbon Black Tail Gas by Combustion

Summary: *Carbon black production in Petrokemija d.o.o. with capacity of 40000 t/y includes carbon black grades for rubber manufacture and pigments for plastic materials and paints. In carbon black production by oil-furnace process, tail process gas is created, which contains fuel and/or toxic components: hydrogen sulfide (H_2S), carbon monoxide (CO), hydrogen (H_2) and methane (CH_4). Emission limit values for H_2S and CO are repeatedly exceeded by venting of tail process gases to atmosphere, with significant deterioration of local air quality. Tail gas combustion by flare or furnace is the most applied emission control operation in the world. Toxical and/or combustible ingredients of tail gas (H_2S, CO, CH_4, H_2) are transferred by combustion to ecologically more acceptable ones (SO_2,CO_2,H_2O). According to environment improvement program in the Carbon Black Plant, activities on realisation of tail process gas burning are under way. The Ideal solution project is finished and agreement attaining for construction is in progress. Ideal technical- technological solution for combustion of tail process gas with two flares is shown in this paper, with composition of tail gas, emission levels and environment impact estimation. Realisation of this project, which is completely in function of air quality improvement, is expected next year.*

1 Josip Borić, Katica Božičević, Darko Barta, Ivan Sabljak, Petrokemija, d.o.o., Kutina

Uvod

Pri proizvodnji čađe kao nusprodukt procesa nastaju otpadni plinovi, koji sadrže gorive i/ili otrovne komponente kao što su: vodik (H_2), ugljik-monoksid (CO), sumporovodik (H_2S), metan (CH_4) itd. Ogrjevna vrijednost smjese ovih plinova relativno je mala i nalazi se u području 1500 - 2700 kJ/m^3, ovisno o tipu čađe koji se proizvodi kao i stupnju korištenja osjetne topline procesnog toka (sadržaj vlage u plinovima). Ispuštanjem otpadnih plinova procesa u atmosferu višestruko se premašuju granične vrijednosti emisija ugljik-monoksida i sumporovodika, dok je emisija čestica čađe unutar graničnih vrijednosti. Efikasno rješenje aktualnog problema emisije navedenih polutanata je njihovo sagorjevanje u prikladnom uređaju (baklja, peć, itd.). Spaljivanjem otpadnih plinova procesa prevodi se zapaljive i otrovne komponente (H_2, CO, H_2S, CH_4) u ekološki prihvatljiviji sastav otpadnih plinova (H_2O, CO_2, SO_2), uz istovremeno značajno sniženje emisije krutih čestica čađe.

1. Opis procesa proizvodnje čađe

U Petrokemiji, d.o.o. čađa se proizvodi u reaktorima termičkim razlaganjem ugljikovodične sirovine. Reakcija se provodi tako da se uljna sirovina raspršuje u tok vrućih sagorjevnih plinova, koji su nastali sagorjevanjem prirodnog plina sa zrakom u sagorjevnoj komori reaktora. U sagorjevnoj komori vladaju oksidacijski uvjeti sagorjevanja plina u suvišku zraka, a nakon ubacivanja uljne sirovine uvjeti manjka zraka za potpuno sagorjevanje prisutnih ugljikovodika. Toplina potrebna za reakcije stvaranja čađe osigurava se dakle potpunim sagorjevanjem plina i dijela uljne sirovine. Kvalitetu čađe, odnosno tip čađe, uz date uvjete kao što su kvaliteta sirovine, geometrija reaktora, način i stupanj raspršivanja sirovine i drugo, u najvećoj mjeri određuje temperatura kod koje se reakcije odvijaju. Nakon završenog razlaganja sirovine reakcije se prekidaju hlađenjem, direktnim raspršivanjem vode (kvenč) u tok procesnih plinova koji sadrži čestice čađe. Nakon toga procesni tok prolazi kroz predgrijače zraka, gdje se dio topline procesnog toka prenosi na zrak za gorenje (260 °C). Plinovi se naknadno hlade raspršivanjem vode u vertikalnom hladnjaku do temperature 250 - 260 °C, koja je granična temperatura za odvajanje plinova od čađe u vrećastim filterima. Odvajanje čađe iz toka procesnih plinova odvija se u ciklonu i primarnom vrećastom filteru, a dobiveni praškasti produkt zatim se pneumatski transportira do sekcije granulacije i sušenja.

Ovdje se uz dodatak vode i aditiva praškasta čađa prevodi u granulirani produkt, miješanjem u specifičnom uređaju - granulatoru. Granulirana čađa se zatim suši prolaskom kroz rotacijski bubanj sušionika, koji se loži prirodnim plinom. Osušeni produkt prolazi kroz fluidizacijski hladnjak (odvajanje prašine, hlađenje) i sito

(odvajanje suviše krupnih granula), te se sistemom pužnih transportera i elevatora transportira u skladišne bunkere (uvrećavanje) i silose (rinfuzna otprema).

2. Postojeće stanje

Na obje proizvodne linije (L-100 / L-200) odvajanje čađe od glavnog procesnog toka odvija se djelomično u ciklonu S-48101/S-48209 (efikasnost 65 - 85 %), a zatim potpuno u primarnom vrećastom filteru F-48102/F-48203 (efikasnost do 99,98 %), gdje se zbog visoke temperature (> 240 °C) za filtraciju procesnog toka koriste filter vreće od staklenih vlakana. Odvojena čađa iz ciklona i vrećastog filtera pneumatski se transportira u sekciju granulacije i sušenja. Očišćeni procesni plinovi koji sadrže otrovne i zapaljive komponente (H_2, CO, H_2S, CH_4) ispuštaju se u atmosferu na dimnjacima oba filtera visine 23,7 m. Sastav otpadnih procesnih plinova i njihova ogrjevna vrijednost prikazani su u Tablici 1., a ostvarena emisija u 1995. i 1996. u Tablici 2.

Tablica 1. Sastav i ogrjevna vrijednost otpadnih plinova procesa[1]

Komponenta	Jed.mjere	LINIJA - 100	LINIJA - 200
Dušik (N_2)	% vol	36,0 - 36,5	36,1 - 36,5
Vodik (H_2)	% vol	6,6 - 8,3	11,2 - 12,2
Ugljik-monoksid (CO)	% vol	6,6 - 7,2	7,1 - 7,3
Ugljik-dioksid (CO_2)	% vol	1,9 - 2,3	2,3 - 2,4
Metan (CH_4)	% vol	0,1 - 0,3	0,5 - 0,7
Sumporovodik (H_2S)	% vol	0,04 - 0,05	0,06 - 0,07
Vodena para (H_2O)	% vol	45,7 - 47,2	41,4 - 42,1
Čađa (C)	mg/m^3	do 50	do 50
Ogrjevna vrijednost plina	kJ/m^3	1590 - 1740	2215 - 2360

Tablica 2. Ostvarena emisija na ispustima primarnih vrećastih filtera[1]

ONEČIŠĆUJUĆA TVAR	OSTVARENA EMISIJA							
	1995.				1996.			
	L-100		L-200		L-100		L-200	
	mg/m^3	t/g	mg/m^3	t/g	mg/m^3	t/g	mg/m^3	t/g
SUMPOROVODIK (H_2S)	600	156	833	133	638	196	1380	172
UGLJIK-MONOKSID (CO)	79614	20700	88613	14147	85300	26986	93500	11635
UGLJIK-DIOKSID (CO_2)	65214	16958	44151	7047	53000	15730	46200	5751
METAN (CH_4)	2291	596	3780	604	1800	510	4200	513
ČAĐA (C)	95	25	94	15	50	15	50	6
SADRŽAJ SUMPORA U ULJNOJ MJEŠAVINI (%)	0,9				1,1			
OSTVARENA PROIZVODNJA ČAĐA (t)	27185				6735			

Sadašnje razine emisija H_2S i CO značajno prekoračuju granične vrijednosti emisije[2], uz također značajan utjecaj na kakvoću lokalnog zraka (Tablica 3).

Tablica 3. Izmjerene imisijske koncentracije H_2S u gradu Kutini i granične vrijednosti (GV) za H_2S (24 satno uzorkovanje)

Godina	Lokacija mjerne postaje	Imisijske koncentracije H_2S			GV	
		C $\mu g/m^3$	C_{98} $\mu g/m^3$	C_{max} $\mu g/m^3$	GV $\mu g/m^3$	GV_{98} $\mu g/m^3$
1995.	Vatrogasni dom	0,9	4,7	6,2	2	5
	Krč	1,4	5,7	10,3	2	5
1996.	Vatrogasni dom	0,7	3,2	6,8	2	5
	Krč	1,1	4,9	11,0	2	5

Kao što je vidljivo, sumporovodik je kritično onečišćenje kutinskog područja i stvrstava ga u 3. odnosno 2. kategoriju kakvoće zraka[3], nameću potrebu ograničavanja emisije. U tijeku su aktivnosti na realizaciji projekta spaljivanja otpadnih procesnih plinova na baklji, sukladno izrađenom idejnom rješenju[4].

3. Idejno rješenje za ograničavanje emisije [4]

Spaljivanje otpadnih plinova procesa proizvodnje čađe u prikladnom uređaju (baklja, peć) je efikasno rješenje problema emisije toksičnih polutanata, budući se visoko toksične komponente prevode u ekološki prihvatliviji sastav otpadnih plinova.

3.1 Ugradnja baklji

Na postolja postojećih dimnjaka filtera F-48102 / F-48203 ugrađuje se odgovarajući sistem baklji s pripadajućom opremom. Baklja se sastoji od tijela baklje i vršnog dijela s pilot plamenicima, sustava za potpalu, odgovarajućih cjevovoda za prirodni plin i komprimirani zrak, te lokalne kontrolne ploče.Sustav za potpalu sastoji se od upaljača i pilot plamenika, na kojima kontinuirano sagorjeva prirodni plin, osiguravajući da cjelokupna količina otpadnih plinova procesa potpuno sagori. Tijelo baklje je vertikalna cijev koja nosi pilot plamenike i uređaje za stalan nadzor plamena, a snabdjeveno je i štitnikom plamenika od utjecaja atmosferskih promjena. Unutar tijela baklje ugrađen je tzv. hvatač plamena, koji spriječava uvlačenje plamena u smjeru postrojenja. Lokalna kontrolna ploča omogućuje automatsku potpalu pilot plamenika kao i nadzor statusa svakog pilota (indikacijske lampice). Jedan zajednički alarm s lokalne ploče povezan je na glavnu mikroprocesorsku kontrolnu ploču (TDC - 3000) kao indikacija određenih poremećaja rada baklje.

3.2 Produkti sagorjevanja otpadnih plinova procesa i utjecaj na okoliš

Spaljivanjem otpadnih plinova na dvije baklje postigla bi se potpuna oksidacija ugljik-monoksida, ugljikovodika i sumporovodika u ugljik-dioksid, sumpor-dioksid i vodu. Rezultirajući otpadni plin je inertniji, s nešto većim udjelom manje otrovnog sumpor-dioksida koji stehiometrijski odgovara sadržaju sumporovodika. U procesu sagorjevanja razvija se i izvjesna količina dušičnih oksida (NO).

Sadržaj krutih čestica se također smanjuje spaljivanjem procesnih otpadnih plinova. Čestice čađe, koje unatoč efikasnosti filtriranja od 99,9 % prođu kroz platno filtera, sagorjevanjem djelomično prelaze u ugljik- dioksid, a dio (cca 30- 50 %) prolazi zonu sagorjevanja nepromjenjen. U otpadnim plinovima nakon spaljivanja očekuje se maseni protok onečišćujućih tvari prikazan u Tablici 4, te ukupne godišnje emisije SO_2 i NO_2 prikazane u Tablici 5.

Tablica 4. Očekivani prosječni i maksimalni maseni protok onečišćujućih tvari nakon baklje za različite tipove proizvedene čađe

Onečišćujuća tvar	Maseni protok (kg/h)									
	Linija - 100						Linija - 200			
	N - 220		N - 330		N - 375		N - 550		N - 660	
	Prosj.	Max.	Prosj.	Max.	Prosj.	Max.	Prosj.	Max.	Prosj.	Max.
SO_2	37,2	70,7	46,4	86,9	41,0	76,7	28,9	54,3	31,9	61,1
NO_2	-	5,4	-	9,0	-	7,5	-	5,1	-	6,0
H_2S	Trag	Trag	Trag	Trag	Trag	Trag	Trag	Trag	Trag	Trag
Čada	-	1,0	-	1,0	-	1,0	-	0,5	-	0,5

- Prosječni maseni protok izračunat je uz uvjet sadržaja sumpora u uljnoj mješavini od 1%.
- Maksimalni maseni protok izračunat je uz uvjet sadržaja sumpora u uljnoj mješavini od 2%.

Tablica 5. Očekivana prosječna i maksimalna godišnja emisija SO_2 i NO_2 na bazi 8000 sati rada

	Emisija SO_2 (t/g)		Emisija NO_2 (t/g)
	Prosječna	Maksimalna	Maksimalna
LINIJA 100	332	624	58
LINIJA 200	238	450	45
UKUPNO TVORNICA ČAĐA	570	1074	103

Ugradnjom baklji na dimnjake filtera F-48102/F-48203 i spaljivanjem otpadnih procesnih plinova zadovoljili bi se predloženi uvjeti ograničavanja emisije na ova dva ispusta[2]. Po imisijskoj koncentraciji SO_2 i NO_2 područje Kutine sada spada u 1. kategoriju kakvoće zraka[3]. Aproksimirajući sadašnje stanje emisije H_2S i SO_2 te sadašnje imisijske koncentracije SO_2 i H_2S u zraku Kutinskog područja na buduće stanje spaljivanja otpadnih procesnih plinova iz proizvodnje čađe i povećanu emisiju SO_2, ne očekuje se prekoračenje preporučenih vrijednosti kakvoće zraka za SO_2. Spaljivanjem otpadnih procesnih plinova iz proizvodnje čađe povećala bi se emisija dušičnih oksida za oko 5 % u odnosu na sadašnje razine emisije iz Petrokemije. Obzirom na sadašnje imisijske koncentracije NO_2 u zraku kutinskog područja također se ne očekuje prekoračenje preporučenih graničnih vrijednosti kakvoće zraka za NO_2, što je uvjet da se održi prva kategorija kakvoće zraka. Pouzdan odgovor o prihvatljivosti spaljivanja otpadnih procesnih plinova iz proizvodnje čađe na kakvoću zraka treba dati studija utjecaja na okoliš koja je u izradi. Ugradnja baklji i spaljivanje otpadnih procesnih plinova neće imati nikakav utjecaj na nastajanje otpadnih procesnih voda i krutog otpada.

Zaključak

Planirana rekonstrukcija u Tvornici čađe, koja se odnosi na ugradnju baklji za spaljivanje procesnih plinova iza primarnih vrećastih filtera na obje proizvodne linije, pridonijela bi poboljšanju kakvoće zraka i kakvoće življenja u gradu Kutini. Iz atmosfere kutinskog područja gotovo potpuno bi se uklonio sumporovodik, otrovni plin vrlo neugodnog mirisa. Također bi se iz Petrokemije za oko 99% smanjila emisija ugljik-monoksida, te emisija čestica čađe za oko 50%. Spaljivanjem otpadnih procesnih plinova iz proizvodnje čađe došlo bi do povećane ukupne emisije sumpor-dioksida iz Petrokemije, ali se ne očekuje prekoračenje preporučenih vrijednosti kakvoće zraka . Ukoliko studija utjecaja na okoliš, koja je u izradi, pokaže neprihvatljivost namjeravanog zahvata na okoliš, tražiti će se alternativna rješenja. Realizacija ovog projekta očekuje se slijedeće godine.

Literatura

1. Tehničko-tehnološka dokumentacija Petrokemije, d.o.o., Kutina
2. Prijedlog Uredbe graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, svibanj 1997.,Državna uprava za zaštitu okoliša, Zagreb
3. IMI-CRZ-64, siječanj 1997., Izvještaj o praćenju onečišćenja atmosfere na području Republike Hrvatske, Izvještaj za 1996., Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb
4. Borić,J., Božičević,K., Barta,D. i Sabljak,I., travanj 1997., Idejno rješenje br. 48-20-1-1-1-001: Spaljivanje otpadnih plinova procesa (baklja), Petrokemija, d.o.o., Kutina

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Božičević M., Feretić D., Tomšić Ž. i Kovačević T.[1]

Napredne tehnologije za izgaranje ugljena u elektroenergetici i njihov utjecaj na okoliš

Sažetak: *Većina predvidanja potrošnje energenata pokazuje će ugljen ostati jedan od glavnih izvora energije i u idućem stoljeću. Zbog toga je neophodno razviti nove, napredne tehnologije izgaranja ugljena koje će zadovoljavati sve strože propise u pogledu zaštite okoliša, a istovremeno biti ekonomične i tržišno zanimljive. Tehnologije koje najviše obećavaju su tehnologija izgaranja ugljena u fluidiziranom sloju pod tlakom s kombiniranim plinsko-parnim toplinskim ciklusom (PFBC) i tehnologija s rasplinjavanjem ugljena i kombiniranim plinsko-parnim toplinskim ciklusom (IGCC).*
Ubrizgavanjem upijača u ložište, PFBC omogućava uklanjanje sumpornog dioksida veće od 90%, bez dodatnih mjera za smanjenje onečišćenja. Istovremeno, zbog snižene temperature izgaranja, emisije dušičnih oksida mogu biti i za 90% niže nego u klasičnoj elektrani. IGCC tehnologija još je učinkovitija u pogledu smanjenja neželjenih emisija. Obje tehnologije imaju visoku efikasnost proizvodnje električne energije koja je posljedica uporabe kombiniranog ciklusa plinske i parne turbine.
U radu će biti prikazani utjecaji na zrak elektrana koje rabe navedene tehnologije, primijenjena tehnološka rješenja i ulaganja potrebna za izgradnju takvih postrojenja. Također će biti dana usporedba utjecaja na zrak i cijene razmatranih naprednih tehnologija i klasične tehnologije izgaranja ugljene prašine.

Advanced Coal Combustion Technologies and their Environmental Impact

Abstract: *Estimations of world energy reserves show that coal will remain the leading primary energy source for electricity production in the foreseeable future. In order to comply with ever stricter environmental regulations and to achieve efficient use of limited energy resources, advanced combustion technologies are being developed. The most promising are the pressurised fluidised bed combustion (PFBC) and the integrated gasification combined cycle (IGCC). By injecting sorbent in the furnace, PFBC removes more than 90 percent of SO_2 in flue gases without additional emission control device. In addition, due to lower combustion temperature, NO emissions are around 90 percent lower than those from pulverised coal (PC) plant. IGCC plant performance is even more environmentally exceptable. At the same, carbon dioxide emissions lower*

1 Maja Božičević, Danilo Feretić, Željko Tomšić, Tea KovačevićFakultet elektrotehnike i računarstva, Zagreb

because of higher efficiencies. The PFBC power plants have efficiencies over 35 percent and the IGCC power plant offers efficiencies which are today around 37 percent. The further development is expected to boost both technologies' efficiencies up to 50 percent. Both technologies are cost-efficient and competitive with conventional PC power plants with control measures installed. Thus, coal-fired power plants are to be reckoned with today, and in future as well.

Uvod

Danas se iz ugljena dobiva oko 40% električne energije proizvedene u svijetu [1], preko dva puta više nego iz bilo kojeg drugog energenta, a većina prognoza pokazuje da će igrati važnu ulogu i dobrim dijelom idućeg stoljeća. Najznačajniji ograničavajući faktor u uporabi ugljena je utjecaj izgaranja ugljena na okoliš, te sve stroži propisi u zaštiti okoliša. Da bi se ti propisi zadovoljili, potrebno je neprestano razvijati nove tehnologije i usavršavati već postojeće u svim proizvodnim djelatnostima, pa tako i u proizvodnji električne energije. Danas su razvijene različite tehnike pročišćavanja dimnih plinova iz elektroenergetskih objekata kojima se mogu zadovoljiti i najstroži trenutno važeći propisi o ispuštanjima onečišćujućih tvari u okoliš. Osim toga, radi se i na novim tehnologijama za izgaranje raznih vrsta goriva koje istovremeno omogućavaju višu učinkovitost proizvodnog procesa i smanjenje neželjenih emisija. Što povećanje učinkovitosti u proizvodnji električne energije znači za smanjenje emisija sumpornog dioksida, dušičnih oksida i ugljičnog dioksida (najznačajnijih onečišćujućih tvari koje ispušta elektrana na ugljen) bit će podrobnije prikazano u nastavku. Pobliže će biti opisane dvije tehnologije za izgaranje ugljena u elektroenergetskim objektima - tehnologija izgaranja ugljena u fluidiziranom sloju pod tlakom s kombiniranim plinsko-parnim toplinskim ciklusom (PFBC) i tehnologija s rasplinjavanjem ugljena i kombiniranim plinsko-parnim toplinskim ciklusom (IGCC).

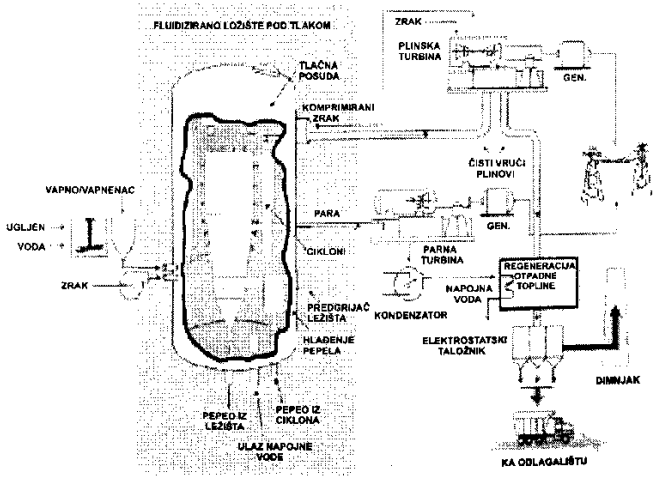
Značaj povišenja učinkovitosti proizvodnje električne energije za smanjenje emisija SO_2, NO_x i CO_2

Najznačajnije onečišćujuće tvari koje ispušta elektrana na ugljen su sumporni dioksid, dušični oksidi i ugljični dioksid. O ispuštanju čestica neće biti riječi jer je taj problem riješen na zadovoljavajući način u većini zemalja - filtri za čestice uobičajena su oprema najvećeg broja elektrana na ugljen. Dok su tehnike odsumporavanja i odušičivanja razvijene, dobro ispitane i komercijalne, za smanjenje emisija ugljičnog dioksida još uvijek nije pronađen ekonomski prihvatljiv način. Danas je jedini isplativ način za smanjenje ispuštanja CO_2 povišenje učinkovitosti procesa. Ugljik je najzastupljeniji sastojak ugljena, element zaslužan za njegovu energetsku vrijednost. Izgaranjem se ugljik veže s kisikom i tvori ugljični monoksid (nepotpunim izgaranjem) i ugljični dioksid (potpunim izgaranjem). Za rad učinkovitijeg postrojenja potrebna je manja količina goriva, što znači da izgori manja količina ugljika odnosno da se stvara manja količina ugljičnog dioksida. Naravno da se povećanje učinkovitosti pozitivno odražava i na ispuštanja drugih onečišćujućih tvari. Što to kvantitativno znači pokazat će sljedeći primjer.
Pretpostavimo da elektrana na ugljen snage 210 MW godišnje radi 5.000 h (godišnja proizvodnja od milijardu i pedeset milijuna kWh) uz efikasnost jednaku 35%. Ako

ugljen ima ogrjevnu moć oko 25 MJ/kg, godišnja potrošnja ugljena iznosi preko 400.000 t, pri čemu se, naravno bez primijenjenih tehnika za smanjenje emisija, u okoliš ispusti oko 8.400 t sumpornog dioksida (1,7 g/kWh) uz pretpostavku da ugljen sadrži oko 1% sumpora, više od 5.000 t dušičnih oksida (oko 1 g/kWh) te gotovo 850.000 t ugljičnog dioksida (170 g/kWh).
Kada bi ista ta elektrana imala 1% višu efikasnost, godišnja bi potrošnja goriva bila manja za gotovo 12.000 t, uz iste odlike ugljena. Time bi se postiglo smanjenje ispuštanja SO_2 za 240 t (oko 50 mg/kWh), preko 140 t manja emisija NO_x (oko 30 mg/kWh), a godišnja emisija CO_2 bila bi manja za preko 26.000 t (5.250 g/kWh). Iz navedenog je očigledno kakav bi značaj povišenje učinkovitosti moglo imati na globalnom planu.

Izgaranje ugljena pod tlakom s kombiniranim plinsko-parnim toplinskim ciklusom

Kod izgaranja u fluidiziranom sloju kotao radi na tlaku višem od atmosferskog (5 do 20 bar), a plinovi se pročišćavaju iza kotla i ekspandiraju u plinskoj turbini. Osnovni razlog zbog kojeg se prišlo proučavanju upotrebe fluidiziranog sloja pod povišenim tlakom je nastojanje da se ostvari pogon plinske turbine izgaranjem ugljena, i to u kombinaciji s parnom turbinom. Na taj se način postiže viša učinkovitost i manje specifične investicije.
Slika 1 [2] prikazuje izgaranje u fluidiziranom sloju pod tlakom višim od atmosferskog. Na dnu kotla uvodi se ugljen i upijač. Ugljen izgara, a upijač reagira sa SO_2 i tvori $CaSO_4$. U jedinici za čišćenje dimnih plinova uklanjaju se čestice

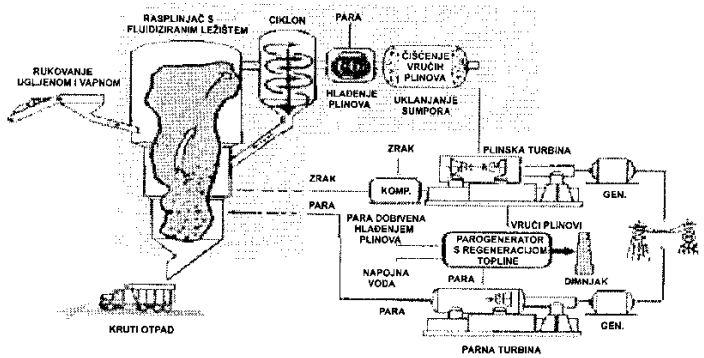


Slika 1. Izgaranje pod tlakom s kombiniranim plinsko-parnim toplinskim ciklusom

jer plinovi izgaranja moraju prije uvođenja u plinsku turbinu biti pročišćeni od čvrstih čestica. Plinovi ekspandiraju u plinskoj turbini, a zatim se usmjeravaju u dimnjak kroz parogenerator s regeneracijom topline i uređaj za konvencionalno uklanjanje čestica (elektrostatski taložnik ili vrećasti filtar).
Učinkovitosti PFBC postrojenja danas iznose preko 35%. Valja napomenuti da današnje termoelektrane na ugljenu prašinu s nadkritičnim parametrima dostižu iste, ako ne i više učinkovitosti. Parametri koje treba uzeti u obzir prilikom izbora tehnologije su, uz učinkovitost, potrebna ulaganja i utjecaj na okoliš. Predviđa se da će učinkovitost ovakvih postrojenja u budućnosti iznositi i do 50%.
Vodeći proizvođači opreme spremni su izdati tržišnu garanciju za ovakva postrojenja. Međutim, preporuča se detaljna procjena rizika od pogona postrojenja jer neke funkcije nisu još potpuno ispitane i mogu ga povećati. Područje kojem bi trebalo posvetiti posebnu pažnju je, prije svega, tehnika čišćenja vrućih plinova.

Tehnologija s rasplinjavanjem ugljena i kombiniranim plinsko-parnim toplinskim ciklusom

Kombinirani proces s integralnim rasplinjavanjem ugljena (Slika 2, [2]) daleko je čišći i puno efikasniji od tradicionalnih sustava s izgaranjem ugljena. Proces se bazira na naprednoj tehnologiji uporabe ugljena: umjesto klasičnog gorionika koristi se rasplinjač, a ključno poboljšanje predstavlja napredna plinska turbina.



Slika 2. Rasplinjavanje ugljena s kombiniranim plinsko-parnim toplinskim ciklusom

Kod ove se tehnologije ugljen u primarnom dijelu rasplinjava tako da nepotpuno izgara zbog nedovoljnog pristupa kisika. Rasplinjavanje se odvija u posebnim pećima - plinskim generatorima (rasplinjačima). U plinski generator dovodi se gorivo, kisik (zrak) i vodena para, a u kemijskim reakcijama izgaranja nastaju plin i kruti ostatak. Tako dobiveni plin izgara u komori plinske turbine (poput prirodnog plina), dok se toplina ispušnih plinova rabi u parnom ciklusu postrojenja.

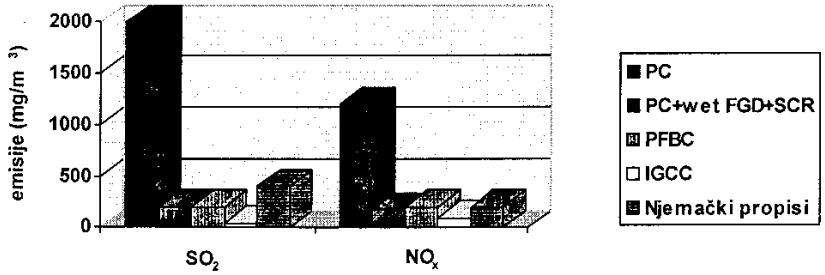
Pogonski se plin koji napušta rasplinjač mora dobro očistiti od sumpornih sastojaka i čestica. Čišćenje se provodi nakon hlađenja plina, što smanjuje ukupnu učinkovitost elektrane i povećava investicijske troškove, ili pod visokim tlakom i temperaturom (čišćenje vrućih plinova). Međutim, tehnike čišćenja vrućih plinova još su u ranom stadiju razvoja.

Nakon što je pročišćen, pogonski plin izgara i ekspandira u plinskoj turbini. Para se proizvodi i pregrijava u rasplinjaču i jedinici za regeneraciju topline iza plinske turbine te pokreće parnu turbinu.

Ova tehnologija omogućava uklanjanje 99% sumpora prije izgaranja, a emisija NO_x manja je za preko 90%. Istovremeno je i ispuštanje CO_2 umanjeno zbog više učinkovitosti. Današnja IGCC postrojenja imaju učinkovitost veću od 37%. Očekuje se da će daljnji razvoj omogućiti porast učinkovitosti i do 50%.

Usporedba utjecaja na zrak i investicijskih troškova navedenih tehnologija

Kako su tehnike za uklanjanje čestica iz dimnih plinova dobro razvijena i uobičajena mjera u većini zemalja, o njima ovdje neće biti riječi, nego će se razmatrati emisije sumpornog dioksida i dušičnih oksida, kao što prikazuje Slika 3. Emisije SO_2 izračunate su pod pretpostavkom da udio sumpora u ugljenu iznosi 1%. Slika 3 radi usporedbe prikazuje i njemačke propise, koji su trenutno najstroži u Europi.



Slika 3. Emisije SO_2 i NO_x u četiri razmatrana slučaja

Razumljivo je da konvencionalna elektrana na ugljenu prašinu (PC) bez ugrađenih mjera za odsumporavanje i odušičivanje ima najviše emisije: tipična emisija SO_2 iznosi oko 2.000 mg/m³, a NO_x oko 1.200 mg/m³ (3). Kako su ti iznosi daleko iznad vrijednosti koje propisuju standardi, mora se pronaći način za njihovo smanjenje. Najučinkovitija tehnika za smanjenje emisije sumpornog

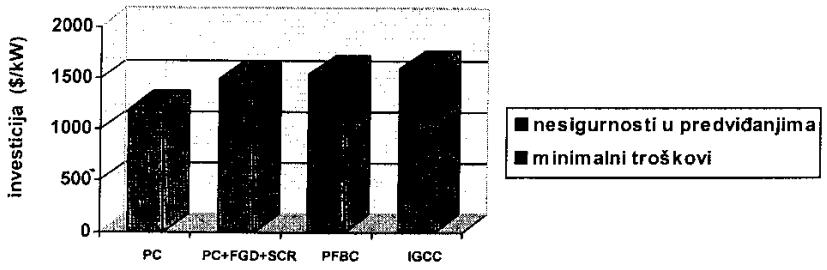
dioksida je mokro odsumporavanje (wet FGD), posupak u kojem se u struju dimnih plinova ubrizgava otopina vapna. Vapno reagira sa SO_2, prilikom čega nastaje gips. Na ovaj se način može ukloniti oko 90% sumpora. Selektivna katalitička redukcija (SCR) najučinkovitiji je postupak za odušičivanje: učinkovitost mu je oko 85%. Ubrizgavanjem amonijaka u dimne plinove NO_x se prevodi u elementarni dušik i vodu. Elektrana s ugrađenim navedenim tehnikama ispušta oko 200 mg/m^3 SO_2 i oko 180 mg/m^3 NO_x.

PFBC postrojenje nudi značajne mogućnosti smanjenja emisija NO_x i SO_2 na način opisan ranije. Uklanja se više od 90% SO_2 iz dimnih plinova, što emisiju čini nižom od 200 mg/m^3. Istovremeno, emisije NO_x kreću se između 200 i 400 mg/m^3 [3].

IGCC postrojenje predstavlja najbolje rješenje za obje razmatrane onečišćujuće tvari: uklanja više od 98% SO_2 (emisije su ispod 40 mg/m^3), i ispušta manje od 100 mg/m^3 NO_x [3].

Naravno da na izbor načina proizvodnje električne energije utječu i druge značajke tehnologija, a ne samo emisije. Iako IGCC tehnologija postiže bolje rezultate u pogledu smanjenja onečišćenja, PFBC se temelji na uvriježenoj tehnologiji izgaranja ugljena, pa je pogodan za ugradnju u već postojeća postrojenja. U svakom slučaju, jedan od presudnih faktora je ekonomika elektrane.

Da bi se dobila prava slika, mora se provesti temeljita usporedba ekonomskih odlika različitih elektrana, pri čemu se uzimaju u obzir i investicijski troškovi i troškovi pogona. Investicijski troškovi uključuju troškove opreme, materijala, rada, troškove gradnje, konstrukcije i prijevoza. U troškove pogona spadaju stalni troškovi pogona i održavanja, promjenjivi troškovi pogona i održavanja, troškovi goriva i troškovi potrošnih tvari (npr. vapna, amonijaka, i sl), a ovise i o tome da li se sporedni proizvodi (sumpor, gips) prodaju ili ne. Kako su PBFC i IGCC tehnologije u ranom stupnju razvoja, usporedba pogonskih troškova nije još moguća. Međutim, investicijski troškovi igraju važnu ulogu u ukupnim troškovima i, konačno, u cijeni električne energije. Zbog toga će se ovdje usporediti



Slika 4. Investicijski troškovi u četiri razmatrana slučaja

investicijski troškovi različitih mogućnosti za proizvodnju električne energije. Kao što prikazuje Slika 4, nesigurnosti u investicijama potrebnim za razmatrane nove tehnologije još uvijek su vrlo visoke, i dosižu čak 50% najnižeg iznosa.

Kao što se moglo i pretpostaviti, najjeftinija mogućnost je konvencionalna elektrana na ugljenu prašinu bez mogućnosti uklanjanja sumpornih i dušičnih oksida - investicijski troškovi iznose oko 1.200 $/kW. Uz ugrađeno mokro odsumporavanje i selektivnu katalitičku redukciju, a to je potrebno da bi se zadovoljili propisi, investicijski troškovi takve elektrane penju se na 1.500 $/kW, što je još uvijek jeftinije od novih tehnologija kada se uzmu u obzir najviši investicijski troškovi.

Investicijski troškovi za PFBC postrojenje kreću se između 1.000 i 1.500 $/kW, a za IGCC postrojenje od 1.100 do 1.600 $/kW ŠZĆ. Može se vidjeti da su u najnepovoljnijem slučaju troškovi za nove tehnologije viši od investicijskih troškova konvencionalne elektrane, čak i kada ona zadovoljava propise u pogledu okoliša. Međutim, očigledno je da nove tehnologije pružaju mogućnosti smanjenja investicijskih troškova, što će ih učiniti konkurentnim konvencionalnim elektranama na ugljenu prašinu. S porastom broja elektrana koje ulaze u pogon (bilo demonstracijski, bilo redoviti) troškovi se smanjuju. Očekuje se da će u budućnosti investicijski troškovi potrebni za izgradnju PFBC i IGCC postrojenja biti niži od investicijskih troškova elektrana na ugljenu prašinu.

Zaključak

S porastom broja stanovnika i jačanjem gospodarstava zemalja u razvoju, rast će i ukupne potrebe za energijom. Ugljen će zadržati svoj veliki udio na tržištu energenata, a s vremenom ga čak i povećati jer će se zalihe nafte i prirodnog plina značajno umanjiti. Sve se veća pažnja posvećuje učinkovitosti pretvorbe energije, kao i utjecaju tih procesa na okoliš. Tehnologija izgaranja ugljena u fluidiziranom sloju pod tlakom s kombiniranim plinsko-parnim toplinskim ciklusom (PFBC) i tehnologija s rasplinjavanjem ugljena i kombiniranim plinsko-parnim toplinskim ciklusom (IGCC) omogućavaju učinkovitu uporabu ugljena uz prihvatljiv utjecaj na okoliš.

Tehnološki problemi kojima još treba posvetiti pažnju su otprašivanje i odsumporavanje vrućih dimnih plinova. Oba se pitanja temeljito izučavaju i u tijeku je niz projekata koji bi trebali ustanoviti zadovoljavajuće rješenje problema pročišćavanja dimnih plinova uz minimalne troškove.

Današnje PFBC elektrane u stanju su ukloniti više od 90% sumpora iz dimnih plinova, a emisije dušičnih oksida su ispod 400 mg/m^3. Istovremeno su i emisije ugljičnog dioksida niže jer je učinkovitost proizvodnog procesa viša. Očekuje se da će buduće generacije PFBC postrojenja imati učinkovitosti i do 50%. Elektrane s IGCC postupkom postižu visoke učinkovitosti, koje se danas kreću oko 37%, visoki stupanj uklanjanja sumpora, više od 98%, a emisije dušičnih oksida su

manje od 100 mg/m³. Smatra se da će daljnjim razvojem učinkovitosti doseći iznose i veće od 50%. Obje su tehnologije konkurentne konvencionalnim elektranama na ugljenu prašinu. Iz svega rečenog slijedi da će elektrane na ugljen biti pouzdan a istovremeno ekološki prihvatljiv izvor električne energije i u idućem stoljeću.

Literatura

1. *Clean Coal Technology*, A Government-Industry Partnership Program, The U.S. Department of Energy - Office of Fossil Energy, 1994.
2. *Clean Coal Technology Demonstration Program*, Project Fact Sheets, The U.S. Department of Energy, September 1996
3. Stratos Tavoulareas, Jean-Pierre Charpentier: *Clean Coal Technologies for Developing Countries*, World Bank Technical Paper No. 286, 1995

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Buljan T. i Milošević S.[1]

Elektrostatski otprašivač - ESO (elektrofilter) kao glavni i nezamjenjivi uređaj za čišćenje plinova na velikim industrijskim postrojenjima - termoelektranama

Sažetak :
Razmatranje opravdanosti povećanja razmaka između elektroda na elektrostatskom otprašivaču (ESO-u)

*Iz analize formule za izračunavanje stupnja odvajanja prema Deutsch-u proizlazi da se s porastom razmaka prolaza (**d**), uz uvažavanje ostalih konstantnih veličina, vrijednost stupnja odvajanja teoretski smanjuje. U praksi se, međutim, ustanovljava porast. Objašnjenje leži u činjenici da brzina kretanja čestice ne ostaja konstantna, već raste sa povećanjem razmaka prolaza i uz maksimalno polje koje nastaje između elektroda. U tom se smislu u formuli Deutsch-a ne smije analizirati samo (**d**), već odnos (**w/d**). iz ovog slijedi zaključak da se čestice sa većom otpornosti mogu učinkovitije izdvajati između elektroda s povećanim razmakom.*

Summary:
Reflection upon justification of the enlargement of interelectrode spacing on the electrostatic precipitator (ESP)

*The analysis of Deutsch equation of the percipitation degree shows that the increase of the spacing (**d**), allowing for other constant values, leads to a theoretical decrease of the percipitation value. In the practice, however, the increase is observed. This phenomenon is explained by the fact that the drift speed dose not remain constant, but augments with the increase of intereleectrode spacing, assuming the maximal electric field formed between the electrodes. Thus, in Deutsch's formula there is not only (**d**), but the relation (**w/d**) that ought to be analysed. In conclusion, the particles with higer resistivity, respctively lower electric conductivity (areosols) can be precipitated more effectively between the electrodes with elarged spacing.*

1 Tomislav Buljan, Stjepan Milošević, EKOING d.o.o., Zagreb

Uvod

Jedan od većih izvora zagađenja zraka putem stalne emisije plinova su termoelektrane koje emitiraju u atmosferu određenu količinu čvrstih čestica prašine, te SO_x i NO_x spojeva. Jedan dio čvrstih čestica dospjeva u sve slojeve troposfere (10 km), a znatna količina dolazi i u stratosferu (40 km) gdje sudjeluju u pojavama refleksije, difrakcije , refrakcije, apsorpcije zraka i raznih zračenja, čime direktno utječu na toplinsku ravnotežu Zemlje. Ovakve lebdeće mikronske čestice predstavljaju embrije za kondenzaciju vodene pare i u sprezi s plinovima čine atmosferske aerosoli što uzrokuje promjene mikroklime, biosferske promjene i pojavu kiselih kiša. Zavisno od goriva predviđenog za loženje generatora pare i snage bloka posebno se proučava i odabere naponski nivo uređaja za otprašivanje dimnih plinova, koji će polučiti zahtjevane izlazne koncentracije čvrstih čestica prašine, a u skladu s važećim zakonskim propisima.

U praksi dokazane inovacije ponovo su dovele u prvi plan primjenu elektrostatskih otprašivača pri :

- projektiranju malih modulnih tipskih jedinica ESO-a
- projektiranju višeg naponskog nivoa ESO-a na blokovima snage iznad 200 MW
- korištenju procesorskog računala za upravljnjem i nadzor procesa elektostatskog otprašivanja

1. Projektiranje malih tipskih modulnih jedinica ESO-a

Poznato je da je u posljednjih 50 godina elektrofilter bio nezamljenjiv uređaj za pročišćavanje dimnih plinova na termoelektranama,toplanama, cementnoj industriji, metalurgiji, tvornicama celuloze, papira tj. tamo gdje su vrlo teški uvjeti rada, ali isto tako bila je nezamisliva njegova ugradnja na manjim toplanama, industijskim i gradskim kotlovnicama.

Najnovijim razvojem, relativno jeftinih visokonaponskih ispravljača izvedbe za ugradnju na krov ESO-a malih snaga (N=3-15kVA/78kV) s uravljanjem i nadzorom elektrostatskog otprašivanja primjenom procesorskog računala omogučilo ja projektantima da izrade konstrukciju malih modulnih jedinica ESO-a koji se mogu ugraditi na ložiša kotlova snage 1- 14MW , što je dosada bilo nezamislivo.

Nemamo podatke koliki je broj malih ložišta na drveni otpad ili ugljen u Hrvatskoj, ali držimo da je taj broj vrlo velik, čime je ukupna emisija čvrstih čestica iz ovih malih kotlovnica sigurno veća od one iz velikih postrojenja o kojima se stalno govori i piše kao glavnim zagađivačima zraka (npr. TE PLOMIN) . Takva dva modulna elektrofiltera ugradili smo u Tvornici VIDEM Krško, Slovenija (kotlovnica 12MW); Tvornici olovaka TOZ Zagreb (kotlovnica 2,6MW).

2. Projektiranje višeg naponskog nivoa ESO-a na blokovima snage iznad 200 MW

Razvoj ESO-a uglavnom je bio limitiran tehničko-tehnološkim stanjem visokonaponske opreme, tako da se visoki napon (vršni, tjemeni) kretao od 15 kV na početku komercijalne primjene tih uređaja do 80kV na koncu 80-ih godina. Prema snazi električnog polja i napona razvijale su se i elektrode, te se mjenjao razmak između njih od 150 mm do 300 mm.

Kako su već bili poznati parametri koji definiraju pravilno dimenzioniranje elektrofiltera kao što su:

- specifični otpor prašine
- sastav prašine, granulometrija i vodljivost čestica
- količina temperature dimnih plinova
- sadržaj vlage i SO_3 u plinovima i dr.,

neumorni istražitelji su nastavili proučavati poboljšanje stupnja djelovanja odvajanja ESO-a putem promjene naponskog nivoa emisionog sustava, odnosno putem promjene snage električnog polja između elektroda i došli su do zaključka koji ćemo ukratko prikazati.

Proračun stupnja odvajanja ESO-a obavlja se prema Deutsch-ovoj formuli:

$$\eta = 1 - e^{-(L \times w / v \times d)}$$

gdje su:

w (cm/s) - brzina migracije čestica u električnom polju
v (m/s) - brzina strujanja plina kroz ESO
L (m) - duljina aktivnog električnog polja
d (m) - razmak između elektroda

Iz matematičkog izraza može se zaključiti da povlačenje razmaka između elektroda (d) rezultira smanjenjem stupnja odvajanja (h), pa je ta činjenica gotovo dva desetljeća kolebala proizvođače ESO-a da se drže na "provjerenim" prolazima 250-300 mm. Novija laboratorijska ispitivanja pokazala su pozitivan uticaj povećanja razmaka (d) na stupanj odvajanja ESO-a. Da bi se shvatili ti laboratoriski nalazi, mora se analizirati stanje električnog polja ESO-a.

$E = U/d$ (kV/cm) - jačina električnog polja

U (kV) - narinuti napon između elektroda
d (cm) - razmak između elektroda

Ako napon između elektroda raste, možemo u istom omjeru povećati razmak (d) tako da jačina polja (E) ostane nepromjenjiva. Rezultati istraživanja su pokazali da postoji proporcijonalnost brzine selenja i međuelektrodskog razmaka u određenim granicama.

Promatrajmo slučaj čestica (istog kemijskog sastava, veličine zrna, koncentracije u električnom polju na granici korone) nataloženih na taložnoj elektrodi, koje izravno utječu na smanjenje polja i to upravo srazmjerno debljini sloja i veličini specifičnog otpora prašine. Zbog električnog naboja čestica koje se talože na elektrodama dolazi do slabljenja početnog električnog polja. Najbolji rezultati su dobiveni kod specifičnog otpora prašine od 10^4 do $5x10^{10}$ Ohm x cm (nisko i srednje otporna prašina), a kod disperzija s velikim specifičnim otporom iznad 10^{12} Ohm x cm, pad napona može dosegnuti visoke vrijednosti, što uvelike smanjuje stupanj odvajanja ESO. Prašine s ovakvim specifičnim otporom mogu biti izdvojene samo uz znatno povećanje veličine filtera ili postupcima hlađenje plina vodom ili indirektnim hlađenjem putem izmjenjivača topline, kao i kondicioniranjem parom s SO_3 i NH_3.

Zavisnost specifičnog otpora prašine od temperature i vlažnosti plina dana je u dijagramu slika 1.

Pad napona je izazvan naljepom na elektrodama:

$$\Delta U=\delta\times\rho\times j\times 10^{-3}\ (kV/cm)$$

δ (cm) - debljina nataloženog sloja na elektrodi
ρ (Ohmxcm) - specifični otpor izdvojenih čestica
j (A/cm^2) - gustoća struje

pa je jačina polja koja djeluje na izdvajanje čestica:

$$E_1=(U-\Delta U)/d-\delta\ (kV/cm)$$

odnosno smanjenje prvobitnog polja u postocima je:

$$(U-\Delta U)/U\times d/(d-\delta)\times 10^2(\%)$$

Ovo smanjenje polja uvjetuje smanjenje brzine migracije čestica w, a time i smanjenje stupnja otprašivanja. Povećanjem napona U i razmaka između elektoda (d) povećavamo djelotvornu jačinu polja E_1, a time i brzinu čestice w (cm/s) pa iz toga slijedi teorijsko obrazloženjeodnosa w/2d.

Ispitivanja su pokazala da je taj omjer za veće razmake (d) sve veći i iznosi:

$$(w/2d)_{250} < (w/2d)_{300} < (w/2d)_{350} < (w/2d)_{400} \ldots < (w/2d)_n$$

n(mm) - razmak između dvije susjedne taložne ploče.

Iz toga proizlazi da porast razmaka ne proturiječi formuli Deutsch-a ako se razmatra kao odnos w/2d. Sva ova razmatranja su obavljena na granici probojnog napona.

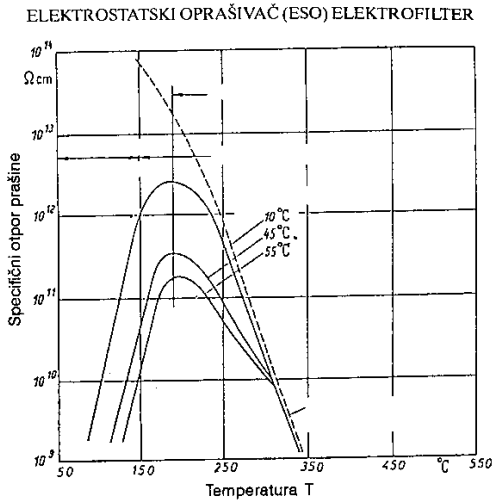
To povećanje razmaka u početku značajno poboljšava stupanj odvajanja, ali za veće vrijednosti pokazuje asimptotsku tendenciju.

Dosadašnja ispitivanja zaustavila su se na razmaku n=600 mm(SAD), ali se Europa uglavnom orijentirala na n=400 mm zbog ekonomske opravdanosti gradnje ESO-a. Utvrđeno je da za jedinice veće od 200 MW postoji puna

opravdanost gradnje filtera sa razmakom elektroda n=2d= 400 mm zbog uštede materijala od oko 20% (reducirani su troškovi unutarnje opreme).

Jedini limit za ta postojanja su skuplji V.N. ispravljači, što je za velike jedinice bespredmetno razmatrati.

Većini postojećih elektrofiltera projektiranih na naponskom nivou od 78 kV može se povećati stupanj djelovanja, tako što se mogu povisiti postojeća polja do granice statičke nosivosti kućišta i nosive konstrukcije, ugradnjom električnog polja za viši naponski nivo od 110 kV (novougrađeni broj elektroda je manji za 1/3).



Slika 1. Ovisnost otpornosti prašine od temperature

Proširenje elektrofilterskih otprašivača ugradnjom trećeg dodatnog polja na naponskom nivou od 110 kV i razmaku elektroda od n=400 mm izveli smo u Termoelektrani Šošanj (blok 4; 275MW) i Cementarni Trbovlje ESO iza rotacijske peći 1500t/d R. Slovenija.

3. Korištenje procesorskog računala za upravljanje i nadzor procesa elektrostatskog otprašivača

Napajanje elektrostatskog otprašivača (ESO)

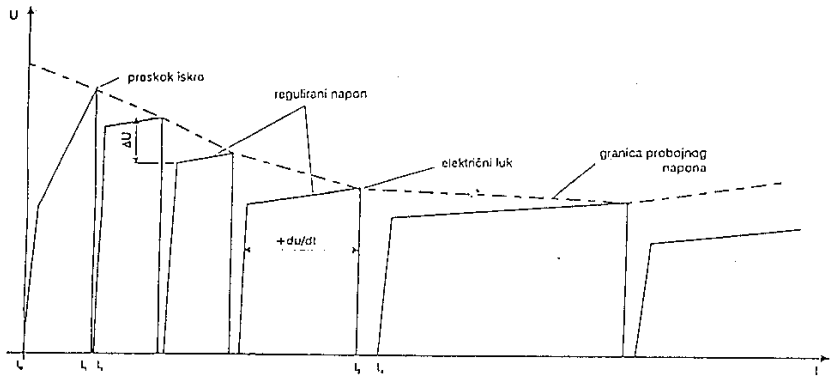
Za napajanje ESO-a koristie se visokonaponski regulirani ispravljači. Tjemena vrijednost izlaznog napona ovih ispravljača je 78 kV ili 110 kV. Kvalitativni tijek napona na ESO-u prikazan je na slici 2.

Osnovni zahtjev na regulacijski sklop visokonaponskog reguliranog ispravljača je da izlazni napon drži što bliže vrijednosti probojnog napona između elektroda ESO-a. Ovaj zahtjev slijedi iz činjenice da je efikasnost izdvajanja čestica iz zagađenog plina, koji prolazi kroz ESO, proporcionalna jakosti električnog polja u prostoru između elektroda. Jakost električnog polja u prostoru između elektroda ESO-a proporcionalna je naponu između njih, tj. izlaznom naponu iz visokonaponskog reguliranog ispravljača.

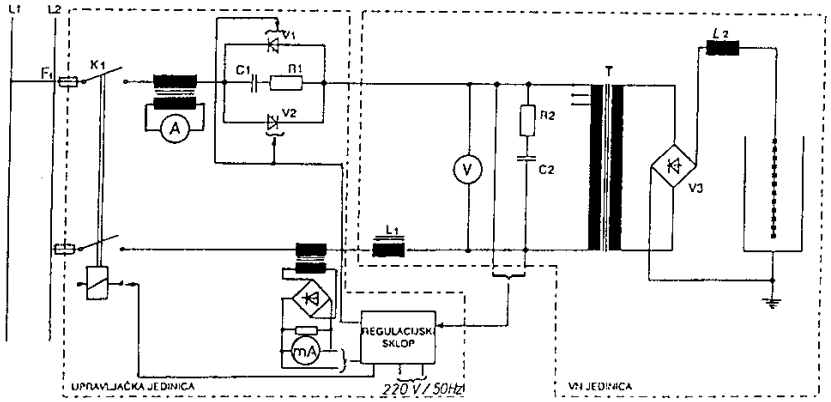
Principna električna shema visokonaponskog reguliranog ispravljča dana je na slici 3.

Sastavni dijelovi visokonaponskog reguliranog ispravljča su:

- visokonaponska jedinica
- upravljačka jedinica



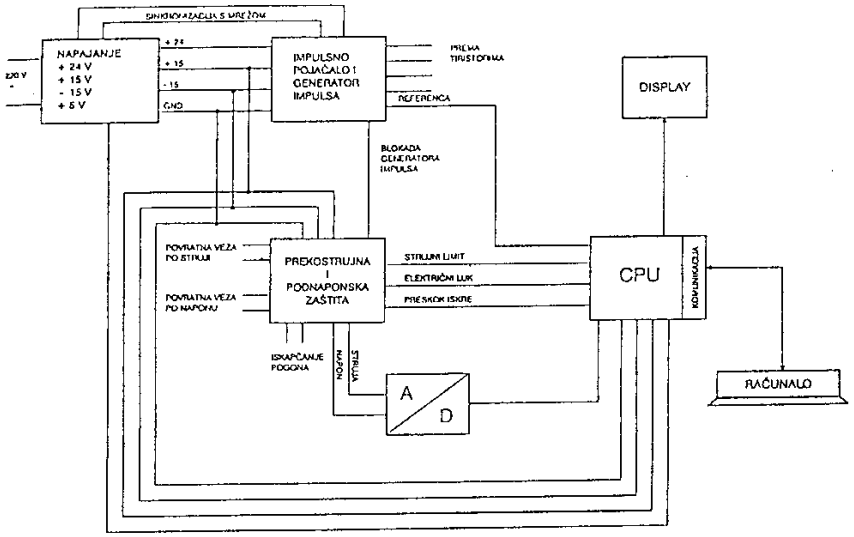
Slika 2. Kvalitativni tok napona na elektrostatskom otprašivaču



Slika 3. Principna shema visokonaponskog reguliranog ispravljača

Tiristorski sklop sastoji se od dva antiparalelno spojena tiristora s pripadajućim rashladnim tijelom i zaštitama (od pregrijavanja i prenapona). Promjena izlaznog napona VN reguliranog ispravljača vrši se promjenom kuta vođenja tiristora. Impulse za okidanje tiristora daje regulacijski sklop. Izlazni napon iz VN reguliranog ispravljača postupno se diže do preskoka iskre između elektroda otprašivača. Nakon preskoka iskre regulacijski sklop vrši blokadu impulsa za tiristore. Za vrijeme trajanja ove blokade imamo beznaponsku pauzu na ESO-u. Prostor u kojem je došlo do preskoka iskre deionizirat će se za vrijeme trajanja beznaponske pauze. Poslije isteka beznaponske pauze regulacijski sklop generira okidne impulse za tiristore tako da izlazni napon bude nekoliko postotaka manji od napona pri kojem je došlo do preskoka iskre. Postepenim dizanjem izlaznog napona doći će do ponovnog preskoka iskre između

elektroda otprašivača i proces se ponavlja. Ovakvom regulacijom izlaznog napona iz VN reguliranog isprevljača osiguravamo da napon na ESO-u bude blizak probojnom. Principna blok shema regulacijskog sklopa dana je na slici 4.



Slika 4. Blok shema elektroničkog sklopa za upravljanje naponom na elektrostaatskom otprašivaču

Regulacijski sklop sastoji se od:

- napajanja
- impulsnog pojačala
- prekostrujne i podnaponske zaštite
- CPU modula s displejom i A/D pretvaračem

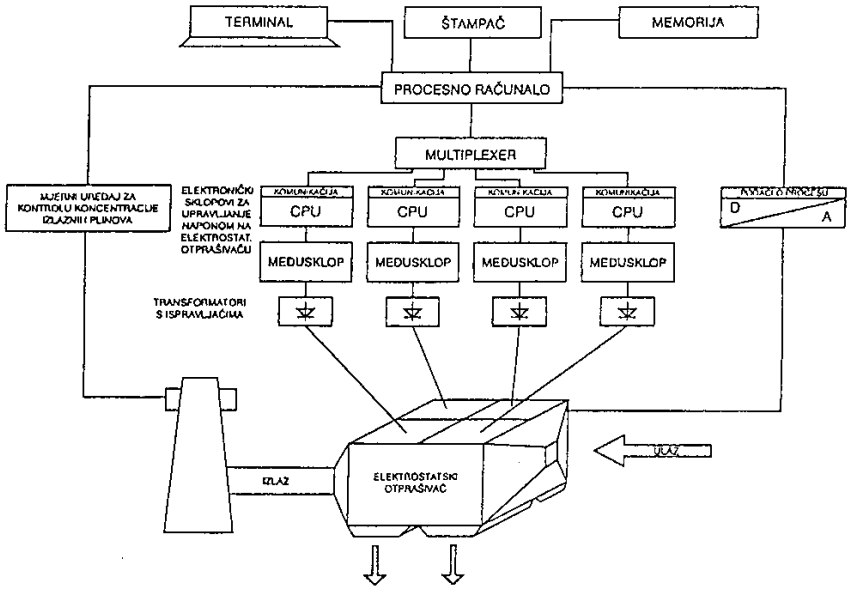
Osnovni podaci o CPU modulu su:

- mikrokontroler Intel 80C31
- RAM 8Kb (8 bita)
- EPROM 8Kb (8 bita)
- 9 digitalnih ulaza (8+1)
- analogni izlaz (referenca za generator impulsa)
- A/D pretvarač (struja i napon na ESO-u)
- serijska komunikacija RS485 i RS232
- displej s 32 znaka

Prema algoritmu upravljanja koji je upisan u EPROM memoriju ili se upisuje s nadređenog procesnog računala u RAM memoriju, CPU modul obrađuje

slijedeće podatke:
- strujni limit
- preskok iskre u ESO-u
- električni luk u ESO-u
- stanje VN reguliranog ispravljača (digitalni ulaz)

Preko serijske komunikacije CPU modul može se vezati s nadređenim računalom. Korištenjem nadređenog rčunala može se kontrolirati proces otprašivanja na jednom ili više elektrostatskih otprašivača.
Principna blok shema sustava sa nadređenm procesnim računalom dana je na slici 5.



Slika 5. Blok shema sistema upravljanja i nadzora procesa elektrostatskog otprašivanja

U ovom referatu opisan je visokonaponski regulirani ispravljač realiziran je u Tvornici olovaka Zagreb, Tvornici cementa Pula, Našice, Trbovlje, TE Kakanj i drugim objektima, a regulacijski sklop ugrađen je na 15-ak mjesta.

Literatura:

1. W. Batel: ENSTAUBUNGS TECHNIK, Springer-Verlag, Berlin, 1972.
2. W. Strauss: INDUSTRIAL GAS CLEANING, Second Edition, Pergamon press, 1975.

3. G. Ben-Yaccov: COST SAVINGS WITH AN ADVANCED CONTROL SYSTEM FOR ELECTROSTATIC PRECIPITATORS, IECI Proceedings Applications of Mini Microcomputers, San Francisco CA, USA, 9-12 Nov. 1981
4. H.W. Schummer, F. Neulinger: USE OF PROCESS COMPUTER FOR ELECTROSTATIC PRECIPITATORS, Electric Energy Coferences 1981 Melbourne, Australia, 4-6 Oct. 1981, p. 78-72
5. T.S.NG., M.J. Duffy, Z. Erceg, K.J. McLean: A MICROCOMPUTER BASED SYSTEM FOR MONITORING AND CONTROL OF ELECTROSTATIC PRECIPITATORS - COMPUTER ASPECT, Conference on Computers and Engineering, 163-169, rujan 1983.
6. H.J. White: RESISTIVITY PROBLEMS IN ELECTROSTATIC PRECIPITATION, Journal of the Air Pollution Control Association, 1985
7. S. Nibelenau: REINHALTUNG DER LUFT - STAUB 11/86, VDI - Verlag, 1986.
8. Z. Nadarević, S. Milošević, T. Panza: ELEKTRONIČKI SKLOP ZA UPRAVLJANJE NAPONOM NA ELEKTROSTATSKOM OTPRAŠIVAČU, MIPRO 90, Savjetovanje o mikroračunalima u sistemima procesnog upravljanja, 5-90 do 5-95, svibanj 1990.
9. T. Buljan: ZBORNIK REFERATA S.O.Č.Z., Knjiga 1, Sarajevo 1990.
10. T. Buljan: XVI. MEĐUNARODNI ZNANSTVENI SKUP, Split 1995.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Dobeic M.[1]

Mjerenje i označivanje neugodnih mirisa iz stočarske proizvodnje

Sažetak: *Mjerenje neugodnih mirisa iz stočarske proizvodnje praćeno je problemima izuzetno niskih koncentracija hlapivih substancija u zraku. Olfaktometrija i kemijska analiza su osnovni načini mjerenja i definiranja neugodnih mirisa, praćena mnogim problemima kvantitativnog prikazivanja koncentracije i intenziteta neugodnih mirisa. U olfaktometriji poseban su problem izbor i broj statistički reprezentativne populacije panelista, osoba, koji procenjivaju kvalitetu mirisa. Kemijskim mjerenjem bilo s GC-MS, ili elektronskim senzorima, nemoguće je zamijeniti subjektivnost osjećaja čula ljudskog nosa u sivoj moždanoj kori, odgovornog za procjenu kvalitete mirisa u cjelini. Neugodan miris iz stočarske proizvodnje sastavlja ukupno više nego 170 različitih hlapivih substancija koje nastupaju u različitim omjerima, što karakterizira kvalitet, ali ne i intenzitet neugodnog mirisa iz stočarske proizvodnje.*

Ključne rječi: *neugodan miris, olfaktometrija, plinska kromatografija, elektronski nos*

Measuring and caracterising of odours from livestok production

Summary: *The fact that volatile substances in the air responsible for unpleasant odours appear in very low concentrations causes the main problem at measuring odour emmisions from livestock productions. Basic methods for detecting and measuring odours are chemical analysis and olfactometry. Those methods are accompanied with difficulties in presenting quantity (concentration) and intensity of unpleasant odours. In olfactometry there is also problem to choose the right number and statistically representative population of panelists, persons which estimate the quality of odours. The results obtained by chemical measurments, whether by GC-MS or electronic sensors, can not replace the subjectivity of human nose and centers in brain cortex responsible for evaluation of sense of smell. Unpleasant odours from livestock production are composed of more than 170 volatile substances in different amounts what presents the quality but not the intensity of upleasant odours from livestock production.*

Key words: *unpleasant odours, olfactometry, gas chromatography, electronic nose*

1 Martin Dobeic, Inštitut za higieno okolja in živali z etologijo, Veterinarska fakulteta, Ljubljana

1.0 Uvod

Kako se zbog opterećenja okoline s neugodnim mirisima u zraku iz stočarske proizvodnje razvila olfaktometrija - veoma sofisticirana metodika mjerenja neugodnih mirisa - tako se u tom smjeru danas razvija i fizikalno-kemijska analitika. Istovremeno u toku su istraživanja kemijskog utvrdjivanja mirisa. Osnovni principi olfaktometrije baziraju se na nadražaju čula mirisa različito jakim stimulansima neugodnih mirisa, učestalih u uzorcima zraka iz stočarske proizvodnje, međutim, fizikalno-kemijskim metodama, moguće je elektronskim nosom, ili plinskom kromatografijom-masenom spektrofotometrijom (GC-MS) samostalno, ili u odnosu na rezultate olfaktometrije, veoma precizno odrediti koncentracije pojedinih hlapivih substancija neugodnih mirisa (1).
Dosadašnje poznavanje mjerenja obuhvatilo je manje više jednu metodu, zvanu olfaktometrija, koja se temelji na mjerenju olfaktometrom (2, 3), kojeg svrha je kategorizacija vrijednosti intenziteta, ofenzivnosti i koncentracija neugodnih mirisa, pomoću panelista - osoba koje testiraju neugodan miris. Metoda je u postupku europske standardizacije (CEN), praćena mnogim poteškoćama, osobito zbog utvrđivanja standardnog načina i reproducibilnosti mjerenja uzoraka, kao i standardnih postupka uzorkovanja.
Na primjer kao jedan od standardnih postupaka, što se izvrše prije svakog olfaktometrijskog mjerenja sa svrhom konstatacije pravilnog izbora panelista, upotrebljava se kao testni plin 60 ppm (198.2 mg m^3) butan-1-ol.
Usporedo olfaktometriji, fizikalno-kemijska identifikacija mirisa lako hlapivih supstancija druga je mogućnost mjerenja, osobito u utvrđivanju sastava, a istovremeno eksperimentiranju s mjerama na smanjivanju intenziteta neugodnih mirisa. Razvoj lasera omogućio je mjerenja u izuzetno niskim područjima koncentracija kao što su dijelovi na sto milijuna, tako se razvija i upotreba biosenzora koji djeluju na temelju imunskog odziva (4). Elektronski nos postao je već komercijalni primjerak mjerača neugodnih mirisa iz stočarske proizvodnje. Prenosnom aparaturom moguće je šablonski odrediti mirise različitog izvora tehnikom koja još ne omogućava kvalitativna odredjivanja. Metoda do danas još nije ispopunjena, no prije svakog mjerenja potrebno je elektronski nos baždariti standardnim uzorkom. Grupa senzora elektronskog nosa, koja obuhvaća mjerenje više različitih substancija, istovremeno podliježe sporednim pojavama stvaranja fantomskih mirisa, kao što su, na primjer, pirolizom stvoreni aldehidi uzrokovani putem termalne desorpcije (4, 5).
Istraživanjem sastava zraka s neugodnim mirisima iz proizvodnje različitih vrsta domaćih životinja i različitih tehnologija uzgoja, ustanovilo se da su osnovni sastavni dijelovi mirisa više manje jednaki, ali se razlikuju u koncentracijama i omjerima. Ova činjenica navela je kemičare na GC-MS analitiku i razvoj elektronskog nosa. GC-MC metoda u analizi neugodnih mirisa obuhvaća istraživanje kemijskog sastava i promjena kod miješanja mirisa različitih izvora, analizu promjena omjera između različitih hlapivih mirisnih substancija svrhom smanjenja intenziteta i ofenzivnosti mirisa, itd., što običnom olfaktometrijom nije moguće ustanoviti.

Analitika neugodnih mirisa, u svakom slučaju, predmet je mnogih istraživanja. Posebna pažnja polaže se na laboratorijsko i terensko mjerenje i uzorkovanja, a pored toga u izradi su matematički modeli određivanja puferskih distancija između emitenata mirisa i naselja. U vezi s tim mnoga se istraživanja razvijaju i u smjeru određivanja načina prijenosa neugodnih mirisa po zraku.
Na primjer, ustanovljeno je da je ozon dobar eliminator neugodnih mirisa iz proizvodnje svinja (40 m^3 zraka bilo je ispostavljeno 300 mg/min ozona - poslije 2 sata samo je još ostalo u zraku 10% ukupne koncentracije neugodnog mirisa), što se slično ustanovilo i za sunčeve zrake. Isto tako se, na primjer, ustanovilo da svinjski miris u zraku sadrži do 20 g sulfida za vrijeme od 3 sata iz 200 litara svinjskog gnoja, što je izuzetno mnogo sa stajališta ekološkog mišljenja, što navodi na smanjivanje pojedinačnih hlapivih substancija u mirisima putem različitih načina.
Problematika mjerenja i determiniranja neugodnih mirisa, dakle, istaknuta je u sljedećih par alinea:

- do danas se je za mjerenje neugodnih mirisa upotrebljavala metoda olfaktometrije koja se temelji na tehnici razrjeđivanja uzorka zraka s neugodnim mirisom
- olfaktometrija se mora kao metoda još doraditi, najviše u smislu standardizacije postupka i aparatura, te uzorkovanja
- veoma se intenzivno radi na različitim novim postupcima i instrumentima za terensku analitiku, kao što je npr. elektronski nos, ali još je veoma teško kvantitativno ocijeniti rezultate mjerenja
- značajno je determiniranje i identifikacija pojedinačnih mirisnih komponenata, osobito u vezi s poznavanjem sastava neugodnih mirisa i razvoja novih mjernih aparatura
- usavršavanje i snižavanje cijene olfaktometrijskih aparatura (olfaktometar 150.000 DEM, elektronski nos 50.000 DEM) vrlo je značajno.

2.0 Uzorkovanje

Olfaktometrija kao metoda izvodi se u olfaktometrijskom laboratoriju mjerenjem uzoraka zraka s neugodnim mirisima olfaktometrom. Uzorci zraka na terenu sabiru se u specijalne vreće prema standardima (EN) iz potpuno kemijski neutralnog materijala nalofana (PET), putem konektora iz nerđajućeg materijala, posredno preko pumpi koje stvaraju negativni tlak (princip pluća). Uzimanje uzoraka vrši se na mjestima emitiranja neugodnih mirisa, a to su ventilatori, dimnjaci, zračni filtri, itd., stočarskih farmi, kompostirnica, kafilerija, itd. Od izuzetne je važnosti istovremeno mjerenje strujanja zraka na mjestu uzimanja uzoraka, namijenjeno izračunu emisija neugodnih mirisa. Mnogo kompleksnije je uzimanje uzoraka iz površina poljoprivrednih areala. U tom smislu osnovane su tri metode. Prva se temelji na sistemima malih tunela ležećih na površini zemlje, preko kojih kontrolirano struji zrak, a iz kojih se uzorkuje zrak. Ova metoda rabljena je za komparativne studije na malim površinama (1 m^2),

uglavnom za eksperimentalno ustanovljenje efekta redukcije neugodnih mirisa potom dodanih aditiva u tekući gnoj različitih vrsta domaćih životinja. Mikrometeorološka metoda uzimanja uzoraka zraka, druga je metoda namijenjena za veće površine (cca 0,2 ha) gdje se gnoji s tekućim i čvrstim gnojivom s različitim tipovima poljoprivredne mašinerije. Metoda uključuje mjerenje strujanja zraka i sabiranje uzoraka zraka na predeterminiranima mjestima i različitim visinama iznad tla. Primjer je terensko vozilo s velikim okvirom namijenjenim sabiranju zraka koje vozi iza radeće škropilice za gnojenje tekućim gnojem (6).

3.0 Olfaktometrija

U smislu objektivizacije utvrđivanja neugodnih mirisa od godine 1980. izrađeni su brojni standardi u Evropi (SRN, Francuska, Nizozemska) i u SAD, (AFNOR, US ASTM, VDI) s opisanim metodologijama i tehničkim uputstvima za izvođenje olfaktometrije. Godine 1991. u okviru CEN (Comitee Eupropeen de Normalisation) sastavljena je radna grupa CEN/TC 264WG2 ODOURS koje se zadatak temelji na standardiziranju metodologije olfaktometrije kao EN (European Normative). Ova je grupa oblikovala preliminarnu normu u okviru ISO 5725 koja predviđa opremu, uvjete i metodologiju za izvođenje olfaktometrije. U laboratoriju za olfaktometriju, olfaktometar je upotrijebljen za razrjeđivanje uzoraka zraka s neugodnim mirisima s potpuno čistim zrakom (odour free) u izuzetno točno poznatim omjerima. Na dva mjesta - kanal olfaktometra - panelistu - testnoj osobi prezentira se čisti zrak i razrijeđeni uzorak u bar deset različitih omjera. Princip metode je u prisilnoj odluci panelista (forced choice) koji između dva kanala determinira neugodan miris razrijeđen u različitim omjerima. Na taj način 50% panelista ustanovi neugodan miris, a 50% ne, što se označava kao prag osjetljivosti (treshold value) neugodnog mirisa. Što je viši ovaj prag, veća je koncentracija neugodnog mirisa u zraku. Prag osjetljivosti (treshold value) obično se označuje kao mirisna jedinica Odour units Ou/m^3 na volumsku jedinicu, ali se mogu računati i na vrijeme, npr. Ou/sekundu kada se izračunava strujanje zraka i znači emisiju neugodnog mirisa, ili na primjer Ou/m^3 tekućeg gnojiva. Vrijednost mirisnih jedinica Odour units/m^3 izmjerenih na olfaktometru znače koncentraciju neugodnog mirisa u uzorku.

Koncentracija neugodnog mirisa u zraku (Ou/m^3) nedovoljna je za potpuno označavanje neugodnog mirisa, zbog čega se upotrebljavaju i druge metode za njegovo potpunije karakteriziranje. Ofanzivnost je, na primjer, jedna između dodatnih metoda ocjenjivanja koja označuje prihvatljivost neugodnih mirisa. Posebno je još značajno što dva uzorka mogu imati jednaku koncentraciju, ali je njihova prihvatljivost za ljudski nos potpuno različita (npr. tekući gnoj, ruže).

Intenzivnost neugodnih mirisa, druga je značajna metoda ocjenjivanja koja označuje panelistovo reagiranje na miris u rangu vrijednosti od 0-6, gdje znači 0= bez mirisa, 6= ekstremno jak miris. Iz omjera između intenziteta i koncentracije neugodnih mirisa moguće je konačno ocijeniti prihvatljivost neugodnih mirisa nekog emitenta. Na primjer, ocjenom je moguće izračunati

koliko je, na primjer, potrebno razrijediti, ili na druge načine smanjiti, neugodan miris u emitiranom zraku, da bi se postigla intenzivnost u rangu vrijednosti 2, koja znači slab miris koji se smatra kao još prihvatljiv za okolinu (7,8,9).

4. 0 elektronski nos

Alternativa olfaktometriji, elektronski nos, sastavljen je iz grupe polipirolnih (prevodnih organskih polimera) kemijskih substancija koji s hlapljivim substancijama neugodnih mirisa odreagiraju uz promjenu u njihovoj elektroprovodljivosti. Elektronski nos, sastavljen iz 20-32 poluvodičkih senzora, u stanju je prepoznati kompleksnu koncentraciju hlapljivih substancija neugodnog mirisa, i još je u razvoju. Odgovor na ovom aparatu dobije se kad se posebno izmjeri provodljivost svakog senzora, vezanog u niz. Problem mjerenja elektronskim nosom je stalno predhodno baždarenje s poznatim uzorcima, što tek omogućava identifikaciju nekih specifičnih mirisa, kao što su, na primjer, svinjski, goveđi izmet, itd. U usporedbi s olfaktometrijom i GC-MS metodama, mjerenje elektronskim nosom izgleda brže i praktičnije, ali je njegova osjetljivost približno 10^3 manja nego osjetljivost čovječeg nosa ili GC-MS analize (10).

5.0 Plinska kromatografija, masna spektrofotometrija

Radi anaerobne razgradnje u gnojivu razvija se više od 170 hlapljivih substancija koje su sastavni dio neugodnog mirisa. To su uglavnom produkti sumpora, kao produkta aminokiselina cisteina i metionina, lagano hlapljivih masnih kiselina, kao što su etanska, propanska, butanska, 2-metil propanska, 3-metil butanska i pentanska kiselina, fenola i indola, kao produkta mikrobiološke razgradnje tirozina, hlapivi amini i amonijak (11).

Plinska kromatografija, masena spektrofotometrija, namijenjene su analizi lako hlapljivih komponenata. S plinskom kromatografijom separirane su komponente, hlapljive u području 50 - 400°C. To su obično manje molekule koje se iz uzoraka odparavaju u kolonu, na kraju koje se s detektorom detektiraju pojedinačne frakcije. Detekcija se izvodi pomoću detekcije masene spektrofotometrije. Tako je moguće poslije kromatografskog razlučivanja komponente mirisa identificirati i kvantificirati. Koncentracija amonijaka razlučuje se ion selektivnom metodom.

6.0 Regulacija neugodnih mirisa iz stočarstva

Mjerenje neugodnih mirisa temelji su postupka i regulativa za smanjenje opterećivanja okoline s neugodnim mirisima. Ciljevi svakog mjerenja su u ustanovljavanju i procjeni emitenata neugodnih mirisa. Kako je olfaktometrija moguća samo u postojećim emitentima, potrebno je ustanoviti kako, sa stajališta opterećenja okoline neugodnim mirisima, planirati gradnju novih stočarskih objekata, a pri tom uzeti u obzir njihov potencijalni utjecaj na urbanu okolinu. Olfaktometrijska mjerenja, ankete i iskustva sve se više upotrebljavaju pri

određivanju između stočarskih objekata i urbane okoline. Ove tako zvane puferske zone omogućavaju sniženje emisija neugodnih mirisa na podnošljivu razinu. Europska regulativa sve više uključuje ovu metodologiju, kod gradnje novih, kao i kod sankcioniranja starih objekata. Posebno njemački, nizozemski, zadnjih godina i austrijski pravilnici (12) o zraku uključuju ovu metodu. Princip metode je u izračunavanju minimalnih puferskih distancija između emitenata i urbane okoline, pomoću izračunanih faktora, koji označavaju prosječna dnevna opterećenja s emisijama neugodnih mirisa u različitim primjerima proizvodnje životinja i gnojenju poljoprivrednih površina. Uglavnom, faktori su izračunani na temelju vrste životinja, njihove težine i broja, vrste objekata, tehnologije hranjenja i izgnojavanja, načina ventilacije i položaja objekata (Tab. 1, 2, 3, 4, 5). Distancije su obračunavane u metrima koji ovise npr. od broja glava velikih životinja (GVŽ) (VDI Richtlinien), ili, na primjer, vrsti specifične emisijske jedinice (1 pig unit, Nizozemska) (Graf 1, 2).

Tablica 1. Faktor neugodnih mirisa sa obzirom na vrstu i kategoriju životinja (Vorläufige Richtlinie zur Beurteilung von Immissionen aus der Nutztierhaltung in Stallungen, 1995)

vrsta životinje	kategorija	faktor neugodnih mirisa
svinje	mlade svinje do 30 kg	0,10
	tovne svinje do 60 kg	0,16
	plemenske životinje	0,33
perad	nesilice, brojleri	0,010
	patke i guske	0,020
	pure	0,030
govedo	telad i tovna telad	0,10
	tovno govedo	0,18
	mliječne krave	0,25
ovce	ovce majke	0,08
	ostale kategorije	0,05
koze	koze majke	0,16
	ostale kategorije	0,10
konji	mladi konji i ždrebad	0,12
	odrasli konji	0,17

Tablica 2. Faktor neugodnih mirisa s obzirom na ventilaciju (Vorläufige Richtlinie zur Beurteilung von Immissionen aus der Nutztierhaltung in Stallungen, 1995)

ventilacija	faktor L		
prirodna ventilacija	0,50		
mehanička ventilacija	visina iznad tla h (m)		
brzina strujanja zraka od 0 do 7 m/s	h<5	h ≤ 5 < 10	h ≥10
ventilacijski otvor ispod sljemena	0,40	0,35	0,30
ventilacijski otvor do 1.5 m iznad sljemena	0,32	0,27	0,22
ventilacijski otvor 1.5 m i više iznad sljemena	0,25	0,20	0,15
ventilacijski otvor ispod sljemena s horzontalnim ispuhivanjem s brzinom strujanja zraka > 1m/s	0,45	0,45	0,45

Tablica 3. Faktor neugodnih mirisa s obzirom na tehnologiju izgnojavanja (Vorläufige Richtlinie zur Beurteilung von Immissionen aus der Nutztierhaltung in Stallungen, 1995)

uklanjanje gnoja		faktor neugodnih mirisa		
perad	podna ishrana	0,29		
	baterije			
		0,19		
		0,25		
		0,30		
	razno	0,25		
druge životinje		ventilacijski sistem		
		obična ventilacija	nadtlak	podtlak
uklanjanje čvrstog gnoja				
	mehaničko	0,125	0,145	0,175
	mobilno	0,20	0,22	-
uklanjanje tekućeg gnoja		0,16	0,18	0,23

Tablica 4. Faktor neugodnih mirisa s obzirom na vrstu hranjenja (Vorläufige Richtlinie zur Beurteilung von Immissionen aus der Nutztierhaltung in Stallungen, 1995)

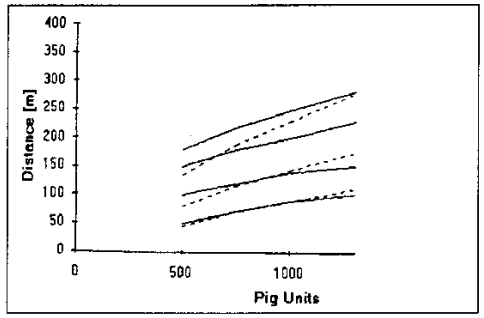
krma	faktor neugodnih mirisa
kaša	0,05
tekuća hrana	0,10
suha hrana	0,075

Tablica 5. Ocjena bodovanja neugodnih mirisa u odnosu na položaj objekata u prirodi (Vorläufige Richtlinie zur Beurteilung von Immissionen aus der Nutztierhaltung in Stallungen, 1995)

Položaj objekata		Bodovi	
	dio vjetrovitosti	≥ 30%	< 30%
A objekt na ravnici	A1 objekti na propuhu	0	10
	A2 u blizini objekta nalaze se drugi objekti i niska vegetacija	10	20
B objekt na strmini >5°	strujanje vjetra okomito prema dolini	40	60
	strujanje vjetra okomito iz doline	0	20
	strujanje vjetra usporedno s dolinom u dolinu	20	30
	strujanje vjetra usporedno s dolinom iz doline	0	10
C objekti u dolini	**C1 široka dolina (dno šire od 500 m)**		
	strujanje vjetra okomito prema dolini	30	20
	strujanje vjetra okomito iz doline	0	10
	strujanje vjetra usporedno s dolinom u dolinu	40	60
	strujanje vjetra usporedno s dolinom iz doline	0	20
	C2 uska dolina (dno uže od 500 m)		
	strujanje vjetra okomito prema dolini	20	30
	strujanje vjetra okomito iz doline	0	10
	strujanje vjetra usporedno s dolinom u dolinu	50	70
	strujanje vjetra usporedno s dolinom iz doline	0	20

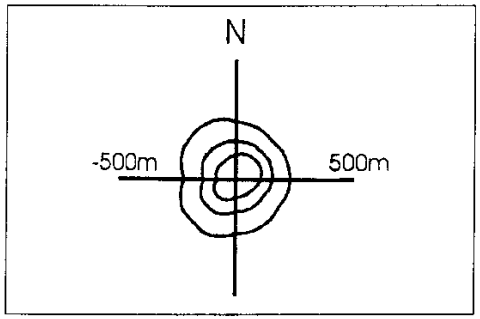
Tablica 6. Faktor neugodnih mirisa s obzirom na bodove iz tablice 5 (Vorläufige Richtlinie zur Beurteilung von Immissionen aus der Nutztierhaltung in Stallungen, 1995)

bodovi	faktor položaja
0-10	0,6
11-30	0,7
31-50	0,8
51-70	0,9
>70	1,0



Graf 1. Puferska distancija (m) s obzirom na svinjogojsku proizvodnju (1 pig unit=3.5 Ou/s)

Još je jedan pristup, koji se više upotrebljava za emitente iz industrije, ali bi mogao biti primjer i za stočarsku proizvodnju. To su ISO-koncentracijske linije koje označavaju puferske distancije objekata koji emitiraju, od urbanog naselja. U Nizozemskoj one označavaju granicu tako zvane puferske linije gdje neugodan miris ne prelazi 1 Ou/m^3 u vremenu jednog sata u 99,5% vremena kroz godinu dana, što su kriteriji za novo nastajajuće industrijske objekte, ali za stare zahtjev je isti za 98% sati tokom godine. Kalkulacije disperzije izračunane su na osnovi Gaussovog modela (Slika 1).



Slika 1. Iso-koncentracijske linije (1 Ou/s)

7.0 Zaključak

Na kraju moguće je zaključiti da u mjerenju i ocjenjivanju neugodnih mirisa prevladavaju dvije mjerne tehnike, to je olfaktometrijska i fizikalno-kemijska, ali su obje dobar pokazivač za izračunavanje faktora opterećivanja okoline s neugodnim mirisima. Veoma je značajno, da je smisao njihovog mjerenja u sankcioniranju starih emitenata u smislu smanjivanja emisija, a kod planiranja novih objekata u određivanju puferskih udaljenosti stočarskih od urbanih objekata. Standardizacija postupaka u mjerenju, te pravilan pristup ka upotrebi rezultata izmjerenih emisija je osnovni cilj svih institucija koji se bave tim problemom. Očuvanje okoline i zaštita čovjeka osnovni je cilj stvaranja zajedničke europske regulative u smjeru smanjivanja opterećivanja s emisijama neugodnih mirisa.

Literatura

1. Marinka Drobnič-Košorok, Dobeic M. (1995) Merjenje neugodnih vonjav iz živinorejske proizvodnje. Zb Vet Fak Univ Ljubljana 1995. 32:173-84
2. Harreveld van A.P. (1993) Odour policy options and European trends. Presentation at CEN TC264, working group 2 Odours, 1-9.
3. Sensory odour measurements using an olfaktometer. Draft Dutch Preliminary Norm 2820, including commnets of May 1991, corrections of 13 Aug. 1991, commnets of NKO, changes May 1992.
4. Pearce T.C., Gardner J.W., Friel Sh.(1993) Electronic nose for monitoring the flavour of beers. Analyst 118, 371-377.
5. M., Hobbs Ph., Sneath R.W. (1996) Assesment of Conducting Polymer Odour Sensors for Agricultural Malodour Measurments. Conducting Polymer Odour Sensors in Agriculture. Oxford University Press
6. Agricultural Wastes Research. AFRC Institute of Grassland and Environmental Research. North Wyke, Okehampton, Devon
7. Misselbrook T.H., Clarkson C.R., Pain B.F. (1993) Relationship Between Concentration and Intensitiy of Odours for Pig Slurry and Broiler Houses. J.agric. Engng Res. 1993. 55:163-169
8. Persaud K.C., Khaffaf S Hobbs Ph. (1997) Review of Odour Quantification. Ammonia and Odour Control from Animal Production Facilities. International Symposium. Vinkeloord, The Netherlands. 6-10 October 1997
9. Pain B.F., Misselbrook T.H. (1997) Quantification and Control of Odours Following Applications of Manures to Land. Ammonia and Odour Control from Animal Production Facilities. International Symposium. Vinkeloord, The Netherlands. 6-10 October 1997
10. Persaud K.C., Payne P.A., Khaffaf S.M., Downdeswell R.M., Hobbs Ph., Misselbrook T.H., Sneath R.W. (1996) Applicating of conducting polymer odour sensing arrays to malodor monitoring. IEE Coloqium Digest

11. Hobbs Ph., Pain B.F., Misselbrook T.H. (1997) Odorous Compounds and Their Emission Rates from Livestock Waste. Ammonia and Odour Control from Animal Production Facilities. International Symposium. Vinkeloord, The Netherlands. 6-10 October 1997

12. Vorläufige Richtlinie zur Beurteilung von Immissionen aus der Nutztierhaltung in Stallungen. Interdisziplin(re Arbeitsgruppe "Immissionen aus der Nutztierhaltung". Oktober 1995

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Keliš Ž.[1], Ivanic B.[1], Dabo T.[1], Pejčić M.[2] i Matković N.[3]

Program ispitivanja kloriranih ugljikovodika na postrojenju VCM/EDC DINA Omišalj

Sažetak: *Obzirom na činjenicu da je u procesu proizvodnje vinilklorid monomera (VCM) i etilendiklorida (EDC) na postrojenju VCM / EDC moguća emisija kloriranih ugljikovodika u atmosferu uslijed tretiranja otpadnih voda, ispuštanja sigurnosnih ispusta ili propuštanja procesne opreme uvedena je kontrola ambijentalnih koncentracija kloriranih ugljikovodika te izloženosti pojedinog djelatnika .*

Sustav kontrole obuhvaća :

1. AIR monitoring
- *praćenje ambijentalnih koncentracija pojedinih tvari u postrojenju mjerenjem na 20 različitih mjesta u kontinuitetu od 28.02.1986.*
- *mjere se koncentracije VCM , EDC , metilenklorida i etilena*

2. Osobni monitoring
- *praćenje dnevne izloženosti djelatnika parama VCM-a i EDC-a nošenjem i analizom osobnih dozimetara također u kontinuitetu od 30.04.1985.*

Ovakav program omogućava : izračunavanje profila koncentracija za pojedinu procesnu zonu i cijelo postrojenje, prikazivanje historijata izloženosti svakog pojedinog djelatnika, procjenu zdravstvene ugroženosti svakog pojedinog djelatnika i MDK kriterija te ocjenu kvalitete radne atmosfere.

Kroz cijeli navedeni period rezultati pokazuju da su koncentracije kloriranih ugljikovodika daleko ispod DINA Standarda i Standarda RH.

Program for Testing Chlorinated Hydrocarbons at the DINA, Omišalj VCM/EDC Plant

Summary: *Considering the fact that in the production process of vinyl choride monomer (VCM) and ethylenedichloride (EDC) at the VCM/EDC plant there is a possibility of chlorinated hydrocarbon emissions into the atmosphere, as a result of wastewater treat-*

1 Željko Keliš, Branko Ivanic, Tomislav Dabo,POLIMERI d.o.o., Zagreb, PC DINA, Omišalj
2 Mirta Pejčić, INA razvoj i istraživanje, Zagreb
3 Nada Matković, Zavod za javno zdravsvo Županije primorsko-goranske, Rijeka

ment, release of safety vents or process equipment leakage, a control of ambient concentrations of chlorinated hydrocarbons and employee exposure has been introduced.
The control system encompasses:

1. air monitoring
- *monitoring of ambient concentrations of substances in the plant at 20 different locations since February 28, 1986.*
- *concentrations of VCM, EDC, methylenechloride and ethylene measurements*

2. personal monitoring
- *monitoring of daily employee exposure to the VCM and EDC vapors through personal dosimeters and analysis since April 30, 1985.*

This type of program enables calculation of a concentration profile for each process zone and the entire plant, a history exposure profile for each employee, an estimate of the degree each employee is jeopardized healthwise, the MDK criteria, including the quality of the workplace atmosphere.
The results have shown that the concentrations of chlorinated hydrocarbons, throughout the entire specified period, are far below DINA standards and the standards set by the Republic of Croatia.

Uvod

DINA proizvodi polietilen niske gustoće (LDPE) i vinilklorid monomera (VCM), a nastala je zajedničkim ulaganjem između INA - Industrija nafte Zagreb i The Dow Chemical Company, USA. Proizvodnja polietilena (kapaciteta 70 000 t/g) počela je 1984., a proizvodnja VCM-a (160 000 t/g) i EDC-a (120 000 t/g) 1985.
Kao što je svakoj industriji cilj tako je i DINI minimizirati utjecaj na okolinu. To je izvedeno na taj način da je oko 15 % sredstava uloženo u sustave i opremu čija je osnovna funkcija pročišćavanje otpadnih tvari te kontrola radne atmosfere. Kako je postrojenje za proizvodnju VCM-a najveći potencijalni zagađivač takva ulaganja ovdje su iznosila oko 25 % od ukupne investicije.
Otpadni plinovi i tekućine koji nastaju u procesu (uglavnom klorirani ugljikovodici) sakupljaju se zatvorenim sistemom cjevovoda i odvode na spaljivanje. Produkti spaljivanja potom se peru da se ukloni nastala kloridna kiselina i klor koji nastaju izgaranjem kloriranih ugljikovodika. Tek tako pročišćeni dimni plinovi ispuštaju se u atmosferu. Obzirom da je na tom postrojenju moguća emisija kloriranih ugljikovodika u atmosferu uslijed tretiranja otpadnih voda, ispuštanja sigurnosnih ispusta ili propuštanja procesne opreme uvedena je kontrola ambijentalnih koncentracija kloriranih ugljikovodika te kontrola izloženosti pojedinog djelatnika.

Monitoring

Kontrola kvalitete radne atmosfere provodi se kontinuirano već 10 - ak godina pomoću sustava kontrole koji obuhvaća :
1. air monitoring
2. osobni monitoring.

Air monitoring

Program praćenja ambijentalnih koncentracija pojedinih tvari u postrojenju vrši se u kontinuitetu od 28.02.1986., a podrazumjeva mjerenje koncentracija VCM-a, EDC-a, metilenklorida i etilena.
Na površini od 7500 m^3 nalazi se 20 fiksnih mjesta raspoređenih na 4 procesna područja i susjedno postrojenje Kisikanu. Uzorci se sistemom pumpi dovode do Analizatorske kućice u kojoj su smještena 3 plinska kromatografa koji analiziraju uzorke. Analiza traje 3 minute što znači da se prosječno svakih 20 minuta ponovi analiza uzorka sa istog mjesta u postrojenju. Rezultat toga je oko 40 000 analiza svake komponente (VCM, EDC, metilenklorid i etilen) mjesečno ili oko 500 000 godišnje.
Sustavi se provjeravaju najmanje svaka tri mjeseca. Podatke o analizama skuplja i obrađuje procesni kompjutor koji aktualne rezultate šalje na monitor u Kontrolnoj sali postrojenja. Podaci na monitoru služe za adekvatno reagiranje procesnog osoblja na povišene koncentracije onečišćenja u postrojenju prema "Postupku za slučaj pojave alarma air monitoring". Kompjutor također reagira na svaku vrijednost koncentracije veću od 50 % MDK za pojedinu komponentu dajući printerski zapis alarma na printeru u Kontrolnoj sali popraćen zvučnim signalom. Na kraju se dobiveni podaci obrađuju i daju u obliku dnevnih i mjesečnih izvješća.

Osobni monitoring

Ovakav program omogućava mjerenje prosječno primljene doze (ne trenutnu izloženost) organskih onečišćenja (VCM i EDC) svakog pojedinog djelatnika tokom 8 - satnog radnog vremena.

Na osnovu dobivenih podataka moguće je:

- utvditi smjenski prosjek izloženosti
- procjeniti zdravstvenu ugroženost djelatnika
- procjeniti zdravstvenu ugroženost radnog mjesta
- usporediti primljene doze djelatnika istovrsnih opisa poslova
- uočavanje specifičnih ponašanja u izvršavanju radnih zadataka pojedinaca te na osnovu toga edukativno djelovanje.

Ovaj dio programa provodi se putem osobnih monitora koji se prema određenom programu podijele na početku smjene. Nakon 8 - satnog nošenja u zoni udisaja osobni monitori se ostave stajati 16 - 20 sati te se zatim prema uputi proizvođača obrađuju i analiziraju. Osobni monitoring provodi se u kontinuitetu od 30.04.1985.
Ukupno gledajući ovakav program industrijske higijene, koji obuhvaća air i osobni monitoring, omogućava :

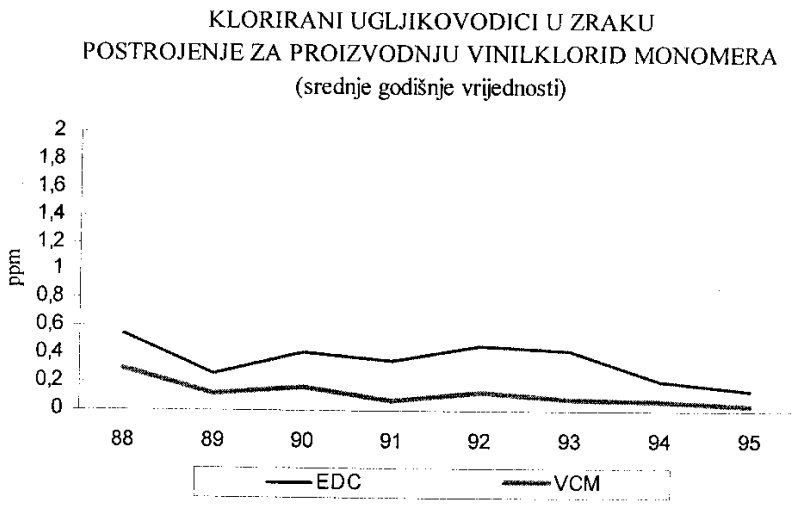
- izračunavanje profila koncentracija za pojedinu procesnu zonu
- izračunavanje profila koncentracija za cijelo postrojenje
- prikazivanje historijata izloženosti svakog pojedinog djelatnika
- procjenu zdravstvene ugroženosti pojedinog radnog mjesta
- procjenu zdravstvene ugroženosti svakog pojedinog djelatnika
- procjenu MDK kriterija te ocjenu kvalitete radne atmosfere.

Rezultati i diskusija

Tablica pokazuje koje su koncentracije VCM-a i EDC-a dozvoljene i raspone unutar kojih se kreću izmjerene prosječne godišnje vrijednosti(tablica 1). Srednje godišnje vrijednosti kloriranih ugljikovodika u atmosferi postrojenja računate su na svih 500 000 podataka po onečišćenju za svih 20 mjernih mjesta. Rezultati se odnose na razdoblje od 1988. - 1995. i daleko su niži od dozvoljenih granica (slika 1).

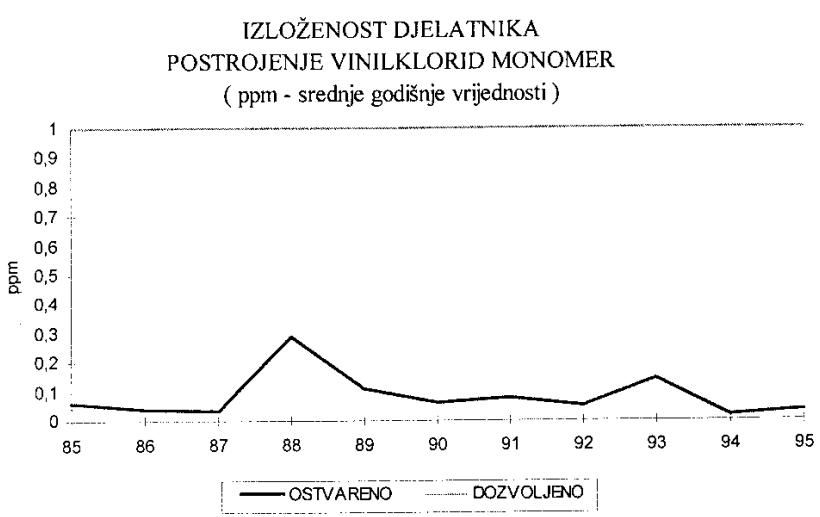
Tablica 1

	VCM ppm vol.	EDC ppm vol
DINA Standard	1	10
Hrvatski Standard	2	10
Aktiviranja alarma	0,5	5
Prosječna god. konc.	0,04 - 0,30	0,14 - 0,55



Slika 1. Air monitoring

Rezultati mjerenja izloženosti VCM-u i EDC-u računati su kao vremenski vagani prosjek (slika 2 - rezultati za VCM). Prosječne godišnje vrijednosti za VCM se kreću od 0,01 - 0,29 ppm vol. i daleko su niže od normi iz tablice 1.



Slika 2. Osobni monitoring

Zaključak

Kroz cijeli protekli period u kojem je proveden monitoring rezultati su daleko ispod zakonom dozvoljenih granica. Za postizanje ovakvih rezultata nije bilo dovoljno izabrati samo adekvatnu tehnologiju i sustav kontrole nego uz to razviti odgovarajuću organizaciju rada i edukaciju kadrova.

Literatura

1. Pravilnik o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima (N.N. 92/93)
2. DINA, Sigurnost na radu, Postupak br. 14 : Osobni monitoring korištenjem "GAS BADGE-a 2" - DINA Omišalj 1987.
3. DINA, Sigurnost na radu, Standard br. 20 : Maksimalno dopuštene koncentracije vinilklorid monomera, diklormetana, 1,2 dikloretana, 1,1,2 trikloretana u radnoj atmosferi - DINA Omišalj 1986.
4. TA Luft '86

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Mikulić J., i Gracin V.[1]

Kontrola lakohlapivih organskih emisija (VOC) preprečnim barijerama i katalitičkim incineratorima

Sažetak: *Emisije lakohlapivih organskih spojeva poznati je problem kemijske industrije i industrije preradbe nafte, ali i uređaja za obradu otpadnih voda. U praksi kemijske industrije takve emisije znaju biti izrazito toksične (npr. emisije BTX ili kloriranih ugljikovodika), a cilj svake industrije je postići što veću rekuperaciju takvih emisija uz naknadno poliranje nerekuperiranih količina. U RH su u pripremi propisi kojima se regulira emisija takvih spojeva. Prikazana su dva sve češća načina rekuperacije lakohlapivih ugljikovodika korištenjem preprečnih barijera i katalitičkih incineratora što danas uz kriogene tehnike predstavlja sve pristniji oblik rekuperacije lakohlapivih ugljkovodika. Kao primjer industrije gdje se navedeni oblici rekuperacije primjenjuju izabrana je industrija preradbe nafte odnosno konkretno metode spriječavanja hlapljenja iz API separatora (iz uređaja za obradu otpadnih voda) odnosno bitumenskih plinova (katalitički incineratori).*

Voc Control with Use of Protective Barriers and Catalytic Incineration Units

Abstract: *Emissions of VOC is the well known problem of chemical industry including oil processing industry and of course wastewater treatment plant located in such type of industry. In the practice of chemical industry such emission can be very toxic (for example emissions of BTX or chlorinated hydrocarbons). Environmental aim of such industry is to reach the best possible recovery rate of VOC emissions with polishing steps for nonrecoverable residues.*
In Croatia it is in the near future to come into force the new emission regulation.
In this paper the two most common used VOC control techniques besides cryogenic techniques are presented (protective barrier and catalytic incineration). Application of the mentioned techniques in oil processing industry is described (protective barriers for VOC control from API separators and catalytic incinerators for VOC control during treatment of bitumen blowing waste gases).

1 Jurica Mikulić, Višnja Gracin, ECOINA Zagreb

Uvod

Pored konvencionalnih pokazatelja onečišćenja zraka među kojima su najznačajniji produkti izgaranja fosilnih goriva (lebdeće čestice, sumporni dioksid, dušikovi oksidi, ugljični monoksid), danas sve veću pozornost imaju i emisije pojedinačnih organskih tvari. Raniji pristup izražavanja takvih emisija kroz ukupne lakohlapive organske tvari (VOC=Volatile Organic Carbon) postupno se napušta iz tri osnovna razloga:

a) današnja razina toksikologije je dovoljno razvijena da su u ukupnoj skupini organskih emisija identificirane one organske tvari čije su emisije najrizičnije
b) analitičke mogućnosti danas omogućuju da se takve emisije (kontinuirano, po potrebi) prate na razini emisija pojedinačnih organskih tvari
c) razvoj tehnologija kontrole emisija organskih tvari danas je takav da omogućuje visokoefikasnu kontrolu takvih emisija, a sve se više primjenuje tzv. markerski princip gdje se za granične vrijednosti emisija ciljano ograničavaju najproblematičnije komponente u takvim emisijama (npr. benzen ili formaldehid)

Primjenom ovog pristupa, ali i novih realnih mogućnosti kontrole emisija lakohlapivih ugljikovodika današnji kriteriji se više kao ranije ne obaziru jedino na kriterije zaštite na radu već i na nove, strože kriterije, kriterije koje proizlaze iz osnovnih postavki zaštite okoliša. Sama promjena na razini terminologije kada se nekadašnji skupni imenitelj za sve lakohlapive organske tvari VOC zamjenjuje specifičnijim nazivom HAP (HAP=Hazardous Air Pollutant=opasna tvar prisutna u zraku) već sama za sebe dovoljno ukazuje na postupnu promjenu u pristupu kod onečišćenja zraka od skupnog pokazatelja k pojedinačnim organskim tvarima.
Pored pogleda na VOC ugljikovodike sa stanovišta toksikologije postoji i pristup kontrole VOC emisija iz razloga smanjenja udjela fotokemijskog smoga (eliminacija prokursora tvorbe ozona npr. olefina i aromata), te spriječavanje emisija tvari koje oštećuju ozonski omotač (npr. halogeniranih nižih alifatskih ugljikovodika).

Lakohlapivi ugljikovodici u propisima:

Emisije lakohlapivih ugljikovodika u RH biti će definirani na sličan način poput propisa u Njemačkoj odnosno Austriji (1). Osnovni pristup propisa je definiranje i podjela lakohlapivih ugljikovodika u tri skupine prema kategoriji štetnosti (I, II i III kategorija štetnosti) odnosno prema kategorizaciji kancerogenih tvari (I, II i III kategorija kancerogenosti). Granične vrijednosti dozvoljenih emisija definirane su u dozvoljenim koncentracijama za granične masene protoke za svih šest navedenih slučajeva. Za svaku industrijsku aktivnost obzirom na poznate podatke iz stanja tehnike potrebno je probrati štetnosti i/ili kancerogenosti. Neugodni mirisi nisu regulirani posebnim propisima već se (očito) polazi od pretpostavke kako su zadane granične vrijednosti emisija u kombinaciji s predviđenim minimumom disperzije dovoljna garancija da takve emisije budu ispod olfaktometrijskih graničnih vrijednosti.

Problem lakohlapivih ugljikovodika u naftnoj industriji:

Naftna industrija (industrija preradbe nafte i naftni terminali za sirovu naftu i naftne proizvode) predstavlja jedan od značajnijih izvora emisija VOC-a (i HAP-a). Emisije VOC-a u naftnoj industriji zapotiču od samog početka procesa (od skladišnog prostora), nastavljaju se na procesna postrojenja (gotovo sva procesna postrojenja gdje se pojavljuju plinski tokovi) pa sve do tzv. "end of pipe" infrastrukturnih objekata (uređaji za obradu otpadnih voda i otpada, skladištni prostor za lakohlapive produkte). U principu svaki je oblik emisije lakohlapivih organskih tvari u rafinerijskoj tehnologiji vezan uz pojavu neugodnih mirisa različitog intenziteta (4).

Općenito gledajući emisije VOC-a u naftnoj industriji možemo podijeliti na četiri skupine spojeva i to:

- alifatski olefini (najznačajniji predstavnik 1,3 butadien)
- aromatski ugljikovodici (najznačajniji predstavnik benzen ili općenito BETX)
- aldehidi i ketoni (najznačajniji predstavnik formaldehid)
- organski spojevi sumpora (najznačajniji predstavnici tiofeni, alkil sulfidi i disulfidi)

Mjesta emisija alifatskih i aromatskih ugljikovodika predstavljaju potencijalno sva mjesta u rafinerijskoj tehnologiji, a najznačajnija su rezervoarski prostor, kanalizacijski sustavi i uređaji za obradu otpadnih voda. Mjesta pojava aldehida i ketona predstavljaju procesi kontinuirane i diskontinuirane oksidacije bitumena dok mjesto potencijalnih emisija organskih spojeva sumpora predstavljaju svi procesi za desulfurizaciju proizvoda. Dok za prisustvo olefina i monoaromata ne možemo reći da ih u zraku prati intenzivan miris, za aldehide, ketone i organske spojeve sumpora možemo reći da predstavljaju spojeve s najintenzivnijim naugodnim mirisima koji se pojavljuju kod preradbe nafte.

Mogući načini kontrole emisija lakohlapivih ugljikovodika

Razni oblici sustava za kontrolu lakohlapivih ugljikovodika razvijaju se već više desetaka godina. Početne sustave predstavljali su razumljivo sustavi termičkog spaljivanja (sa i bez rekuperacije energije) odnosno absorpcioni sustavi (najčešće aktivni ugljen) uz garantiranu procentualnu efikasnost odstranjivanja organskih komponenti što se propisima iz tih godina i tražilo (2). Uvođenjem propisa za kontrolu emisija lakohlapivih ugljikovodika, a naročito primjena principa definiranja dozvoljenih vrijednosti za ukupne i pojedinačne emisije, razvijale su se sve rafiniranije metode kontrole takvih emisija počevši od primjene pored termičkih i katalitičkih incineratora, specifičnih adsorbenata pored aktivnog ugljena, i kriogeno-kondenzacijskih umjesto klasičnih kondenzacijskih tehnika. Primjena biofiltera nije naročito pogodna za rafinerijske slučajeve kontrole emisija VOC-a.

Također se tendencija za primjenom rekuperacijskih principa odigrala značajnu ulogu kod izbora optimalnih rješenja za kontrole emicija VOC-a. Ukoliko postoji tehnička mogućnost primjene nedestruktivnih metoda kontrole VOC-a takve metode razumljivo imaju prednost. Jedino u slučajevima kada se rekuperacijskim tehnikama rekuperira organska faza bez komercijalne vrijednosti, destruktivne metode pokazuju svu svoju prednost.
Ovom ćemo prilikom prikazati na primjeru naftne industrije dva načina kontrole emisija VOC-a. Prvi se slučaj odnosi na kontrolu emisija ugljikovodika iz uređaja za obradu otpadnih voda što predstavlja primjer nedestruktivne tehnike, a drugi se slučaj odnosi na kontrolu emisija organskih tvari s neugodnim mirisom kod postrojenja za oksidaciju bitumena kao primjer destruktivne tehnike.

Emisije iz uređaja za obradu otpadnih voda

Ukoliko imamo slučaj rafinerije za preradbu nafte bez petrokemijskih postrojenja za kontrolu emisija iz uređaja za obradu otpadnih voda moguća je primjena nedestruktivnih tehnika kontrole VOC-a (3). U obrnutim slučajevima prednost ima destruktivna metoda obrade. Kod uređaja za obradu rafinerijskih otpadnih voda kritično mjesto s najvišom emisijom ugljikovodika u zrak predstavljaju mehanički separatori glavni izvor emisija VOC-a u onom momentu kada se obrađuju metodama mehaničke obrade (umirivanje toka otpadne vode i isplivavanje najvećeg dijela slobodnih ugljikovodika na površinu vode). Emisije organskih tvari, naročito u slučajevima prisustva benzinskih frakcija i povišene temperature otpadne vode mogu iznositi i do nekoliko tisuća ppm-a što se najbolje uočava mjerenjem koncentracija VOC-a iznad površine takvih separatora. Prema nekim procjenama ti dijelovi uređaja za obradu otpadnih voda mogu biti uzrok 10-30% ukupnih emisija VOC-a u rafinerijama (4). Pored kontrole kompletne količine VOC-a, ciljani kontrolni spoj kod takvih emisija predstavlja kontrola emisija benzena.
Kod uređaja za obradu otpadnih voda u naftnoj industriji postoji najjednostavniji princip prekrivanja cijele slobodne površine API separatora panelnim sustavima. Pozicioni raspored panela je tik uz površinu API separatora te se na taj način direktnom primjenom preprečne barijere minimalizira veličina emisija u zrak. Kako između donjeg dijela panela i slobodne površine ugljikovodika na površini API separatora ne postoji slobodan prostor iz tog razloga ne postoji slobodan prostor i mogućnost hlapljenja ugljikovodika u smislu izazivanja prostora s eksplozivnom smjesom. U pitanju je vrlo efikasan i jednostavan princip kontrole emisija ugljikovodika iz API separatora koji sve više prevladava kod takvih primjena i koji postupno potiskuje u zaborav ranije najrašireniji princip korištenja prekrivnih balona iznad API separatora.
U principu postupci prekrivanja API separatora i drugih dijelova sustava za obradu otpadnih voda predstavljaju analogiju s korištenjem internih plivajućih krovova kod rafinerijskih spremnika sa sadržajima lakših naftnih proizvoda (uglavnom benzina i aromata).

Emisije kod oksidacije bitumena

Poliranje kakvoće bitumena vrši se jednim od tehničkih rješenja propuhivanja bitumena zrakom. Pritom dolazi do djelomične oksidacije kompletnog sastava bitumena uz oslobađanje djelomično oksidirane organske plinovite faze. Ta se organska plinovita faza sastoji od aldehida i ketona (C_1 - C_{10}) koji predstavljaju izvor jednih od najneugodniih mirisa koji se pojavljuju u rafinerijskoj tehnologiji. Na Tablici 1. prikazan je tipičan sastav takvog plina (5). Količine takvog plina značajno variraju o kapacitetu preradbe i mogu se kretati do 100.000 Nm^3/h.
Standardno tehnološko rješenje za eliminaciju sadržaja takvog plina predstavljala je primjena termičkih incineratora uz predhodno korištenje vodenih skrubera za eliminaciju kondenzacijskog dijela otpadnog plina kako bi se ujednačio dotok i ogrijevna vrijednost. Pritom je bila potrebna i dodatna energija najčešće u vidu zemnog plina, a proizvodnja otpadne vode iznosi od 10-100 m^3/h. Postoje dosta ograničeni podaci o efikasnosti rada takvih incineratoa, ali zato postoje podaci o visokoj cieni rada takvih incineratora koja opterećuje porizvodnu cijenu bitumena (5). podaci koji postoje o radu takvih incineratora pokazuje da je efikasnost odstranjivanja VOC-a na granici od 25-70 mg/Nm^3 uz prisustvo aerosola u dimnim plinovima. Navedena postignuta granična vrijednost za VOC je niža od one potrebne za kontrolu VOC-a, ali viša od one koju je potrebno postići za incineratore otpadnih plinova i otpada (TOC <20 mg/Nm^3). Koncentracije aldehida su ispod dozvoljenih (za formaldehid je dozvoljena koncentracija 10 mg/Nm^3, a mjerenja pokazuju vrijednosti od 0,4 do 1,5 mg/Nm^3) (6). Takvi rezultati mjerenja ukazuju da bi se iza termičkog incineratora trebalo imati dodatni stupanj obrade (oksidacijski skruber ili neki sličan način tercijarne obrade otpadnih plinova).
Kako se kod otpadnog plina bitumena radi o plinu takve kakvoće čiji kondenzat nema nikakvu vrijednost za reciklažu, termičke metode obrade predstavljaju optimalno rješenje. Današnjim se pristupom toj problematici poznata tehnička rješenja termičkog incineratora pokušavaju zamijeniti primjenom katalitičkih incineratora. Prednosti katalitičkih incineratora pred termičkim su poznate, od niže radne temperature i uštede goriva, manje emisije i to naročito duškovih oksida i usmjeravanje izgaranja do CO_2 bez produkata nepravilnog izgaranja. Kako se radi o nižim radnim temperaturama ne postoji problem s pojavom aerosola u izlaznim plinovima. Nedostaci katalitičkih incineratora tipa začepljivanja i koksiranja površine katalizatora, te mogućnosti sinterovanja zbog "bijegova" temperature problemi su koji su kod današnjih katalitičkih incineratora riješeni (6). Jedini problem koji je još uvijek prisutan predstavlja mogućnost ireverzibilnog trovanja katalizatora što zna ograničavati upotrebu te tehnike, ali ne i u slučaju termičke obrade bitumenskih plinova jer toksične komponente za katalizatore nisu prisutne u tom plinu.

Za konkretan primjer bitumenskog otpadnog plina postoje i direktne prednosti primjene katalitičkog spaljivanja što možemo sumirati na slijedeći način:

Tablica 1. Sastav otpadnog plina kod oksidacije bitumena

PARAMETAR	VRIJEDNOST PARAMETRA	PARAMETAR	VRIJEDNOST PARAMETRA
TOC	7.800-14.300 mg/Nm^3	butanal	81-220 mg/Nm^3
CO	1.200-2.850 mg/Nm^3	pentanal	62-243 mg/Nm^3
SO_2	320-1620 mg/Nm^3	heksanal	23-142 mg/Nm^3
NO_X	14-22 mg/Nm^3	heptanal	12-163 mg/Nm^3
ukupni aldehidi	742-2.034 mg/Nm^3	organski dušik	86-335 mg/Nm^3
benzaldehid	7-383 mg/Nm^3	amonijak	320-480 mg/Nm^3
etanal	438-451 mg/Nm^3	sulfidi	28-96 mg/Nm^3
propanal	93-233 mg/Nm^3	aerosoli	334-12.000 mg/Nm^3

a) potrebna temperatura bitumenskog plina i radna temperatura katalitičkog incineratora su kompatibilna

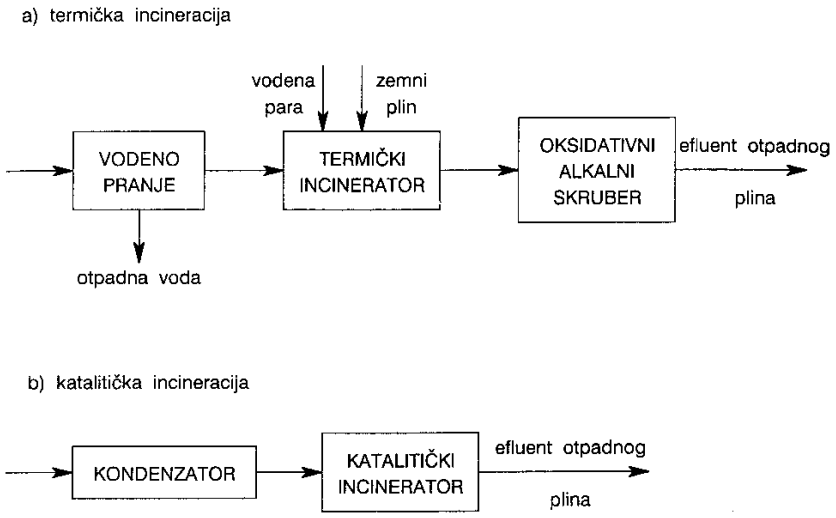
b) kakvoća efluenta je dovoljna da nije potreban nikakav oblik tercijarne obrade nakon spaljivanja

c) ne postoji produkcija otpadne vode

Pored svega navedenog potrebno je istaknuti i prednost koja proizlazi kao posljedica usmjeravanja izgaranja djelovanjem katalizatora. Prema današnjim kriterijima emisije TOC-a kod kontrole VOC-a emisijske vrijednosti trebaju biti manje od 150 mg/Nm^3. U slučaju katalitičkih incineratora ta je efikasnost daleko viša i iznosi ispod 20 mg/Nm^3 TOC-a. Inače je granična vrijednost od 20 mg/Nm^3 zadana granična vrijednost za incineratore otpadnih plinova što ukazuje na zaključak kako se primjenom katalitičkog incineratora na otpadnim plinovima jednostavnije i u jednom stupnju postiže kakvoća efluenta zahtjevana kod spaljivanja otpada i otpadnih plinova.
Na Shemi 1. prikazana je principijelna razlika termičkog i katalitičkog incineratora kod spaljivanja otpadnih bitumenskih plinova.

Zaključci

1. Kontrola emisija lakohlapivih organskih tvari regulirati će se propisima koji su u Hrvatskoj pred donošenjem.
2. Premda se različite tehnike kontrole VOC pokazatelja usavršavaju već dvadesetak godina danas dominaciju pokazuju one tehnologije koje omogućuju rekuperaciju organske faze.
3. Preprečne barijere u vidu prekrivnih panela danas predstavljaju dovoljno efikasan način kontrole emisija VOC iz uređaja za obradu otpadnih voda (poglavito mehaničkih separatora).
4. Kod kontrole VOC emisija plinova od oksidacije bitumena primjena katalitičkih incineratora pokazuje brojne prednosti pred do sada najčešće korištenim termičkim incineratorima.



Shema 1. Razlika termičkog i katalitičkog spaljivanja otpadnih plinova od oksidacije bitumena:

Literatura

1. Prijedlog "Uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak stacionarnih izvora", Narodne novine (u tisku)
2. ECOINA: VOC EMISIJE KAO OBLIK ONEČIŠĆENJA ZRAKA EGE (1996)
3. Venkatesh M.: CONTROL VOC FROM WASTEWATER SYSTEMS, Chemical Engineering Progress (1997) May, 33-38
4. H. Suntherland: VOC REDUCTION EMISSIONS FROM REFINERIES CONCAWE REPORT (1989)
5. Žerjal E.: EMISIJE OBRATA ZA DISKONTINUIRNO OKSIDACIJO BITUMNA ZZZV Maribor (1991)
6. Herbert K.J.: CATALYSTS FOR VOLATILE ORGANIC COMPOUND CONTROL 1990 Incineration Conference (1990) San Diego, SAD

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Salkić A., Bosankić F.

Nus proizvodi integralne željezare kao aditivi za odsumporavanje dimnih plinova

Sažetak: *U radu su ispitivane mogućnosti korištenja nuspriozvoda integralne željezare kao aditiva za odsumporavanje dimnih plinova: čeličanske troske (LD i SM), pepela i letećeg pepela energane. Korištena je standardizirana smješa SO_2 (1500 ppm) i azota. Absorpcija je vršena u vodenim suspenzijama aditiva da molarni odnos CaO/SO_2 bude: 1; 3; 5 i 10. Dobijeni rezultati ispitivanja vezivanja sumpordioksida u vodenim suspenzijama aditiva su pokazali, da je vodena suspenzija letećeg pepela energane najefikasnija u vezivanju sumpordioksida.*

By- Products of the Integrated Iron and Steel Works Used as Additives in the Desulphurization of Flue Gasses

Summary: *This paper deals with the investigations of possibilities for by-products of the integrated iron and steel works to be used as additives in the desulphurization of flue gasses: steel shop slag (Basic oxygen furnace-BOF and Open-hearth furnace-OH slag), flying ashes and ashes generated in the power plant. Standard mixture of SO_2 (1500 ppm) and nitrogen was used. Absorption was carried out in water suspensions of additives (50ml, 100ml, 150ml) and the amount of additives was such as to provide CaO/SO_2 molar ratio to be as follows: 1; 3; 5 and 10. Due to the contents of alkaline components, CaO in the first place, slags should be most efficient, and BOF slag in particular. However, the results obtained on tests carried out on absorption of sulfur-dioxide in water suspensions of additives have shown that the water suspension of the flying ashes from the power plant as the most efficient in the absorption of sulphur-dioxide. Comparing the test results obtained on the efficiency of absorption of sulphur- dioxide with the results of x- ray structure analysis, one can draw a conclusion that the form in which alkaline components have in the additive is more importance than their loads. Relatively lower efficiency of slogs can be asciribed to result from high- temperature processes, where calcium oxide united into relatively stable compounds with silicion and aluminium oxides and spherical shape of particles, whereby reaction area is significantly reduced. Nevertheless, relatively good results shown by OH and BOF slags can be explained by the presence of manganese and vanadium oxides.*

1 Arif Salkić, Franjo Bosankić, Metallurgical institute "Kemal Kapetanović", Zenica BiH

Uvod

Kemizam odsumporavnja otpadnih plinova, koji sadrže i okside sumpora, zasniva se na kiselinsko baznim reakcijama. Neophodno je zbog toga u kontakt sa otpadnim plinovima, u kojima oksidi sumpora (SO_2 i SO_3) hidroliziraju izrazito kiselo, dovesti tvari koje hidroliziraju izrazito bazično. Osim svojih kemijskih osobina te tvari moraju zadovoljiti još neke zahtjeve: da same po sebi ne predstavljaju dodatno ekološko opterećenje, da su lahko dostupne i jeftine, da je moguće ostvariti dovoljno veliku kontaktnu površinu, da je jednostavna upotreba. Iz navedenih razloga, za odsumporavanje odpadnih plinova najčešće se koriste aditivi na bazi CaO. Svakako bi najefikasnije bilo koristiti kreč (CaO tehničke čistoće). Međutim, kako se kreč dobija termičkom disocijacijom krečnjaka ($CaCO_3$), troškovi odsumporavanja bi bili povećani za troškove dobijanja kreča, a njegova proizvodnja bi bila novo ekološko opterećenje. Zbog toga bi najracionalnije bilo korištenje "otpadnih" materijala, povećanog sadržaja aktivnog CaO, uz eventualno obogaćivanje krečom.
U integralnim željezarama, u procesu proizvodnje, nastaju i velike količine bazičnih "otpadnih" materijala: čeličanske i visokopećne troske, pepeli iz energetskog dijela u kojim se spaljuje ugalj čiji je pepeo bazičan, amonijačna voda i slično.

1. Kemijske reakcije odsumporavanja plinova aditivima na bazi CaO

Odsumporavanje smjese plinova, koja u sebi sadrži i SO_x, aditivima na bazi CaO, odvija se tako da se u reaktivni prostor ubacuje aditiv i voda. Zbog visoke higroskopnosti oksida kalcija, voda difundira u pore zrna aditiva, pri čemu se odvija slijedeća reakcija:

$$CaO + H_2O \rightarrow CaO(OH)_2 \qquad (1)$$

Kako je volumen $Ca(OH)_2$ veći od volumena CaO, povećava se i aktivna površina zrna. Prirast aktivne površine se povećava i time što se zrno drobi kao posljedica brze promjene volumena.
Absorpcija SO_2 teče po sljedećim reakcijama (1):
primarne reakcije:

$$CaO(OH)_2 + SO_2 + H_2O + 1/2\,O_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \qquad (2)$$

$$CaO(OH)_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow CSO_3 \cdot 2H_2O \qquad (3)$$

- sekundarne reakcije:

$$CaO + SO_2 + 2H_2O + 1/2O_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \qquad (4)$$

$$CaO + SO_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_3 \cdot 2H_2O \qquad (5)$$

$$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3 \qquad (6)$$

Navedene reakcije su egzotermne i povratne su, s tim da je kod reakcija kod kojih je produkt hidrat, ravnoteža pomaknuta jako u desno. Favoriziranost reakcija opada od (2) do (6), što je posljedica toga da je sulfatna kiselina jača od sulfitne, što se reakcije (2) i (3) znatno brže odvijaju od (4) i (5), i što je u reakciji (6) ravnoteža, pod istim uvjetima, manje pomaknuta u desno nego kod ostalih reakcija. Reakcije vezivanja, kako vode tako i SO_x, za oksid, odnosno hidroksid kalcija, su trenutne i u uvjetima pod kojim se odsumporavanje plinova odvija, praktično nepovratne. To znači, da kada reakciona površina između reaktanata teži maksimumu, onda i brzina odsumporavanja teži maksimumu. Iz navedenog proizilazi da kvantitativnost odsumporavanja ovisi od brzine transformiranja zrna agregata, a time i oslobađanja aktivne komponente, u ovom slučaju oksida kalcija, jer su u kontaktu samo nekoliko sekundi.

2. Eksperimentalni rad

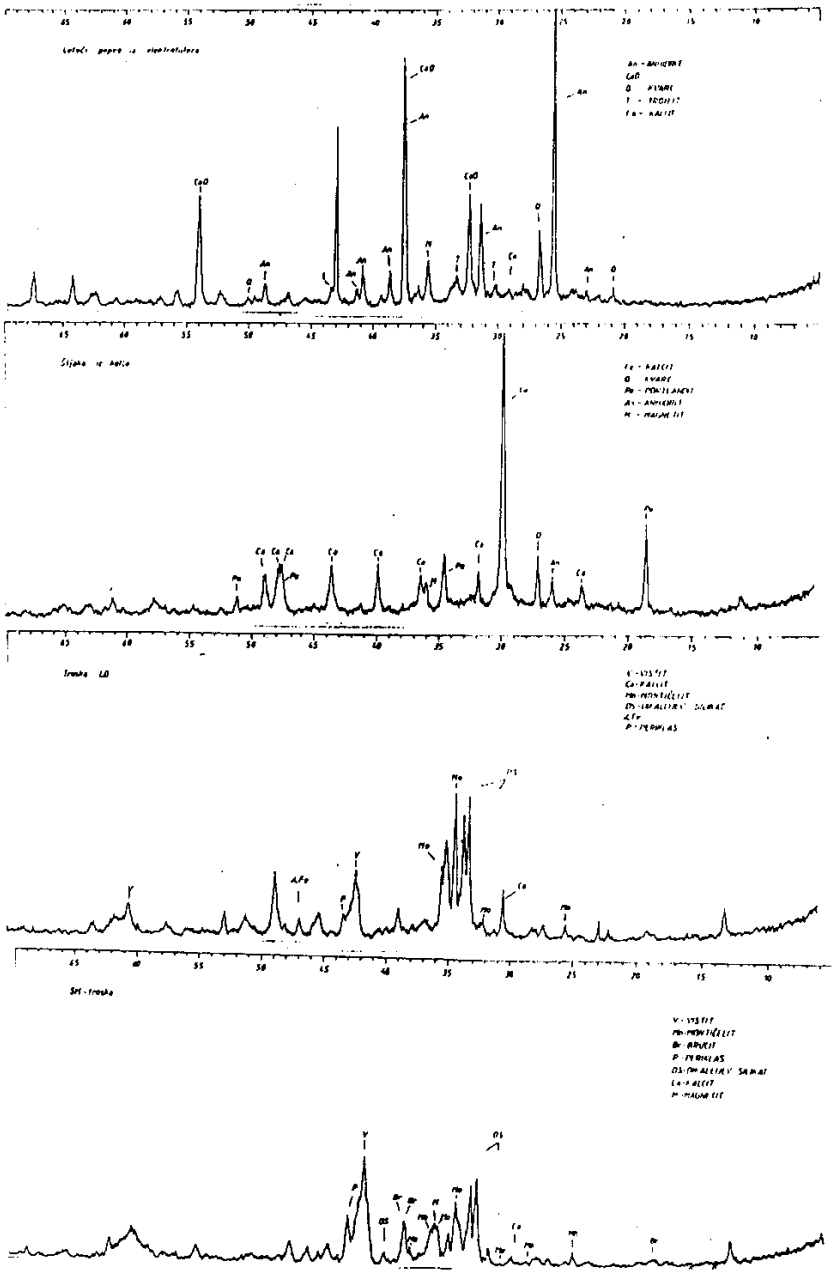
Obzirom da se projekt u cjelini odnosio na odsumporavanje otpadnih plinova jedne integralne željezare, pošlo se od toga da se kao aditivi za odsumporavanje koriste "otpadni" materijali, kojih je na raspolaganju vrlo velika količina, a koji trenutno inače predstavljaju balast. Po svom kemijskom sastavu i količini, to su u prvom redu čeličanske troske i pepeli uglja, koji se spaljuje na energetskim postrojenjima. Odnos bazičnih prema kiselim komponentama u ovim materijalima, a naročito kod troski, je pozitivan.
Za istraživanje mogućnosti korištenja u svrhu odsumporavanja plinova, uzet je po jedan uzorak navedenih materijala, slučajnim odabirom.
Kemijski sastav je dat u tablici 1, a fazni je sastav prikazan rentgenogramima na slici 1.
"Kapacitet" za odsumporavanje je određen titracijom vodene suspenzije sa 4M solnom kiselinom (2). Reaktivnosti na pet minuta i vrijednosti pH, izmjerene 5-7 sekundi nakon pravljenja suspenzije, date su u tablici 2.

Tablica 1. Kemijski sastav korištenih materijala u postotcima

Materijal	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO3	C	G.Ž.
Leteći pepeo	24,2	10,6	11,0	35,7	3,4	10,2	2,1	2,5
Šljaka pepela	26,6	8,0	6,8	33,2	2,6	6,6	14,0	26,6
LD troska	12,5	9,2	15,0	55,2	3,0			
SM troska	9,6	27,2	3,3	41,9	8,5			

Tablica 2. Reaktivnost na 5 min. i pH vrijednosti vodene suspenzije

Oznaka uzorka	Reaktivnost	pH
Leteći pepeo	68	11.9
Šljaka pepela	37	11.0
LD troska	42	10.5
SM troska	48	11.0



Slika 1. Rentgenogrami uzoraka letećeg pepela, pepela (šljake iz kotla), LD troske i SM troske

Stupanj odsumporavanja je ispitivan na standardiziranoj smješi SO_2 i azota (1500 ppm SO_2).
Prve probe su pravljene tako da je smjesa N_2 + SO_2 provođena kroz otopinu koja je dobijena cijeđenjem suspenzije. Brzina protoka smješe je bila 10 l/min, a uzeti volumen je toliki da količina SO_2 bude 100 mg. Aditivi (tablica 1), čija je masa tolika da je molarni odnos CaO/SO_2 jedan (stehiometrijski odnos), suspendirani su u 50 ml, odnosno 100 ml, odnosno 150 ml svježe prokuhane destilirane vode.
Na isti način su pripremljene vodene suspenzije da molarnim odnosima CaO/SO_2 budu 3, 5 i 10. Vrijeme kontakta između vode i aditiva prije cijeđenja, bilo je 5 minuta.
Rezultati vezivanja SO_2 su prikazani u tablici 3.

Tablica 3. Stepen vezivanja SO_2 u filtratu vodene suspenzija u postotcima

Količina H_2O za suspenziju	50 ml				100 ml				150 ml			
Odnos CaO/SO_2	1	3	4	10	1	3	5	10	1	3	5	10
Leteći pepeo	25.5	47	55	60	26	51	58.5	60	26	54	60	61
Šljaka pepela	26	44	50	51	26	47	51	52	26.5	52	54	54
LD troska	24.5	42	49	50	25.5	46	50	51	26	50	54	55
SM troska	25	43	49	51	25.5	47	50	50	25.8	49	53	53

U istim molarnim odnosima CaO/SO_2 su pripremljene suspenzije za ispitivanje stepena vezivanja SO_2 iz plinske smjese za slučaj bez cijeđenja, s tim da je suspenzija pravljena samo za 150 ml vode i odnosima CaO/SO_2 = 1, 3 i 5.
Rezultati su prikazani u tablici 4.

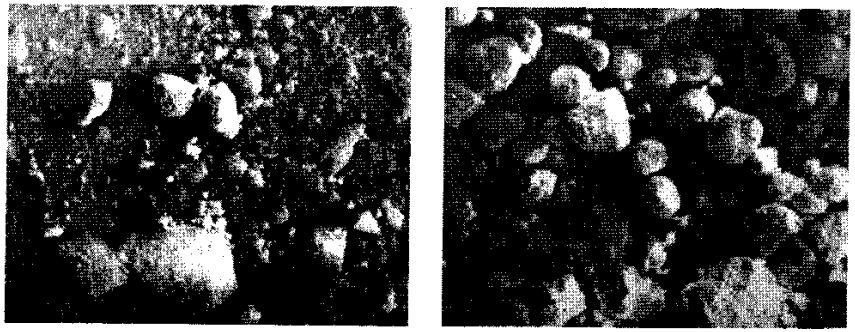
Tablica 4. Stepen vezivanja SO_2 u suspenziji u postotcima

Odnos CaO/SO_2	1	3	5
Leteći pepeo	34	72	85
Šljaka pepela	33	70	80
LD troska	31	69	80
SM troska	32	71	82

3. Diskusija rezultata

Tablice 2, 3 i 4 pokazuju da su pepeo i leteći pepeo u cjelini nešto efikasniji u reakcijama neutralizacije vodenih rastvora HCl i SO_2, iako su troske pokazale nešto veću reaktivnost. To je u koliziji sa kemijskim sastavom, koji pokazuje da je odnos bazičnih i kiselih komponenati kod SM i LD troski znatno povoljniji. Međutm, rentgenogrami (slika1) kod troski pokazuju prisustvo dikalcijskih silikata i montičelita ($CaMgSiO_4$), gdje su bazične komponente (CaO i MgO) "izgubljene" za reakciju vezivanja sa SO_2 .Obzirom na uvjete nastanka troski

(preko 1600 °C) i na činjenicu da rendgenogrami ne pokazuju prisustvo kvarca, može se predpostaviti da je cjelokupna količina SiO_2 vezala za sebe bazične komponente u stehiometrijskom odnosu. Na osnovu toga se može zaključiti da je sadržaj aktivnog CaO i ostalih bazičnih komponenti sposobnih da vežu SO_2 za sebe, znatno manji nego li to hemijski sastav pokazuje. Upoređujući rentgennograme i hemijski sastav pepela i letećeg pepela, uočava se da je sadržaj aktivnh bazičnih komponenti povoljniji. Visok sadržaj kalcita u pepelu je posljedica toga što je pepeo hlađen vodom, a zatim je izvjesno vrijeme (nekoliko sedmica) bio u kontaktu sa zrakom. Visoke temperature nastanka SM i LD troski, ima znatan utjecaj i na specifičnu površinu, u smislu njenog smanjenja zbog sveroidizacije (slika 2). Istina, taj parametar vjerovatno nije mnogo utjecao na rezultate prikazane u tablicama 2, 3 i 4 zbog visokog odnosa voda/aditiv i vremenski relativno dugog međusobnog kontakta, ali bi u realnim uvjetima imao znatan utjecaj, jer su tada navedeni parametri upravo obrnuti (kratak vrijeme u kontaktu i malen odnos voda/aditiv).



a b

Slika 2. Snimci na skanirajućem elektronskom mikroskopu: a) troska, b) pepeo

Relativno dobri rezultati odsumporavanja kod troski, mogu se objasniti (i) prisustvom oksida mangana i vanadija, koji su prisutni, ali nisu prikazani u tablici 1 jer oni kataliziraju oksidaciju SO_2 u SO_3 (poglavlje 1) (3).

Literatura

1. Karsten FELSVANG, Jorgen STORM: Zaštita atmosfere, 10(2) 51-56 (1982.)
2. JUS B. C8. 043
3. Vladimir VADJIČ, Mirjana GENTILIZZA: Zaštita atmosfere, 14(2) 57-60 (1986)

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Vađunec J.[1], Juranić T.[2] i Juranić Lj. [3]

Praktična iskustva u radu postrojenja za zaštitu zraka od H_2S u procesu pročišćavanja prirodnog plina

INA-Naftaplin koristi LO-CAT® proces u postrojenju centralne plinske stanice Molve III već petu godinu. To je posebna jedinica u sklopu ukupnog postrojenja, a izgrađena je isključivo u cilju zaštite zraka od štetnog djelovanja sumporovodika (H_2S) u kojoj se obrađuje prethodnim aminskom jedinicom uklonjeni CO_2/H_2S.
Desulfurizacija se provodi konvencionalnom LO-CAT® procesnom konfiguracijom postrojenja sastavljenog iz tri podjednake paralelne linije u stupnju apsorpcije. Katalitičkom oksidacijom H_2S se prevodi u elementarni sumpor, a koncentracija u emisiji CO_2 smanjuje sa 500 ppm na manje od 20 ppm.
Proces koristi vodenu LO-CAT® otopinu s kelatnim željezom kao najvažnijom komponentom. Željezo je izabrano kao najpogodniji metalni ion koji je sposoban biti oksidiran kisikom, a koji također oksidira sulfidne ione u sumpor. U neprestanoj redukcijsko-oksidacijskoj reakciji željezni katalizator se obnavlja koristeći kisik iz zraka.
S ciljem optimiranja procesa pronalazi se i drži najpovoljniji odnos između brzine razgradnje i sastava kelata, radnih parametara, dodatnih kemikalija, te potrošnje kemikalija i energije.
U praksi se ukazalo niz vrlo osjetljivih problema kao npr. začepljivanje punila, filtriranje otopine, teško postizanje željene 60% koncentracije sumpora, rukovanje dobivenim sumpornim muljem i drugo.
Monitoring se svodi na rutinske kemijske analize LO-CAT® otopine u pogonskom laboratoriju, specijalne analize kelata pomoću HPLC, kontinuirano praćenje sadržaja H S na ulazu u postrojenje i emisije procesnim analizatorima s Pb-acetatnom trakom, te imisije metodom jodometrijske titracije pomoću $CdSO_4$. Radni okoliš je pod kontinuiranom kontrolom pomoću 24 komada H S senzora difuzijsko-adsorpcijskog tipa, a dosadašnji rezultati su uvijek bili ispod dozvoljenih granica
Praćenjem kakvoće zraka, od strane Instituta za medicinska istraživanja kao ugovorne institucije za provođenje jedogodišnjeg monitoringa okoliša CPS Molve, dobiveni rezultati za srednju godišnju graničnu vrijednost C_{98} bili su ispod 5 $\mu g/m^3$.

INA-Industrija nafte d.d. Zagreb, NAFTAPLIN, Zagreb
1 Vađunec J., PC Sektor proizvodnje nafte i plina, Pogon proizvodnje Molve-Đurđevac
2 Juranić T., PC Sektor proizvodnje nafte i plina, Proizvodni inženjering
3 Juranić Lj., Sektor za istraživanje i razvoj, Služba za laboratorijska istraživanja

Dakle dosadašnja praktična iskustva pokazala su da LO-CAT® postrojenje za odsumporavanje plina s niskim sadržajem H_2S i niskim tlakom, za specifičan slučaj zaštite okoliša ispunjava svrhu i postojeće ekološke kriterije, uz znatne troškove, ponajprije za energiju i kemikalije.

Practical Operating Experience Withthe LO-CAT® Unit

INA-Naftaplin utilizes the LO-CAT® process for protection of ambient air against H_2S pollution already for five years at his Gas Treatment Plant Molve III. This separate unit, incorporated into the gas treatment plant has been erected exclusively for protection of ambient air against harmful effect of H_2S. The unit is treating H_2S/CO_2, which have been removed from natural gas by an upstream amine process.

Desulfurization is carried out in scope of a conventional LO-CAT® process configuration, consisting of three comparable, parallely installed trains in an absorption stage. Catalytic oxidation is being used to convert H_2S to elemental sulfur, and the emission concentration decreases from 500 ppm to less than 20 ppm.

The process utilizes aqueous LO-CAT® solution with chelate iron as the main component. Iron has been selected as the most appropriate metallic ion, since it is capable of oxidation by oxygen, but also to oxidize the sulfide ions into sulfur. During the permanent reduction-oxidation reaction, the iron catalyst is being regenerated extracting oxygen from the ambient air.

In an attempt to optimize the process itself, the most appropriate relation is found and maintained between: decomposition velocity and composition of chelates, operating parameters, make-up chemicals as well as chemicals' and power consumption.

The praxis revealed a series of delicate situations: plugging of internals, solution filtering and achievement of required 60 per cent sulfur concentration, disposal of produced sulfur sludge and others.

Supervision consists mainly of: routine chemical analyses of the LO-CAT® solution in the field laboratory, special HPLC analyses of chelates, continuous scanning of the H_2S content at the plant inlet and of its emission with process analyzers containing the Pb-acetate tape, as well as imission monitoring by the iodometric titration technique employing $CdSO_4$. The continuous control of working area is being achieved with twenty-four H_2S sensors of the diffusion-adsorption type, and results obtained to this date have been always below allowable limits.

Institute of Medical Research has performed the ambient air quality monitoring, in scope of its contract for one-year monitoring of the GTP Molve environment. Obtained results showing the C_{98} average annual limit values were under 5 $\mu g/m^3$.

As explained above, the practical experience has revealed that the LO-CAT® desulfurization unit, under conditions of low H_2S content and low pressure gas, fulfills its purpose and existing environmental criteria, along with significant cost, primarily for power and chemicals.

LO-CAT® PROCES

LO-CAT® je naziv za tehnološki proces zaštićen licencom ARI Technologies Inc. Palatine, Illinois, USA

LO-CAT postrojenje je proizvodna jedinica uključena u sustav centralne plinske stanice MOLVE III, u kojoj se obrađuje ugljični dioksid i sumporovodik (CO_2/H_2S) izdvojeni aminskim postupkom iz prirodnog plina.

Proces se temelji na pretvorbi H_2S u elementarni sumpor apsorpcijom na slijedeći način:

$$H_2S(plin) + H_2O(kapljevina) \rightarrow H_2S(kapljevina) + H_2O(kapljevina) \quad (1)$$

Prva ionizacija

$$H_2S\ (kapljevina) \rightarrow H^+ + HS^- \quad (2)$$

Druga ionizacija

$$HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-} \quad (3)$$

Oksidacija

$$S^{2-} + 2(Fe\text{-}kelat)^{3+} \rightarrow S^0(kruti) + 2(Fe\text{-}kelat)^{2+} \quad (4)$$

Ukupna reakcija

$$H_2S(plin) + 2(Fe\text{-}kelat)^{3+} \rightarrow 2H^+ + 2(Fe\text{-}kelat)^{2+} + S^0 \quad (5)$$

Izdvojeni CO_2/H_2S dovodi se u apsorber gdje se H_2S otapa u otopini koja sadrži feri ione u kelatnom kompleksu. Nakon otapanja H_2S se ionizira u dva stupnja. Feri ion iz otopine oksidira sulfid ione u elemetarni sumpor i pri tome prelazi u fero ion.

Za efikasno odvijanje procesa potrebno je održavati pH otopine između 8-8.5 što se postiže kontinuiranim dodavanjem KOH.

Osim KOH u otopinu se dodaju i katalizatori ARI 310 i ARI 310M za održavanja kelata željeza na potrebnoj koncentraciji, te povremeno ARI 400 radi zaštite od bakterijskog djelovanja, odnosno ARI 600 za poboljšanje taloženja nastalog elementarnog sumpora.

Fero ion se u oksidatoru regenerira ponovno u feri ion oksidacijom sa zrakom, prema sljedećim reakcijama:

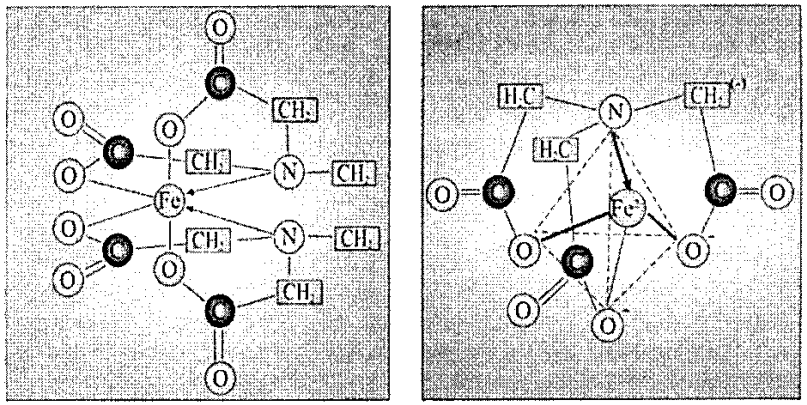
$$\tfrac{1}{2}\,O_2(plin) + H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}\,O_2(kapljevina) + H_2O \quad (6)$$

$$\tfrac{1}{2}\,O_2\,(kapljevina) + H_2O + 2(Fe\text{-}kelat)^{2+} \rightarrow 2(OH)^- + 2(Fe\text{-}kelat)^{3+} \quad (7)$$

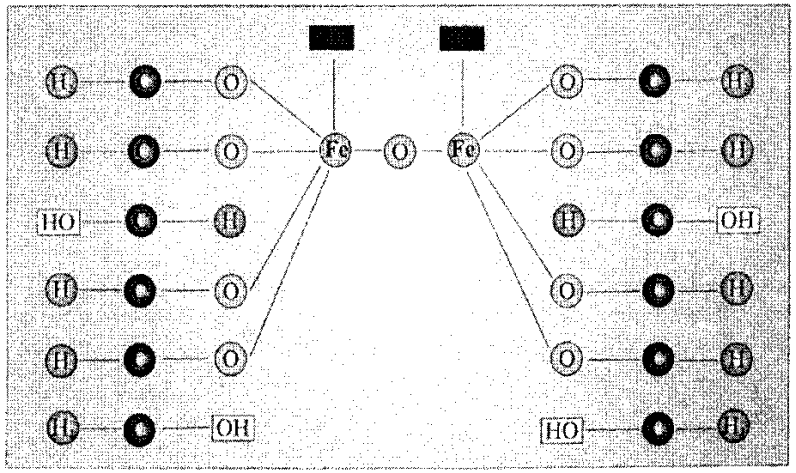
Ukupna reakcija

$$\tfrac{1}{2}\,O_2(plin) + H_2O + 2(Fe\text{-}kelat)^{2+} \rightarrow 2(OH)^- + 2(Fe\text{-}kelat)^{3+} \quad (8)$$

Regenerirana otopina se iz oksidatora vraća u apsorber, a dio se odvodi u taložnik gdje se koncentrira na 10-15% mas. sumpora. Takav mulj se potom filtrira da bi se dobio sumporni kolač sa sadržajem elementarnog sumpora 30-40%, a ostatak čini voda te oko 3% soli.



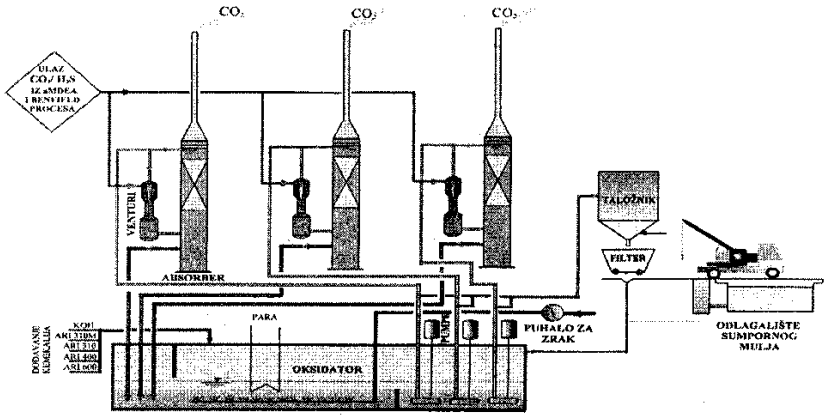
A - KELAT STRUKTURA



B - KELAT STRUKTURA

KELAT **A** i KELAT **B** su kemijske komponente LO-CAT katalitičke otopine koji održavaju željezo u otopini, sprečavajući njegovo taloženje. Koncentracija kelata određuje se HPLC metodama. Kelat A se odjeljuje na RP koloni IB-SIL 5C8, koristeći mobilnu fazu sastavljenu od 0,01 M $Cu(NO_3)_2$, 2% CH_3COOH, 0,2% $C_{16}(CH_3)NH_4Br$, te UV detektor (290) mm. Kelat B se odjeljuje na koloni Aminex-87C, koristeći vodu kao mobilnu fazu i RI detektor

Slika 1. Prikaz strukture kelata



Slika 2. Prikaz LO-CAT® procesa na CPS Molve III

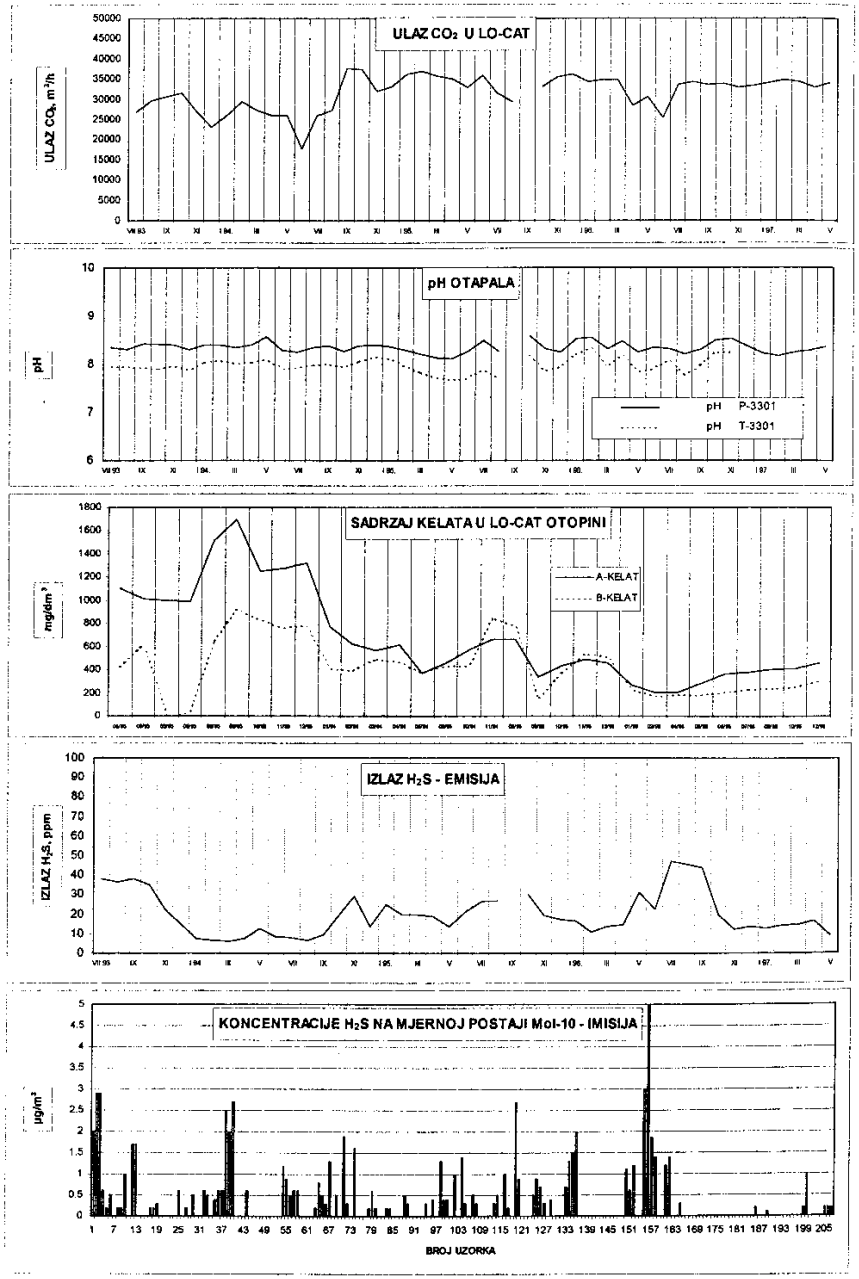
Zbog malih količina (manje od 1 t/dan) i visoke vlažnosti teško je pronaći ekonomski interes i zainteresiranog partnera za njegovo preuzimanje. Za sada se takav sumporni mulj odvozi u Petrokemiju Kutina gdje se koristi za proizvodnju sumporne kiseline.

U svijetu se takav sumpor namješava sa umjetnim gnojivima ili se koristi u građevinskoj industriji kao dodatak asfaltu ili proizvodima od betona.

S obzirom na visoku kvalitetu dobivenog sumpornog mulja Naftaplin istražuje određena rješenja koja bi ovakvom proizvodu dala i financijsku dimenziju u pozitivnom smislu.

Zaključak

1. Gospodarenje postrojenjem za zaštitu zraka s prihvatljivom koncentracijom emisije H_2S zahtjeva posebnu brigu, stalnu kontrolno- analitičku ocjenu i pažnju u radu s vrlo uskim granicama radnih parametara. To zahtjeva godišnji izdatak kroz pogonske troškove za LO-CAT® postrojenje na CPS Molve od 480.000 USD. Ova cijena zaštite zraka i/ili općenito okoliša, može se izraziti kroz cijenu proizvedenog sumpora u količini od 200 tona godišnje (2400 USD/tS°), odnosno kao satni trošak od 58 USD/h.
2. Najveći udio u pogonskim troškovima (oko 65%) odnosi se na energetske potrebe pogona pumpi za cirkulaciju apsorpcijske otopine i puhala za zrak. Drugi po visini u strukturi troškova su procesne kemikalije s udjelom od 12%, a dalje sljede održavanje, otprema proizvedenog sumpora, kemijske analize, te ostali pomoćni mediji (instrumentalni zrak, voda, para) i oprema.



Slika 3. Parametri LO-CAT® procesa

3. Od kemikalija najveći trošak predstavlja kelatno željezo. Optimiranje je pokazalo da se zadovoljavajući efekti dobivaju čak i s koncentracijom kelatnog željeza od 400 mg/dm³ otopine, u odnosu na početnu od 1000 mg/dm³.
4. Kelati su vrlo osjetljivi na razgradnju. Svi kemijski i radni parametri moraju se držati unutar uskih granica. Svaki zastoj postrojenja mora se strogo kontrolirati dodatkom biocida kako sulfatne bakterije ne bi utjecale na razgradnju. Bitan je i temperaturni režim, kao i odnos Fe^{3+}/ Fe^{2+}.
5. Proces je osjetljiv i sklon začepljivanju, ali uz stalnu kontrolu postrojenja i prethodni financijski izdatak daje očekivanu efikasnost uklanjanja H_2S veću od 92%.

   Najjeftinije i najefikasnije je raditi s originalnim kemikalijama od isporučitelja procesa. Zamjenske kemikalije bile bi skuplje i nesigurnije za konačnu efikasnost.
6. LO-CAT® jedinica predstavlja zatvoreni sustav cirkulacije otopine i aglomeracije sumpora i ne dolazi do ispuštanja tih fluida u okoliš.
7. Emisija H_2S mjeri se kontinuirano direktnim ubodom u cijev prije ispuštanja u atmosferu. Priprema uzorka kao i mjerenje obavlja se kontinuirano Houston Atlas procesnim analizatorima (3 kom.) po metodi ASTM D 4084-82.

   Imisija H_2S mjeri se po metodi ASTM 2385-81/90 uzorkovanjem 24 satnih uzoraka na minimalno 6 lokaliteta.

   Sustav monitoringa radne sredine sastoji se iz 24 komada senzora Model No ST 210 od General Monitors s mjernim područjem 0-20 ppm točnosti ± 10%. Granične vrijednosti od 7 ppm nisu bile prekoračene.
8. Aglomeriranje i ugušćenje sumpora odvija se kroz sustav apsorberi – oksidator – taložnik - posude za filtraciju obložene filcom - spremnici za cijeđenje i čuvanje. Proizvod je 30-50% sumporni mulj/kolač, a ostalo je voda s nešto soli. Zbog zaostale vode i zbog male količine od 200 tS°/god. nije pronađen ekonomski zainteresirani partner, te se sadašnje količine isporučuju za proizvodnju H_2SO_4 u petrokemiji.
9. Dozvoljena godišnja granična srednja vrijednost C_{98} za imisiju od 5 μg H_2S/m^3 nije bila prekoračena i u skladu je s Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka NN 101/96 i NN 2/97.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Vrgoč M.[1]

Kontinuirani nadzor emisije otpadnih plinova u energetici i industriji

Sažetak: *Potrebu kontinuiranih mjerenja emisije uglavnom veličina-SO_2, NOx,CO i prašine u dimnim plinovima kod postrojenja u energetici i industrijiodredjuje maseni protok pojedine veličine ili termička - normiranje emisijskih mjerenja snaga izvora kod velikih ložišta.Mjerni sustavi za nadzor emisije trebaju sadržavati i mjerenje odnosnih veličina tj O_2, temperature i tlaka dimnih plinova,te automatsku obradu i protokole emisijskih mjerenja na računalu. U članku je prikazan sustav za kontinuirani nadzor emisije na dimnjaku rotacione peći klinkera u TC KOROMAČNO -prvi ovakav sustav u Republici HRVASKOJ koji je u radu od svibnja 1997, te sustav nadzora emisije za TE PLOMIN 2- idejno rješenje,koji obuhvaća takodjer i kontinuirano mjerenje veličina za upravljanje postrojenja za odsumporavanje dimnih plinova i koji treba biti izveden do kraja 1998 godine.*

Ključne riječi: *nadzor emisije, mjerenje emisije SO_2 i NO_X, mjerenje emisije prašine, maseni protok dimnnih plinova, automatska obrada podataka*

Continuous Emission Monitoring of Exit Gases for Power- and Industrial Plants

Abstract: *The need for continious emission monitoring of exit gases in power and industrial plantsis determined by exceeding of massflow of pollutantsor firing thermal capacity limits of power plants accordining to local regulations. The measurement - emission data processingsystem should also contain the reference values of exit gases e.g. oxygen content,temperature and pressure andautomatic emisson data procesing and evaluation. The article presents the continious mesuring system of SO_2, NOx,dust,exit gases volume and temperature on thechimney of klinker kiln in cement factory KOROMACNOwhich is the first emission monitoring plant in Croatia,in operation since May 1997, and continious emissionmonitoring system for TPP PLOMIN 2 with FGD plant,which should be in operation till end of 1998 year*

Key words: *emission monitoring SO_2, NO_X, dust emission monitoring, norming of measurements, massflow of exit gases, emission data processing*

1 Marije Vrgoč, Matrel inž d.o.o., Zagreb

1. Uvod

Za utvrđivaje točkastih izvora emisije kod energetskih i industrijskih postrojenja, kod kojih je prema propisima (1),(2),(3),(5) potrebno provoditi povremena ili kontinuirana mjerenja emisije čestica ili plinova, koriste se dva osnovna kriterija:

- toplinska snaga ložišta u MJ/s u energetici - od vrlo malih do velikih ložišta
- kritični maseni protok u kg/h emisije pojedinih onečišćujućih tvari u industriji

Ovi kriteriji ujedno odredjuju,na osnovu rezultata prvih mjerenja emisije onečišćujućih tvari u otpadnom plinu ,koja se provode tokom probnog rada pojedinog novog pogona , potrebu te način i opseg emisijskih mjerenja svakog pojedinog pogona.

Prijedlogom Uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (1) od svibnja 1997 god., dodatno je odredjeno da svi korisnici postojećih stacionaranih izvora u Republici Hrvatskoj trebaju ,u roku od šest mjeeci od stupanja Uredbe na snagu ,izvršiti prva mjerenja emisije onečišćujućih tvari, što će omogućiti propisivanje načina i opsega emisijskih mjerenja. Utvrdjena povremena ili kontinuirana mjerenja pojedinih stacionarnih izvora emisije, tj nadzor emisije prema odredbama Uredbe, korisnici trebaju izvesti u roku od 18 mjeseci od stupanja Uredbe na snagu.

2. Kontinuirani nadzor emisije otpadnih plinova

Kontinuirana mjerenja pojedinih emisijskih veličina treba, po propisima (1), (2), (5), provoditi kada je stvarni maseni protok pojedine onečišćujuće tvari veći od kritičnog masenog protoka u kg/h. Kritični maseni protoci pojedinih najčešćih onečišćujućih tvari iznose :

• ukupne praškaste tvari	5	kg/h	
• emisija SO_2	30	(25)	kg/h
• emisija NO_X izražena kao NO_2	50	(25)	kg/h
• emisija CO kod ložišta	5	kg/h	
CO kod ostalih izvora	100	kg/h	
• anorganski spojevi klora u plinskom stanju, izraženi kao HCl	3,0	(1,5)	kg/h
• fluor i spojevi fluora u plinskom stanju, izraženi kao HF	0,5	(0,25)	kg/h

Iznosi u zagradama se odnose na prijedlog Uredbe RH ,te se mogu mijenjati do stupanja Uredbe na snagu.

Kod postrojenja u energetici kontinuirana emisijska mjerenja se provode djelomično kod srednjih ložišta (1) 5 do 50 MJ/s te u pravilu kod velikih ložišta više od 50 MJ/s,pri čemu sadržaj kontinuiranih mjerenja kao i pripadne dozvoljene granične vrijednosti pojedinih veličina zavise o vrsti goriva- kruto,tekuće ili plinsko gorivo- za pojedino ložište (1), (2), (3), (5).

Prilikom kontinuiranih mjerenja emisije čestica i plinova potrebno je takodjer mjeriti i odnosne veličine otpadnih plinova i to: sadržaj kisika u %, temperaturu, tlak, te volumen plinova na istom mjernom mjestu na kojem se provode i mjerenja emisijskih veličina. Poznavanje trenutačnih vrijednosti odnosnih veličina je potrebno radi normiranja mjernih veličina koncentracije čestica i plinova na iste uvjete prilikom nadzora održavanja graničnih emisijskih vrijednosti ,i to na: 273 K, 1013 mbar, i % sadržaja kisika u otpadnim plinovima propisan za pojedine vrste goriva i ložišta u energetici te tehnološke procese u industriji.

Pred opisanih kriterija za primjenu kontinuiranih mjerenja čestica i plinova kod emisije postoji cjeli niz dodatnih propisa koji su nužni za uređivanje ovog područja kao npr:

- postupak atestiranja mjernih uredjaja za kontinuirano mjerenje emisijskih veličina
- evaluacija,obrada i prikazivanje rezultata kontinuiranih mjerenja emisijskih veličina
- kalibracija i funkcionalno testiranje mjernih uredjaja

Prilikom definiranja sustava za kontinuirana mjerenja potrebno je prije svaga odabrati metodu mjerenja pojedinih mjernih veličina tj ekstraktivno ili direktno t.zv. IN SITU mjerenje.

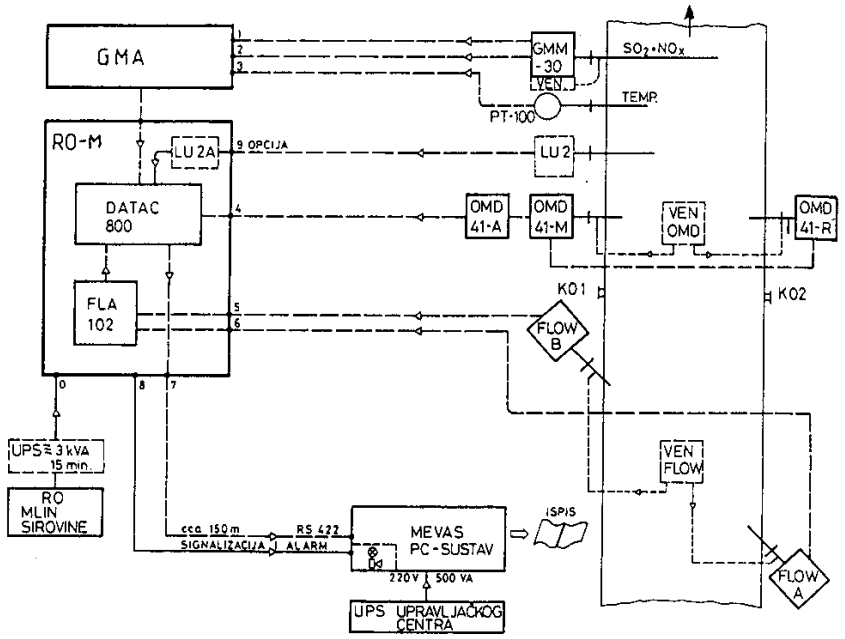
U posljednje vrijeme naročito kod srednjih i velikih ložišta u energetici, u cementarama,u procesnoj industriji i dr pretežno se, radi niza prednosti ,u Evropi primjenjuju direktna mjerenja emisijskih veličina na dimovodnom kanalu ili dimnjaku.

3. Kontinuirani nadzor emisije u industriji

Kontinuirani nadzor emisije onečišćujućih tvari kod industrijskih postrojenja specifičan je za svaki tehnološki proces tj vrstu industrijskog postrojenja iako se kod velike većine postrojenja kao stadardno rješenje nadzire emisija čestica ,te koncentracije SO_2 i/ili NO_X. Tehničke mogućnosti za primarno smanjivanje emisije iz tehnoloških procesa, zatim sekundarne mjere kao npr elektro- ili vrećasti filteri za smanjenje emisije čestica te cjelokupna regulativa nadzora emisije i obrade emisijskih mjerenja su po pojedinim vrstama industrij regulirani u nama bliskim propisima VDI. - npr za smanjenje emisije u cementarama VDI 2094 (4)

U Slici 1 je prikazan sustav za kontinuirani nadzor emisije otpadnih plinova rotacione peći klinkera tvornice cementa KOROMAČNO kao primjer nadzora emisije u industriji.

Projektno rješenje cijelog sustava tj odabir mjernih uredjaja i područja mjerenja pojedinih emisijskih veličina,raspored mjernih uredjaja na dimnjaku ,rješenje prijenosa obrade i normiranja svih mjernih veličina izradila je tvrtka MATREL Zagreb u prosincu 1996 god. (8). Kompletan sustav je isporučen, montiran, ispitan i pušten u redovan rad početkom svibnja 1997. god., kao prvi intergalni sustav za nadzor emisije otpadnih plinova u Republici Hrvatskoj.



Slika 1. Blok shema konfiguracije sustava za nadzor emisije u tvornici cementa KOROMAČNO

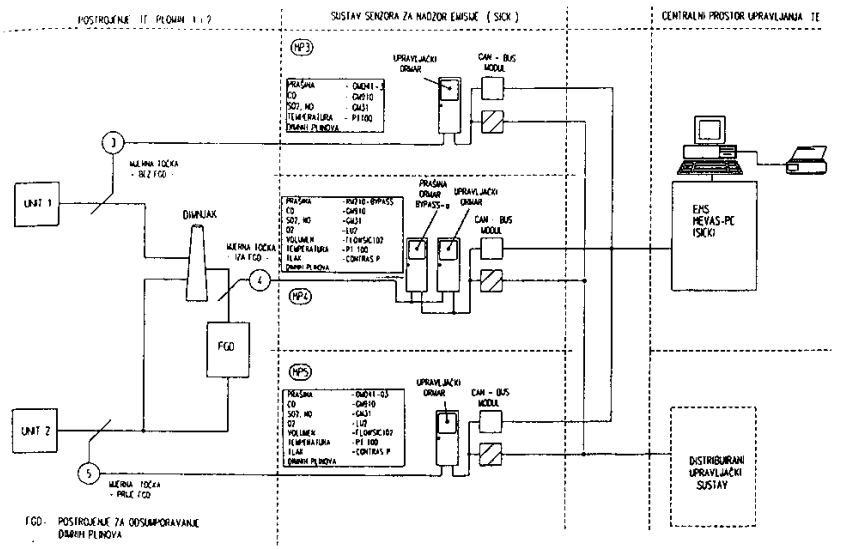
Sustav za kotinuirani nadzor emisije otpadnih plinova rotacione peći klinkera sadrži :

- mjerenje koncentracije čestica - uredjaj OMD41
- mjerenje koncentracije SO_2 i NO_X - uredjaj GM30
- mjerenje brzine i volumena dimnih plinova -uredjaj FLOWSIC102
- prijenos i automatska obrada emisijskih mjerenja - sustav MEVAS-PC

Sva mjerenja su izvedena IN SITU tj direktno na dimnjaku, a mjerni uredjaji su proizvodnje frime SICK AG., REUTE,NJEMAČKA.
Od odnosnih veličina potrebnih za normiranje emisijskih mjerenja se pored volumena mjeri i temperatura otpadnih plinova; postotni sadržaj kisika je posebnim mjerenjem utvrdjen oko 10,5% i u normalnom procesu se malo mijenja,te se za normizaciju vezano na sadržaj kisika upotrijebila konstanta Detaljniji podaci ovog sustava mjerenja nalaze se u (9).

4. Kontinuirani nadzor emisije u energetici

Sustav za kontinuirani nadzor emisije u energetici prikazan je na Slici 2 na primjeru TE PLOMIN 1 i 2 kao idejno rješenje. U realizaciji se nalazi dio sustava nadzora emisije za TE PLOMIN 2 dok će dio sustava za TE PLOMIN 1 slijediti nakon izgradnje elektrofiltera.



Slika 2. Sustav za nadzor emisije otpadnih plinova za TE PLOMIN 1 i 2

U slici su prikazane lokacije kao i sadržaj mjerenja na pojedinom mjernom mjestu MP 3, 4 i 5 emisijskih i odnosnih veličina u otpadnim plinovima pojedine TE

Investicije u ekologiju (primarno:zaštita zraka i voda) koje će se primijeniti tokom dovršenja izgradnje TE PLOMIN 2 su opsežne i iznose ca 44% ukupnih preostalih ulaganja za dovršenje TE PLOMIN 2. Obzirom da će se kao gorivo primijeniti uvozni ugljen, da je lokacija TE u turističkom području, a instalirana snaga TE 210 Mwel,poduzeti će se ,obzirom na čistoću zraka tj smajnjenje emisije otpadnih plinova niz primarnih mjera(10) i to:

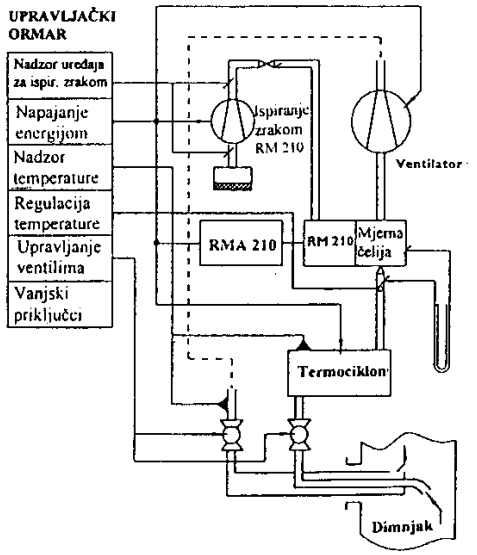
- Ugradnjom elektrostatskog filtera predviđa se smanjenje emisije čestica ispod granične vrijednosti od 50 (100) mg/m^3
- Smanjenje emisije NOx primarnim mjerama na ložištima kotla tako da se bez DENOX postrojenja može održavati emisija ispod granične vrijednosti od 650 mg/m^3
- Za smanjenje emisije SO_2 u odpadnim plinovima ugradit će se postrojenje za odsumporavanje - mokri postupak ,koje će emisiju dovesti unutar dozvoljenih graničnih vrijednosti prema propisima - 650 (800) mg/m^3

Sustav za kontinuirani nadzor emisije otpadnih plinova je sastavni dio ekoloških ulaganja , koji osim funkcije nadzora emisije u propisanim graničnim vrijednostima i podatka o masenom protoku pojedinih veličina, vrši i funkcije: nadzora i upravljanja postrojenjem za odsumporavanje reguliranjem doziranja otopine vapnenca u proces odsumporavanja otpadnih plinova (6)

kontinuiranim mjerenjem emisijskih veličina te odnosnih veličina otpadnih plinova omogućava stalan uvid u odvijanje procesa sagorijevanja u ložištima te nadzor ispravnosti rada uredjaja za pročišćavanje otpadnih plinova (elektrofilter,odsumporavanje) odn omogućuje utvrđivanje potrebe pravovremenog zahvata u uredjajima te održavanja predmetnih uredjaja (2)
Od predvidjenih mjernih metoda i uredjaja u sustavu kontinuiranog nadzora emisije kod TE PLOMIN 2 specifična su i nova rješenja mjerenja koncentracije čestica (prašine) u vlažnim dimnim plinovima nakon odsumporavanja te direktno IN SITU mjerenje koncentracije SO_2 i NO_x prije i nakon odsumporavajna otpadnih plinova. Uredjaji su proizvodnje SICK AG.

4.1 Mjerenje koncentracije čestica u vlažnom plinu - bypass sistem

Mjerenje koncentracije čestica uvlažnim otpadnim plinovima predstavljaloje znatne poteškoće obzirom na točnost mjerenja i poteškoće kod održavanja svedo razvoja druge generacijet.zv bypass sistema tipske oznake BSF koji su nakon dužeg ispitivanja od RWE Essen (11) i atestiranja kod TUV-a prihvaćeniBSF sistem se prema Slici 3 sastoji odspecijalne dvostruke sonde za izokinetičko izuzimanje otpadnog plina, koji se vodigrijanom kratkom sondom(ca 2 m) do termociklona u kojem se grijanjem na ca150 °C i vrtložnim strujanjem otpadni plinoslobađa vlage. Nakon toga se dovodi umjernu ćeliju gdje se metodom

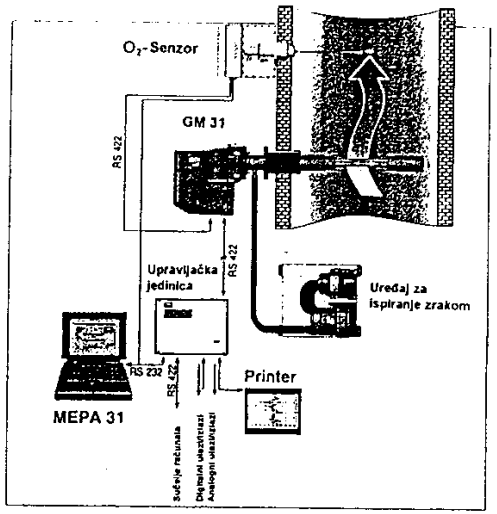


Slika 3. Shema bypass-sistema BSF za mjerenje koncentracije čestica u vlažnmplinovima

rasapnog svjetla mjeri koncentracija čestica od 0,15 mg/m³ na više.Nakon izvršenog mjerenja plinovi se pogonjeni ventilatorom putem iste dvostruke sonde vraćaju u dimnjak.

4.2 Višekomponentni uređaj za IN SITU mjerenje koncentracije plinova

Novorazvijeni uredjaj za IN SITU mjerenja koncentracije više komponenti plinova u otpadnom plinu tip GM31-x zadovoljava uz sve prednosti direktnog mjerenja na dimovodnom kanalugotovo sve zahtjeve sustava za kontinuirano merenje emisje plinova u industriji i energetici.



Slika 4. Komponente sistema GM31-x za mjerenje koncentracije plinova u otpadnom plinu

Komponenta (mg/m i. N.)		GM 31-1	GM 31-2	GM 31-3	GM 31-4	GM 31-5	GM 31-6	GM 31-7
SO2	min.	0-100	0-100	0-100		0-100	0-200	
	max.	0-30.000	0-12.000	0-12.000		0-1.000	0-8.000	
NO	min.		0-150	0-150	0-150	0-150	0-300	0-150
	max.		0-4.000	0-4.000	0-4.000	0-1.200	0-2.500	0-4.000
NO2	min.			0-100				0-100
	max.			0-4.000				0-4.000
NH3	min.					0-30		
	max.					0-100		

Točnost mjerenja + - 2% od krajnje vrijednosti mjernog područja za senzore GM 31-1, GM 31-2, GM 31-4, GM 31-5, GM 31-6,

Temperature Okolina - 20°do 55°C
Dimni plin max. 400°C kod kontinuiranog rada uređaja za ispiranje zrakom.

Slika 5. Uređaj GM31 - Izvedbe uredjaja sa mjernim područjima komponenata

Uredjaj GM 31 mjeri koncentraciju plinova SO2, NO_X, NO, NO_2,NH_3 direktno uotpadnom plinu u raznim kombinacijama i mjernim područjima prikazanim na Slici 5 Princip mjerenja je negativna korelacija plina tj. apsorpcija ultravioletnog svjetla na molekolama pojedinog plina po specifičnim krivuljama apsorpcije u UV području (8) Uređaj je neosjetljiv na prašinu i vlažnost u otpadnim plinovima radi relativnog diferencijalnog apsorpcijskog mjerenja, tenema poprečne osjetljivosti drugih plinova prema mjerenom plinu. Uredjaj mjeri istovremeno jednu ili više komponenti, ima automatki samotest nul točke i linearnosti mjerne krivulje i radi kontinuirano praktički bez potrebe održavanja. Točnost mjerenja iznosi 2%, a temperatura otpadnih plinova za standardno rješenje može iznositi 400 °C.

5. Automatska obrada i protokoliranje emisijskih mjerenja

Automatski prijenos, obrada, memoriranje te ispisi u obliku protokola ili dijagrama svih kontinuiranih emisijskih mjerenja se izvode na PC računalu pomoću odgovarajućeg software-a. Ovo važno područje sustava za kontinuirani nadzor emisije je uređeno propisima (2) (3) i (7) dok reguliranje istog u Republici Hrvatskoj predstoji u periodu nakon donošenja Uredbe (1).

U Slici 6 je je prikazan dio dnevnog protokola kontinuiranih emisijskih mjerenja na dimnjaku rotacione peći klinkera tvornice cementa KOROMAČNO na dan 15. 6. 1997.

Dnevni protokol kontinuiranog emisijskog mjerenja - prikazani karakteristični dijelovi protokola, ispisuje se svaki dan automatski u programirano vrijeme.

Dnevni protokol sadrži slijedeće osnovne dijelove i podatke :

- status pogona
- status svih mjernih uredjaja
- dnevne min./max i prosječne vrijednosti svih tehnoloških - CO, O_2, emisijskih i odnosnih veličina - temperatura i brzina/volumen otpadnih plinova. Emisijske su veličine prikazane kao pogonske i normirane mjerene vrijednosti koncentracije u mg/m³ te ukupni maseni protok u kg/h
- iznosi kratkoročnih 1/2h-200% i dnevnih-100% limita graničnih emisijskih vrijednosti u mg/m³
- protokol automatski ispisuje sva prekoračenja kratkoročnih i dnevnih limita-samo za normirane mjerene emisijske veličine
- za emisiju NO_X te prašinu prika-zano je raspoređivanje svih 1/2 dnevnih prosjeka u klase 1-20 21 i 22 prema propisima
  Klase su veličine 10% granične vrijednosti emisije svake veličine tako da klasa 10 predstavlja graničnu vrijednost dnevnih prosjeka, a klasa 20 graničnu vrijednost svih 1/2h prosjeka
- protokol prikazuje povrede odn. održavanje pravila 97% tj. da 3% svih mjerenjih 1/2h prosjeka na nivou godine može prekoračiti 120% dozvoljene granične vrijednosti tj iznos iznad klase 12

Daily overview Page 1

Evaluation: 15.06.1997 for: Koromacno_1 (A1) DM: 2 Request: manual 17.07.1997 13:56

Operating status of the plant: 0.00 hrs | 6.00 hrs | 12.00 hrs | 18.00 hrs | 24.00 hrs — = in operation = not in operation = no recording

Operating time: 24 Hours 0 Minutes

Measured value status 0.00 hrs | 6.00 hrs | 12.00 hrs | 18.00 hrs | 24.00 hrs

brzina, CO_1, CO_2, NOx, NOx_M, NOx_N, O2_1, O2_2, prasina, prasina_M, prasina_N, SO2, SO2_M, SO2_N, temp — 24 h 00

= O.K. = not O.K. = no recording

Measured value overview/limit values

Measured variable(CIMe.)	Unit	Minimum	Maximum	DailyMV	Short-termLV	DailyLV
brzina (1)	m/s	8,445	9,364	8,831		
CO_1 (1)	ppm	332,2	1292,0	495,8	20000,0	10000,0
CO_2 (1)	ppm	70,7	984,1	215,9	20000,0	10000,0
NOx (1)	mg/m³	232,7	353,4	293,9	2600,0	1300,0
NOx_M (1)	kg/h	30,17	46,41	39,14	150,00	60,00
NOx_N (1)	mg/Nm³	379,8	561,4	478,5	2600,0	1300,0
O2_1 (1)	%	2,304	4,435	2,995		
O2_2 (1)	%	,912	3,408	1,753		
prasina (1)	mg/m³	50,06	67,29	54,31	100,00	50,00
prasina_M (1)	kg/h	6,49	9,03	7,24	20,00	10,00
prasina_N (1)	mg/Nm³	80,57	112,19	88,57	100,00	50,00
SO2 (1)	mg/m³	8,49	18,52	12,06	800,00	400,00
SO2_M (1)	kg/h	1,12	2,57	1,61	100,00	50,00
SO2_N (1)	mg/Nm³	13,50	31,99	19,75	800,00	400,00
temp (1)	°C	111,04	151,50	127,26		

Absolute limit value violations

15.06.1997 01:00:00 G A1 prasina_N : Short-term high limit value violated Limit: 100,00mg/Nm³ Value: 106,67mg/Nm³
15.06.1997 07:30:00 G A1 prasina_N : Short-term high limit value violated Limit: 100,00mg/Nm³ Value: 102,73mg/Nm³
15.06.1997 08:00:00 G A1 prasina_N : Short-term high limit value violated Limit: 100,00mg/Nm³ Value: 107,23mg/Nm³

Class frequency short-term values 28.05.1997 to 15.06.1997

Component	NOx_N (1)			prasina (1)			prasina_M (1)		
Class width	130,0			5,00			1,00		
Unit	mg/Nm³			mg/m³			kg/h		
	Day	Year	CF	Day	Year	CF	Day	Year	CF
Class 1	0	0	0,0	0	0	0,0	0	0	0,0
Class 2	0	0	0,0	0	0	0,0	0	0	0,0
Class 3	1	6	0,7	0	0	0,0	0	0	0,0
Class 4	40	232	27,1	0	0	0,0	0	0	0,0
Class 5	7	292	60,4	0	0	0,0	0	0	0,0
Class 6	0	198	82,9	0	0	0,0	0	5	0,6
Class 7	0	83	92,4	0	0	0,0	22	319	38,1
Class 8	0	49	97,9	0	0	0,0	20	408	85,1
Class 9	0	9	99,0	0	0	0,0	5	78	94,2
CLass 10(DLV)	0	2	99,2	0	42	4,9	1	18	96,4
Class 11	0	3	99,5	35	469	60,0	0	17	98,4
Class 12	0	1	99,7	7	218	85,7	0	3	98,7
Class 13	0	3	100,0	5	60	92,7	0	4	99,2
Class 14	0	0	100,0	1	23	95,4	0	2	99,4
Class 15	0	0	100,0	0	19	97,6	0	1	99,5
Class 16	0	0	100,0	0	8	98,6	0	1	99,6
Class 17	0	0	100,0	0	1	98,7	0	0	99,6
Class 18	0	0	100,0	0	2	98,9	0	2	99,9
Class 19	0	0	100,0	0	3	99,3	0	1	100,0
CLass 20(SLV)	0	0	100,0	0	1	99,4	0	0	100,0
Class 21	0	0	100,0	0	1	99,5	0	0	100,0
Class 22	0	0	100,0	0	4	100,0	0	0	100,0
Sum K1-K22	48	878		48	851		48	851	
97% rule	100,0	99,9		93,8	89,7		100,0	98,9	
1,2*DLV-1,2*DLV+CI	0	2		3	34		0	2	

Class frequency daily mean values 28.05.1997 to 15.06.1997

DMV < DLV	1	19	100,0	0	1	5,3	1	19	100,0
DLV < DMV < DLV+CI	0	0	100,0	0	3	21,1	0	0	100,0
DMV > DLV+CI	0	0	100,0	1	15	100,0	0	0	100,0
No DMV calculated	0	0		0	0		0	0	

Slika 6. Dnevni protokol kontinuiranih emisijskih mjerenja na dimnjaku peći klinkera cementare KOROMAČNO

Sustav ispisuje i godišnji protokol vrlo sličnog sadržaja kao i dnevni protokol emisijskih mjerenja.
Sustav za automatsku obradu svih emisijskih mjernih veličina omogućuje slobodno formiranje raznih dijagrama te ispise istih po pozivu ili automatski. Moguće je i povezivanje sa modemom nadležnih državnih organa za nadzor emisije, što omogućavakontinuirani pristup svim podacima sustava kontinuiranog mjerenja emisije
Na području uvođenja tj konkretne izgradnje i korištenja sustava za kontinuirano mjerenje onečišćujućih tvari u dimnim plinovima u Republici Hrvatskoj načinjeni su prvi značajni koraci izgradnjom sustava za kontinuirani nadzor emisije na dimnjaku rotacione peći klinkera u cementari KOROMAČNO.
Zakonska regulativa ovog području će donošenjem Uredbe (1) ,za očekivati je, pokrenuti aktivnosti pored izvedbe prikazanog koncepta za nadzora emisije za TE PLOMIN 1 i 2 kod niza korisnika postrojenja u enregetici i industriji u Republici Hrvatskoj čime ćemo se uključiti u suvremena kretanja na ovom području u Evropi.

Literatura

1. Prijedlog uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, Državna uprava za zaštitu okoliša Republike Hrvatske, Zagreb, svibanj 1997.
2. Die neue TA-LUFT , Rechtsstand Maerz 1997, WEKA Verlag D-8901 Kissing
3. 13.Verordnung zur Durchfuehrung des Bundes-Immissionschutzgesetzes (Verordnung ueber Grossfeuerungsanlagen - 13.BImSchV) vom 22. Juni 1983.
4. VDI Richtlinie VDI 2094 - Emissionminderung Zementwerke, September 1985
5. Uredbo br 2505 o emisiji snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja, Uradni list Republike Slovenije br. 73 od 25.11.1994, Str 4166-4172
6. Gupa autora : Nachruestungvon Entschwefelungsanlagen in Braunkohlekraftwerken der neuen Bundeslaender am Beispiel des Kraftwerkes Jaenschwalde (3000 MW), BWK/TU UMWELT-Spezial, Maerz 1994, SeiteK13-K22
7. Richtlinien ueber die Auswertung koninuirlicher Emissionmessungen,GMBI 1988 Seite 426, RdSchr.d. BMU vom 26.7.1988.
8. Mr.M.VRGOČ : Sustav kontinuiranog nadzora emisije dimnih pllinova rotacijske peći za proizvodnju portland cementnog klinkera, XVII Savjetovanje o tehničkim dostignućima u proizvodnji cementa, Split 3.-5.travnja 1997, Zbornik radova ,Strana F19-F29
9. Projektna dokumentacija MATREL Zagreb: Sustav kontinuiranog nadzora emisije otpadnihplinova na dimnjaku rotacione peći klinkera cementare KOROMAČNO, prosinac 1996.
10. Mr. D. KOPJAR: Dovršetak izgradnje termoelektrane PLOMIN 2, EGE br 13/96 Str 37-40
11. S. BINARIS,W.KREMER,K.MENZEL : Bypass-System zur Messung des Staubgehaltes im feuchten Rauchgass hinter Rauchgasentschwefelungsanalgen, Kraftwerk und Umwelt 1995,Seite 79 bis 83

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Weiler H., Brüggendick H.[1]

STEAG's Flue Gas Cleaning Installations in Coal Fired Power Stations

1. Introduction

STEAG is an independent power producer in Germany and is operating more than 5,400 MWe mainly bituminous coal fired power stations. As a result of the 1983 Large Combustion Plants Directive (LCPD) about 46,000 MW of thermal power station capacity in Germany has been equipped with desulfurization facilities to date. Approximately 66 % of FGD capacity in the unified Germany is for bituminous coal fired plants (STEAG's share 13 %), 32.5 % for lignite and 1.5 % for residual oil.
According to the Large Combustion Plants Directive (LCPD) the SO -concentration in the treated flue gas must be below 400 mg/Nm³ and the SO^2-removal efficiency above 85 %, the NOx-concentration in the treated flue gaš must be below 200 mg/Nm³. All of STEAG's power stations are fitted with flue gas cleaning installations for SO_2-abatement and NO_x-reduction..
Earliest wet FGD installation in STEAG's power stations were slip stream facilities with treatment of 30-60 % of the total flue gas volume. Such plants began operation at Bergkamen in October 1981 and at Voerde in October 1982. This report concentrates primarily on the operating experience gained with the wet limestone/gypsum desulfurization process. Until today STEAG has gained operating experience from more than 1 million FGD operating hours and from approximately 700,000 DeNOx plant operation hours.
The coal quality used in STEAG's power stations varies in a broad range. Approximately 40 % of the units are fired with high grade (calorific value 25-30 MJ/Kg and low sulfur content) and 60 % of the units are fired with low grade coal (calorific value 19-22 MJ/kg, middling coal) with high sulfur ash- and chloride-content, resulting in SO_2 flue gas concentrations up to 4,500 mg/Nm³. The specific emission factor before and after the retrofit of STEAG's power stations with FGD plants was 8.4 kg SO_2/MWh and is now 0.7 kg SO_2/MWh, this repre-

1 Helmut Weiler, Hermann Brüggendick, STEAG Aktiengesellschaft, Essen

sents a reduction of more than 90%. An overview on STEAG's FGD installation together with essential design and operating data is given in table 1.

Table 1. Overview of STEAG-Power Stations and FGD -Installations

Power Station	Capacity [mWe]	Furnace System	FGD Design Data				
			SOx-Inlet Conc. [mg/m³ normal cond.]	Process / Absorbent	Byproduct [t/h] (Gypsum)	Operating hours (up to 12/96)	Operational since
Bergkamen	750	dry ash	2,600	wet scrubber lime	18.0	110,000	10/81
Voerde A/B	710 / 710	dry ash	2,100	wet scrubber lime	14.5 / 14.5	95,000 / 95,000	10/82
Herne 1+2/3	2 x 150 / 300	slag tap	4,300	wet scrubber lime / limestone	13.5 / 13.5	68,000 / 66,000	1/87
Herne 4	500	dry ash	4,650	wet scrubber lime / limestone	30.0	51,000	9/89
Lünen 10/11 (until 10/94)	150 / 350	slag tap	3,850	wet scrubber lime / limestone	6.0 / 12.5	48,000 / 65,000	4/88
Siersdorf	160	slag tap	2,700	semi-dry lime (circulating fluid bed)	3.0 (spray absorption product)	43,000	5/88
Walsum 7 / 9	150 / 410	dry ash	4,000	wet scrubber lime / limestone	6.5 / 18.0	22,000 / 69,000	10/88
West 1 / 2	350 / 350	slag tap	3,850	wet scrubber lime Limestone	12.5 / 12.5	62,000 / 62,000	2/88
Leuna	3 x 115 (thermal)	oil	7,000	wet scrubber lime / limestone	7.0	500	12/96

Because STEAG has executed consultancy services for other clients, STEAG has gained extensive experience from planning, supervising and operating of FGD plants downstream of lignite and oil fired boilers.

2. Selected FGD-Processes for STEAG Power Plants

The German legislation requires at the stack outlet a temperature of at least 72°C, therefore reheating of the treated flue gas is necessary.

The waste regulation requires the production of an usable by-product from the FGD process.

From the different commercial available FGD processes, STEAG has selected for larger boiler the wet lime-/lime stone-gypsum- and for smaller units a semi dry process (CFB-absorber) for the flue gas desulfurization. The reasons for this decision have been:

- total costs (investment and operation)

- technical status
  - simple and reliable technology
  - proven systems and components
- high availability demonstrated by reference plants

The principal wet limestone/gypsum scrubbing technology applied in STEAG's power stations since 1987 is presented in (fig. 1).

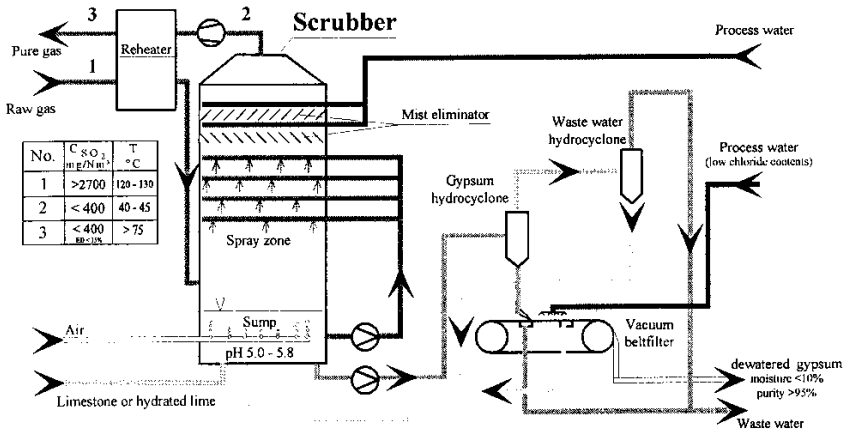


Figure 1. Flowsheet Flue Gas Desulphurization Plant

The pure spray-tower scrubber is preferred by STEAG, to avoid the constantly necessary cleaning of the internals. The wet scrubbing systems are of the single loop type.

A regenerative gas/gas reheater (Ljungstroem type) is installed for the gas reheating. To overcome the pressure loss of the FGD-plant a booster fan is installed on the clean gas side between scrubber outlet and reheater entrance, thereby avoiding raw gas bypassing of the absorber via the rotary gas reheater.

The gypsum with a moisture content < 10 % is transported to silos or closed halls. STEAG's FGD plants are designed for the use of limestone, only the first plants in Bergkamen and Voerde are based on lime as absorbent. Due to sales reasons - offering a higher gypsum quality - limestone as absorbent was substituted by quick lime.

The effluent of the FGD plant has to be treated by an additional waste water treatment plant to meet the German waste water standards.
The energy consumption of STEAG's FGD plants is between 1.3 to 1.5% of the desulfurized power station capacity.

STEAG is selling all its gypsum produced approximately 500,000 t/year to the construction industry. STEAG has installed and is operating at Voerde site a gypsum briquetting facility using a high density roll press with a production capacity of 200,000 t/year.

For the power station Siersdorf a semi dry SO_2 absorption system was chosen as the most economical solution. The FGD plant consist of 2 lines, each with a flue gas volume of 350,000 Nm³/h. Each line includes one circulating fluid bed absorber made from carbon steel, one ESP, one axial booster fan and a steam reheater.

3. STEAG's Operating Experience

Especially critical components in the flue gas path can affect the availability and reliability of a FGD plant. These components are listed below:

- Corrosion protection of scrubber and flue gas ducts
- Droplet separator
- Flue gas booster fan
- Flue gas reheating,

3.1 Corrosion Protection and Materials

The use of rubber lining in the scrubbers, pipes and low temperature ducts has been preferred by STEAG for protection against the corrosive effects of the scrubbing slurry. STEAG has experience for more than 15 years with rubber lined scrubbers downstream of the bituminous coal fired boiler in the power station Bergkamen. These first two scrubbers with butyl rubber lining not insulated in outdoor type are in operation for more than 100,000 hours.

The quality of the rubber lining is checked periodically by STEAG's quality assurance inspectors. It is STEAG's strategy to use the quality assurance inspections as a basis for the life-time prediction of the corrosion protection materials. This strategy is very helpful for the planning of the necessary rehabilitation measures, necessary rehabilitation time and beginning of rehabilitation work.

To avoid a break down of rubber lining and corrosion protection after a short time STEAG makes all efforts to detect by carefully executed inspections during the commissioning phase all material and application faults and repair them immediately.

Considering the glass flake/resin coating of the clean gas ducts, the material behaviour in lignite FGD facilities was considerably worse than in bituminous coal FGD facilities. The reason for this was the higher scrubber temperature.

3.2 FGD Booster Fan

When the booster fan is installed on the raw gas side before the regenerative heat exchanger it is STEAG's experience no severe problems occurred e.g. FGD Berkamen more than 100,000 operating hours.
STEAG's power stations which were fitted later with FGD systems have installed a non leakage free heat exchanger system of the Ljungstroem type. To avoid the leakage from the dirty raw gas side to the clean gas side the FGD booster fan is installed immediately after the scrubber outlet as a so called wet fan.
Originally STEAG used 9.4460 Cu as blade material. In order to prevent deposits and corrosion, water was injected either constantly or at intervals. In general the blades of the wet fans are now made of the materials Euzonit or Inconel 625, which is very expensive. The fan speed of the wet fans in STEAG's FGD plants is mostly 750 rpm in order to avoid abrasions at the blade ends. To avoid a blade break during fan operation non destructive examinations are executed periodically by STEAG's QA inspectors. Beside other examinations many investigations are carried out for each blade of the fan. The sum of the individual test results is the basis for the decision to further use of the blade.

3.3 Reheating

Reheating of pure gas up to 72°C at least is required by the emission control act (LCPD).
As a result of energy economics in the middle of 1980 in Germany STEAG has chosen the application of regenerative reheat means. The operation of the Ljungstroem heat exchanger causes some problems. Cleaning during operation by means of compressed air and high-pressure water has do be done at certain intervals.
The status of the enamelled heating plates in the rotary reheater has to be checked permanently and careful by quality inspectors. STEAG has developed in cooperation with a supplier a enamel material with a higher corrosion resistance. STEAG is now testing heating plates coated with this new material in a rotary reheater.
STEAG has also replaced the very costly plastic elements in the Ljungstroem heat exchanger because of the relatively low service life. The price for these new tubular plastic elements is one third of the former elements.
The repeatedly observed transfer of H_2SO_4 and HF from the raw to the clean gas side in Ljungstroem heat exchangers causing the discharge of acid particles can be almost completely prevented by injecting small quantities of an alkaline additive, e.g. calcium hydroxide $Ca(OH)_2$.
STEAG has tested from June 1992 until May 1994 two new heat exchanger systems which work on a recuperative basis. These are leakage-free and enamelled steel, different alloys and PVDF resp. PTEE are used as materials. General can be stated that effective cleaning measures are necessary on the raw gas side, to achieve a proper operation.

3.4 Water Droplet Separators

Another system which can strongly influence the availability of the FGD plant is the demister at the scrubber outlet. In former days with single stage demisters and low droplet removal efficiencies troubles e.g. blocking and deposits could arise in the installations downstream of the demister. With the two-stage mist eliminators used today droplet contents of < 50 mg/Nm³ can also be attained in continuos operation. There should be sufficient space between the first and second demister layer for inspection or if necessary for cleaning. Determination of the optimal washing program must be achieved through experimentation.

4. Limestone/Lime Management

To achieve a good position in the gypsum market a gypsum quality which fulfil the highest quality has to produced requirements of the gypsum industry. This goal could only met by substitution of the used limestone by quick lime, this has a lot of additional advantages in comparison with limestone, which are listed in table 2.

Table 2. Comparison of Quicklime and Limestone Use in FGD Plants

Parameter	Absorbent	
	quicklime CaO	limestone CaCO3
Power consumption of recirculation pumps	60 - 75 %	100 %
Mol. stoichiometric ratio	< 1.01	1.02 - 1.04
Gypsum quality		
· purity	98 - 99 %	95 - 98 %
· whiteness	≈ 80	≈ 60
Residues from wastewater treatment	60 - 70 %	100 %
Maintenance cost	80 - 90 %	100 %
Transport cost for the absorbent per t SO2 removed	54 %	100 %

5. NO_x-Control Means

5.1. Combustion Modification

Combustion modification have been routinely applied, especially on dry bottom ashed boilers, as a partial response but the 200 mg/Nm³ limit is well beyond the capability of improved bituminous coal combustion.
With the existing 350 MW slag tap furnaces, STEAG has achieved almost stoichiometric combustion by changing the air distribution and by installing new burners and front wall air nozzles. To protect the chamber walls, an air blanket

has been provided. In addition, improved combustion and ignition characteristics were achieved by the installation of new coal classifiers. By these measures, emission levels of 1,200 to 1,300 mg/m³ NOx are achievable. Slag tap furnaces of the 150 MW units already had the best possible burners, and so a NO_x emission level of 1,100 mg/m³ has been achieved.

The development of new burner techniques on low cost basis led to new economic calculation for the retrofit of the existing burners in power stations. Voerde A and B are already fitted with the new burners, they achieve a NOx concentration of 600 mg/Nm³.

The firing systems for the new power plant units Walsum 9 and Herne 4 are designed for 550 and 400 mg/m³ NOx respectively. For Walsum 9, STEAG has developed, together with the supplier, a concept which guarantees a level of 550 mg/m³. This includes burners with adjustable twist in the tangential firing as well as the possibility of varying the air feed in the burner.

In the Herne 4 power plant, mixing stage burners with additional fuel/air nozzles and further air nozzles for after-burning are installed.

5.2. Application of SCR

The catalyst principally applied in Japan, and subsequent also now in West Germany, is a ceramic-based type containing titanium dioxide, Vanadium Pentoxide and small proportions of heavy metals.
More than 35,000 MWe of power plant capacity in Germany is now equipped with SCR-systems in high dust or tail end application.

5.3. STEAG's operating Experience with NOx-Reduction Systems

Based on a extensive testing and investigative study STEAG decided to apply high dust SCR to all dry bottom boilers irrespective of coal sulphur level. This includes honeycomb type for three units aggregating 2,100 MWe (Bergkamen and Voerde A/B) firing high-grade coal, and plate type for 410 MWe. Walsum 9, a cogeneration plant using ballast coal. Test work with wet bottom boilers indicated that their high operating temperature, 200 to 300°C higher than dry bottom, along with greater ash content and recycle of fly ash catch for remelting, calls for cold-side SCR so as to obtain acceptable catalyst life guarantees and to avoid catalyst poisoning/ageing due to coal impurities, principally arsenic. This decision was applied to seven wet bottom boilers aggregating 1,850 MWe (Herne 1-3, Lünen 10 and 11 and West 1 and 2) all of which are provided with honeycomb type catalyst. Due to site specific space problems 150 MWe, wet bottom Walsum 7 has been equipped with a low-dust SCR facility using plate catalyst, the reactor (and necessary temperature-boosting heat exchange equipment) being installed between electrostatic precipitator and FGD. The 500 MWe dry bottom ashed Herne 4 is a new ballast-coal fired unit with gross NO_x emission limited

by advanced multi-stage combustion design to only 400 mg/Nm^3, i.e. 200 ppmv. Accordingly SNCR has been applied to achieve NO_x emission compliance. However, SNCR has proved effective only during steady-state operation. During load changes an adequate NOx reduction could not be maintained. Therefore the SNCR-system was substituted by high dust SCR-system using a three level catalyst bank.

STEAG's substantial operation experience can be summarized as follows:

- The plate type catalyst appears to be less susceptible to fouling and abrasion by fly ash.
- Honeycomb catalyst, selected for tail end applications need no soot blowing.
- The NH_3 slip with fresh catalyst is generally barely detectable. In high dust installations, almost 70 - 80 % of the ammonia slip is absorbed on fly ash particles. Only in firing of low ash coal and with higher ammonia slip the marketability of fly ash is affected.
- The flue gas SO_3 concentration downstream of the catalyst is increasing and has caused sometimes significant corrosion.
- STEAG has developed and is using special catalyst exchange strategies to use the remaining catalyst activity for extended service life.

6. Maintenance

STEAG uses for the maintenance work a combination of preventative and condition-oriented maintenance. This strategy is foreseen for important components represented only once in the plants and which influence availability directly, e.g. fan and heat exchanger.
By developing special repair methods STEAG's annual budget for maintenance and repairs could be decreased from 3.5 % to 2.5 %. The annual expenditure for maintenance and repairs of the semi dry FGD amounts to 1-1.5% of the mechanical, I+C and electrical investment.

7. Availability

Problems occurred after commissioning could be overcome in a short time and nowadays the availability of STEAG's FGD plants is comparable with the boiler availability. The total unplanned outage time of all STEAG's FGD plants in 1993 amounts to 266 hours representing an overall availability of 99.9%. In 1994 the FGD-outage time was 952 hours, mainly caused by corrosion problems of the ESP in the semidry FGD plant (886 hours), therefore the overall availability decreased to 99.56%. But in 1995 the availability increased up to more than 99.95%.
Cost optimised design, selected quality of the equipment in conjunction with a quality assurance program during construction and later operation of the FGD

plant form the basis for the high plant availability. Beside STEAG's maintenance strategy, it must be emphasized that STEAG's well skilled workers have a great share in the successful FGD plant operation.

References

1. H. Weiler and W. Ellison. „Progress in European SO_2 and NOx Emission Control" First Combined FGD and Dry SO_2 Control Symposium, St. Louis, Missouri, October 1988.
2. J. Knospe. Experience with the Operation and Maintenance with FGD Units. VGB Kraftwerkstechnik, Vol. 69, No. 9, Sept. 1989.
3. H. Breidenbach, P. Höhmann. STEAG's Operating Experience with FGD Plants in 700 MW-Bituminous coal Boilers. Proceeding VDI Special Report on Flue Gas Cleaning Experience, Darmstadt, Febr. 1986, P. 47 - 51.
4. H. Weiler, The German FGD Experience, Presented at the Workshop on Possibilities of Refurbishing Fossil-Fired Power Stations Taking into Account Environmental Requirements, Ankara, Turkey, 29 March - 2 April 1993.
5. H. Weiler, U. Hartmann. Results from Leakage Free Heat Exchanger Pilot Plants installed in a limestone Gypsum FGD. VGB Conference Kraftwerk und Umwelt, Essen, 1993.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Alebić-Juretić, A.[1] i Šojat V.[2]

Kemijski sastav oborina sa dvije postaje u rijeci

Sažetak: *Uspoređeni su rezultati analize oborina sakupljenih tijekom razdoblja ožujak 1990-svibanj 1991. na dvije postaje u Rijeci. Prva se postaja nalazi u širem centru grada, na terasi Zavoda za javno zdravstvo, na visini od č 30 m te stotinjak metaka udaljena od mora. Druga je postaja Državnog hidrometeorološkog zavoda u Rijeci, postavljena na 1.5 m od tla, na livadi u predgrađu, 120 m nad morem. U uzorcima oborina određene su volumno otežane koncentracije vodika, sulfata, nitrata, klorida, amonijaka, natrija, kalija, magnezija i kalcija. Usporedbom dobivenih rezultata slijedi da je povećana kiselost u centru grada posljedica lokalnog ispiranja atmosfere. Nadalje, na toj je postaji očit utjecaj morskih aerosola na sadržaj sulfata, kalcija, magnezija i kalija. Analiza oborina s postaje u predgrađu odražava jak utjecaj čestica tla te sredstava koja se koriste pri obradi zemlje u obližnjim vrtovima. Posljedica toga je djelomična neutralizacija oborina, odnosno povećanje pH. Sadržaj istaloženog S-SO_4 podjednak je na obje postaje, dok je sadržaj istaloženog N-NO_3 i N-NH_4 gotovo dvostruko viši na postaji u predgrađu. Dobiveni rezultati ukazuju na važnost odabira lokacije za praćenje kemije oborina.*

Chemical Composition of Rainwater Collected at Two Sampling Sites Within the City of Rijeka

Summary: *Chemical composition of rainwater collected at two sampling sites within the city of Rijeka are compared. Site 1 is situated in the city center, on the terrace of the Institute building, approx. 30 m above street level and approx. 100 m from the sea shore. Site 2 is located 1.5 m above ground on an open field within the meteorological station in the suburb, 120 m above sea level. Precipitation weighted average concentrations of hydrgen, sulphate, nitrate, chloride, ammonium, sodium, potassium, calcium and magnesium were determined in the rainwater samples. Comparing the obtained results several conclusion can be drown: i) Enhanced rainwater acidity in the city center is due to the local washout of the atmosphere. Furthermore, significant marine contribution were observed for sulphate, calcium, magnesium and potassium content; ii) Rain water from the suburban site is affected by soil dust and/or fertilizers used in the nearby gardens leading to partial neutralization, i.e. rising pH; iii) While the amount of S-SO_4 is practically equal at both sites, the quantity of N-NO_3 and N-NH_4 are almost doubled at the suburban site. The obtained results point out the importance of sampling site choice on rainwater composition.*

1 Ana Alebić-Juretić, Zavod za javno zdravstvo Županije primorsko-goranske, Rijeka
2 Višnja Šojat, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb

Uvod

Za praćenje daljinskog transporta onečišćujućih tvari, odnosno kemije oborina redovito se odabiru postaje dovoljno udaljene od urbanih sredina. Razlog tome je želja da se sakupe uzorci koji bi bili reprezentativni za meteorološke uvjete i raspodjelu izvora onečišćenja, te da se svede na najmanju moguću mjeru utjecaj lokalnih izvora. Premda nadasve korisni i potrebni za mnoge procjene, npr. procjene šteta od kiselih oborina na zgradama, kulturnim dobrima i ekosistemu, te u procjeni doprinosa regionalnom i nacionalnom mokrom taloženju, malo je podataka u literaturi o kemiji oborina u urbanim sredinama (1).
Praćenje kiselosti oborina u Rijeci započelo je osamdesetih godina kako na postaji Državnog hidrometeorološkog zavoda (2) tako i na postaji u Zavodu za javno zdravstvo (3). U ovom će se radu dati usporedba kemijskog sastava oborina sakupljenih na dvije postaje u razdoblju travanj 1990-svibanj1991.

Materijali i metode

Mjerna postaja Zavoda za javno zdravstvo (ZZJZ) smještena je na terasi zgrade, na visini od ~ 30 m nad prometnicom, te stotinjak metara udaljena od mora. Postaja Državnog hidrometeorološkog zavoda (DHZ) nalazi se u predgrađu Rijeke, na 120 m nadmorske visine. Uređaj za sakupljanje oborina smješten je na livadi na visini od 1.5 m od tla. Zračna udaljenost između dvije postaje iznosi ~ 1100 m, te se obje postaje mogu smatrati urbanim.
Dnevni uzorci oborina sakupljani su u polietilenskim posudama tzv."bulk" metodom. Prema literaturi, utjecaj suhog taloženja na tako sakupljene uzorke kišnice može biti i do 20% (4). Nakon sakupljanja i određivanja pH, uzorci su čuvani u hlandnjaku do daljnje analize na sadržaj sulfata, nitrata, amonijaka, klorida, kalcija, magnezija, kalija i natrija.
Sadržaj sulfata određen je turbidimetrijski s $BaCl_2$, kloridi su analizirani ion-selektivnom elektrodom, dok su nitrati i amonijak određeni spektrofotometrijski. Koncentracije natrija, kalija, kalcija i magnezija određene su plamenom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Sve navedene metode koriste se u analizi oborina u sklopu EMEP programa (5).

Rezultati i rasprava

Područje Kvarnerskog zaljeva pod utjecajem je zračnih masa tipičnih za jugoistočnu Europu, i to iz četiri smjera:

a. zračnih masa oceanskog porijekla iz sjeverozapadnog smjera, koje sudjeluju u daljinskom transportu onečišćujućih tvari, i taj je smjer dominantan zimi
b. sjeveroistočna kontinentalna strujanja iz istočne Europe što dominiraju ljeti
c. zapadno strujanje iz Sredozemlja, koje prevladava ujesen i donosi najveće količine kiše
d. jug-jugozapadno strujanje iz sjeverne Afrike, najčešće zimi i u proljeće, a donosi sa sobom saharski pijesak (6).

Dok zračne mase što dolaze sa sjeverozapada donose kišnicu najnižeg pH, zapadna struja iz Sredozemlja donosi velike količine kiše višeg pH, a jugozapadnim strujanjem iz sjeverne Afrike donosi tzv. "žute kiše" s pH često višim od 7.
Prema rezultatima ispitivanja, područje Kvarnerskog zaljeva te susjedni Gorski kotar spadaju u područja gdje je zabilježeno najveće zakiseljavanje oborina (7). To se u prvom redu odnosi na Rijeku, dok je na Kvarnerskim otocima evidentan utjecaj djelomične neutralizacije oborina morskim aerosoloma i/ili česticama tla (3). Nepovoljni meteorološki utjecaji u Rijeci što vode do čestih epizoda onečišćenja pridonose daljnjem zakiseljavanju oborina (3,7)
Rezultati analize oborina u promatranom razdoblju prikazani su u Tablici 1. Premda je broj uzoraka kišnice gotovo dvostruko viši na postaji DHZ, ukupni volumen je podjednak, budući da je u 42 uzorka volumen kišnice iznosio 1-8 mm. Dobiveni rezultati nadalje ukazuju da:

1. kiselost kišnice viša je u centru grada, što je posljedica kako lokalnog ispiranja atmosfere (8), tako i činjenice da je na postaji u predgrađu dijelom neutralizirana amonijakom i/ili aerosolima tla. To je naročito uočljivo usporedbom medijana izmjerenih pH vrijednosti. Ukoliko se volumno otežana koncentracija vodikovih iona izrazi putem pH za promatrani period, tada oni iznose pH=4.52 u ZZJZ, odnosno pH=4.74 na postaji DHZ.
2. sadržaj sulfata je podjednak, s tim da je na lokaciji u centru grada, bliže moru prisutno i 30% morskih sulfata (3)
3. sadržaj klorida je podjednak, dok je sadržaj natrija gotovo dvostruko viši na postaji u predgrađu. Stoga je upitna korekcija nekih parametara s obzirom na sadržaj morskih aerosola. Omjer Cl/Na iznosi 0.65, i znatno je niži u odnosu na morsku vodu (Cl/Na=1.17) te ukazuje na drugi izvor natrija. Kao mogući izvor navode se čestice tla (9).
4. sadržaj nitrata je viši na postaji u predgrađu, čemu uzrok može biti upotreba gnojiva u vrtovima u blizini meteorološke postaje. Ne može se isključiti ni izvjestan utjecaj obližnje zaobilaznice na povišeni sadržaj nitrata, no o tome nemamo egzaktnih podataka.
5. povećani sadržaj kalija, kalcija i magnezija ukazuje na utjecaj čestica tla na kemijski sastav oborina (1)
6. gotovo dvostruko viši sadržaj amonijaka na postaji u predgrađu vjerovatno je posljedica korištenja gnojiva u obližnjim vrtovima. Tome u prilog ide i činjenica da je volumno otežani prosjek amonijaka na razini vrijednosti koje se registriraju u Nizozemskoj u područjima ne direktno zahvaćenih poljoprivrednim aktivnostima, te molarni odnos $NH_4^+/SO_4^{2-} = 2.96$ koji je veći od stehiometrijske vrijednosti 2, a karakterističan je za područja s prisutnim izvorom amonijaka (4)

Izuzev amonijaka na obje postaje, te kalija i nitrata u predgrađu, volumno otežani prosjeci pojedinih parametara unutar su vrijednosti za "bulk" uzorke navedenih za urbane sredine (1).

Tablica 1: Volumno otežani prosjeci kemijskog sastava oborina (μM)

Parametar	Postaja 1 (ZZJZ)*	Postaja 2 (DHZ)
$[H^+]$	31	18
$[SO_4^{2-}]$	54	51
nss $[SO_4^{2-}]$	37	
$[NO_3^-]$	49	77
$[NH_4^+]$	79	151
$[Cl^-]$	61	67
$[K^+]$	5	28
nss $[K^+]$	4	
$[Ca^{2+}]$	26	53
nss $[Ca^{2+}]$	21	
$[Mg^{2+}]$	14	41
nss $[Mg^{2+}]$	2	
$[Na^+]$	67	103
pH (median)	4.9	5.76
V (mm)	1153	1207
N	48	92

* prema (3)

Razlika u sadržaju sulfata, amonijaka i nitrata odražava se i na količinu istaloženog sumpora i dušika. Količina istaloženog $S\text{-}SO_4$ je podjednaka na obje postaje, s tim da je na postaji u centru grada prisutno oko 30% morskih sulfata, dok su količine $N\text{-}NO_3$ i $N\text{-}NH_4$ gotovo dvostruko više na postaji u predgrađu (Tablica 2).

Tablica 2: Količine istaloženog sumpora i dušika u Rijeci (g/m^2) u razdoblju ožujak 1990-svibanj 1991

Parametar	Postaja 1(ZZJZ)*	Postaja 2 (DHZ)
$S\text{-}[SO_4^{2-}]$	2.00	1.99
S-nss $[SO_4^{2-}]$	1.35	
$N\text{-}[NO_3^-]$	0.79	1.30
$N\text{-}[NH_4^+]$	1.27	2.56

*prema (3)

Zaključak

Analizom rezultata kemijskog sastava oborina sa dvije postaje u Rijeci može se zaključiti:

1. Povećana kiselost oborina u centru grada posljedica je lokalnog ispiranja atmosfere. Nadalje, na toj je postaji uočen značajan udio morskih aerosola na sadržaj sulfata (31%), kalcija (20%), magnezija (85%) i kalija (20%) (3).

2. Kemijski sastav oborina na postaji u predgrađu odražava jak utjecaj čestica tla i/ili sredstava koja se koriste pri obradi obližnjih vrtova. Kao posljedica toga dolazi do djelomične neutralizacije kišnice, odnosno povećanja pH. To je naročito uočljivo ukoliko se usporede vrijednosti medijana pH na obje postaje.

Dobiveni rezultati ukazuju na važnost odabira lokacije pri praćenju kemije oborina.

Literatura

1. Gatz D.F.: Urban precipitation chemistry: A review and synthesis. Atmos Environ 1990; 25B: 1-15.
2. Šojat V., Vidič S., Hrabak-Tumpa G., Borovečki D.: Acid precipitation in Kvarner Area region. Međunarodni kongres"Energija i zaštita okoliša", 23-25.10.1996., Opatija, Zbornik radova (B. Franković Ur.), Knjiga I, str. 471-478.
3. Alebić-Juretić A.: Precipitation chemistry within Kvarner Bay area, Northern Adriatic (Croatia), 1984-1991. Water, Air and Soil Pollut 1994; 78: 343-357.
4. Schuurkes J.A.A.R., Maenen M.M.J., Roelofs J.G.M.: Chemical characteristics of precipitation in NH_3-affected areas. Atmos Environ 1988; 22: 1689-1698.
5. EMEP Data Report 1989, Part 1: Annual Summaries, EMEP/CCC- Report 2/91, NILU-Lillestrom, Oct.1991.
6. Katsoulis B.D., Whelpdale D.M.: Atmospheric sulfur and nitrogen budgets for Southeast Europe. Atmos Environ 1990; 24: 2959-2970.
7. Vidič S.: Deposition of sulphur and nitrogen compounds in Croatia. Water, Air and Soil Pollut 1995; 85: 2179-2184.
8. Alebić-Juretić A.: Trends in sulphur dioxide concentrations and sulphur deposition in the urban atmosphere of Rijeka (Croatia), 1984-1993. Water, Air and Soil Pollut 1995; 85:2199-2204.
9. Sanusi A., Wortham H., M. Millet, Mirabel P.: Chemical composition of rainwater in Eastern France. Atmos Environ 1996; 30: 59-71.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Bajić A., Vidič S.[1]

Primjena metode analize trajektorija za potrebe praćenja stanja okoliša

Sažetak: *Valjano tumačenje informacija dobivenih mjerenjima i razlučivanje procesa na različitim vremenskim i prostornim skalama – lokalnoj, regionalnoj i globalnoj – najčešće nije jednostavno.Da bi se procijenio utjecaj različitih izvorišnih područja emisije onečišćenja na nekoj lokaciji ili u regiji kao cjelini primjenjuju se različite metode analize. Međutim, u osnovi svih metoda je matematički model transporta i depozicije onečišćenja. U ovome radu su, na osnovi meteoroloških podataka za područje Europe, izračunate trajektorije – putanje duž kojih se odvijao prijenos onečišćenja na naše područje. Kao područje utjecaja uzeta je lokacija planinske meteorološke postaje Zavižan, za koju je 1996. godinu proračunato 366 trajektorija i klasificirano u pet statistički značajnih klastera. Podaci Zavižana nisu pod neposrednim utjecajem lokalne industrije odnosno urbane sredine, pa su učinci superponiranja više različitih vrsta utjecaja zbog toga zanemarivi. Analiza je izrađena za proljeće, ljeto, jesen i zimu. Uz svaki klaster i svaku sezonu analizirani su pridruženi podaci kemijskog sastava oborine i njihova povezanost s tipovima strujanja.*
Opisani tip analize ovisnosti stanja okoliša o meteorološkim uvjetima i procesima na danom području daje osnovu za mnoge studije utjecaja na okoliš, a osobito je koristan za analizu mogućih utjecaja u osjetljivim ekosustavima, nacionalnim parkovima, parkovima prirode, šumskim i poljoprivrednim područjima, dakle svim onim područjima koja su ugrožena taloženjem onečišćenja iz različitih izvora emisije udaljenih od nekoliko desetaka do više stotina kilometara.

Ključne riječi: *regionalni i daljinski prijenos onečišćenja, trajektorije, kemijski sastav oborine, taloženje onečišćenja*

Air trajectory analysis in environmental air pollution studies

Abstract: *Meteorological Services serve very often as centres of activity for the provision of specialized meteorological assistance in the cases of large release of hazardous material into the atmosphere, nuclear or industrial accidents or for regulatory envoronmental*

1 Alica Bajić, Sonja Vidič, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb

applications. A flexible environmental modeling system has to be developed in order to provide decision support tools directly used either by Governmental bodies or institutions engaged in a wide variety of environmental and air quality assessment studies, research activities and regulatory applications.

A number of methods have been used in order to evaluate the transport of pollutants from the source to the deposition region. The most used one is the single back-trajectory method that enables interpretation of source-receptor relationships at a given point as well as the chemical composition of the atmosphere along the trajectory path.

The complexity of circulation patterns in pre-Alpine regions introduce a lot of difficulties in analysing meteorological conditions that affect transport and deposition of pollutants to these regions. In order to learn more about these processes in this study, single back-trajectory method was used for two purposes: to analyse atmospheric transport paths to the EMEP site Zavižan and to relate them to the precipitation chemistry involved. Air trajectories were calculated and clustered and corresponding precipitation composition analysis has been made for the year 1996.

Key worrds: *regional and long range transport of air pollution, trajectory analysis, precipitation chemical composition,deposition of pollutants*

Uvod

Vrlo često postoji jasna veza između kemijskog sastava oborine i stanja atmosfere na različitim meteorološkim vremenskim skalama. Međutim, valjano tumačenje informacije dobivene mjerenjima i razlučivanje značajnih procesa na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj skali, najčešće nije jednostavno. Složenost cirkulacijskih sustava u predalpskom području uvodi dodatne poteškoće u definiranju meteoroloških uvjeta koji reguliraju pravce strujanja zračnih masa i dovode onečišćenje u naše područje.

U svrhu povezivanja putanja prijenosa onečišćenja na naše područje s kemijskim sastavom oborine, upotrijebili smo podatke mjerenja kemijskog sastava oborine meteorološke postaje Zavižan za 1996. godinu i primijenili metodu proračuna trajektorija. Duž svake trajektorije prati se povijest strujanja do četiri dana unatrag i na osnovi podataka emisije za Europu može se procijeniti relativni doprinos pojedinih izvorišnih područja.

Zavižan je jedna od EMEP postaja Hrvatske, na visini od oko 1600 m i predstavlja dobru kontrolnu točku upravo sa stajališta praćenja daljinskog prijenosa onečišćenja. Podaci Zavižana nisu pod utjecajem lokalne industrije niti veće urbane sredine i zbog toga su učinci superponiranja utjecaja različitoga porijekla zanemarivi.

Ova metoda detaljnije je opisana u radovima J.M. Harris, J.M. Miller i dr. (1985, 1986, 1993, 1994) a redovito se primjenjuje za procjenu daljinskog prijenosa onečišćenja, ali i u slučajevima akcidentalnih ispuštanja i havarija.

Podaci i metode

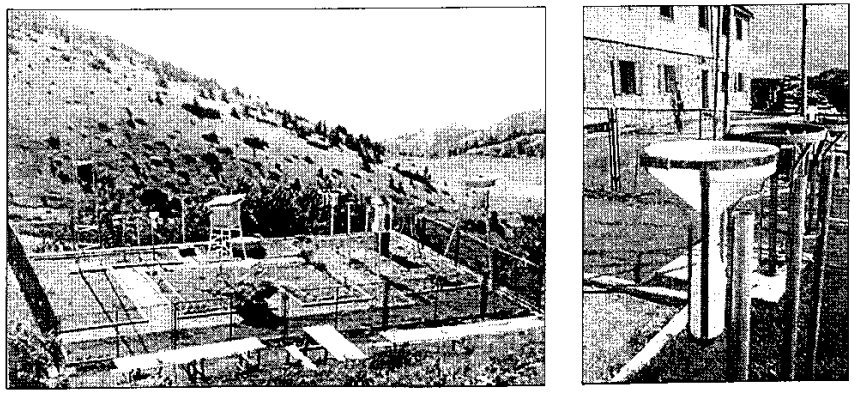
Kemijski sastav oborine

Kemijski sastav oborine na postaji Zavižan prati se svakodnevno od 1981. godine. U skladu s metodom "bulk" uzorkovanja (za razliku od "wet-only"), količina oborine sakupljena u periodu od dvadeset i četiri sata čini uzorak oborine koji se prosljeđuje na analizu u kemijski laboratorij Državnog hidrometeorološkog zavoda. Meteorološki krug postaje Zavižan i uzorkivač oborine prikazani su na slici 1. Pripadna količina oborine, izražena u milimetrima (što je brojčani ekvivalent količine oborine u litrama po četvornom metru), mjeri se propisanim meteorološkim instrumentom – kišomjerom. Uzorkivač oborine namijenjen potrebama kemijske analize nije rađen prema standardima za meteorološke instrumente i zbog toga se ne može koristiti u tu svrhu.

U uzorcima oborine određuju se kiselost (pH) i provodljivost, te osnovni kationi i anioni potrebni za ocjenu stupnja acidifikacije odnosno eutrofikacije okoliša putem atmosfere: ioni sulfata, nitrata, klora, amonija, kalcija, kalija, magnezija i natrija. Uzorci se analiziraju standardnim analitičkim metodama, ovisno o komponenti.

S obzirom da je postaja Zavižan ujedno i jedna od postaja u EMEP–programu za praćenje daljinskog prijenosa onečišćenja u Europi–postupci mjerenja, analize, obrade i arhiviranja podataka pod stalnim su nadzorom i provode se u skladu s propisanim metodama norveškog Instituta za istraživanje zraka (NILU), zaduženog za logističku i tehničku podršku onog dijela EMEP programa koji se odnosi na mjerenja i kemijsku analilzu podataka.

Na Zavižanu godišnje se analizira oko 150–190 uzoraka s oborinom, što znači da je u prosjeku gotovo svaki drugi dan karakteriziran s nekim od oblika oborine. U godišnjem hodu najviše je oborine u proljetnim i jesenjim mjesecima, i po količini i po broju dana. Tijekom 1996. godine, koja je u radu uzeta u razmatranje, bilo je ukupno 186 dana s oborinom, odnosno ukupna analizirana količina oborine iznosila je oko 2200 mm.



Slika 1. Meteorološki krug postaje Zavižan i uzorkivač oborine

Proračun trajektorija i metoda klastera

Za proučavanje prijenosa onečišćenja na područje Zavižana koristio se proračun položaja česti zraka u trodimenzionalnom polju strujanja s vremenskim korakom od po 6 sati unatrag, do određivanja njezinog početnog položaja proračunatog do 96 sati unatrag. Sukcesivan slijed položaja česti zraka tada se nalazi na putanji – trajektoriji, karakterističnoj za dane meteorološke uvjete u promatranom vremenskom razdoblju. Proračun izentropskih trajektorija koje uključuju adijabatska vertikalna gibanja zraka proveden je za period od siječnja do prosinca 1996. godine, pri čemu je dobiveno ukupno 366 trajektorija. Primijenjen je "Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories Model" (HY-SPLIT, Draxler,1992) razvijen u NOAA Air Resources Laboratories, Silver Spring. Ovaj se model danas operativno koristi u SAD-u za slučajeve opasnih ispuštanja i akcidenata i kao ulazne podatke koristi meteorološka polja u mreži točaka, dobivena također numeričkim modelom. Ovako dobivene trajektorije mogu se analizirati na dva načina: (1) da se izradi klimatologija strujanja za danu lokaciju na osnovi dugog niza podataka (Harris i Kahl, 1990); i (2) da se provede usporedna analiza koncentracija onečišćenja u zraku ili oborini u ovisnosti o putanji kojom je zrak bio donesen na promatranu lokaciju (Gaudichet i dr., 1989). U ovome radu primijenili smo drugi pristup analizi podataka, pri čemu je na osnovi meteoroloških kriterija proveden postupak grupiranja (klasteriranja) trajektorija po godišnjim dobima (slika 2). Za svaku sezonu posebno (proljeće, ljeto, jesen, zima) dobiveno je pet značajnih klastera. Analizirani su također i pripadni podaci kemijskog sastava oborine i njihova povezanost s određenim tipom strujanja.

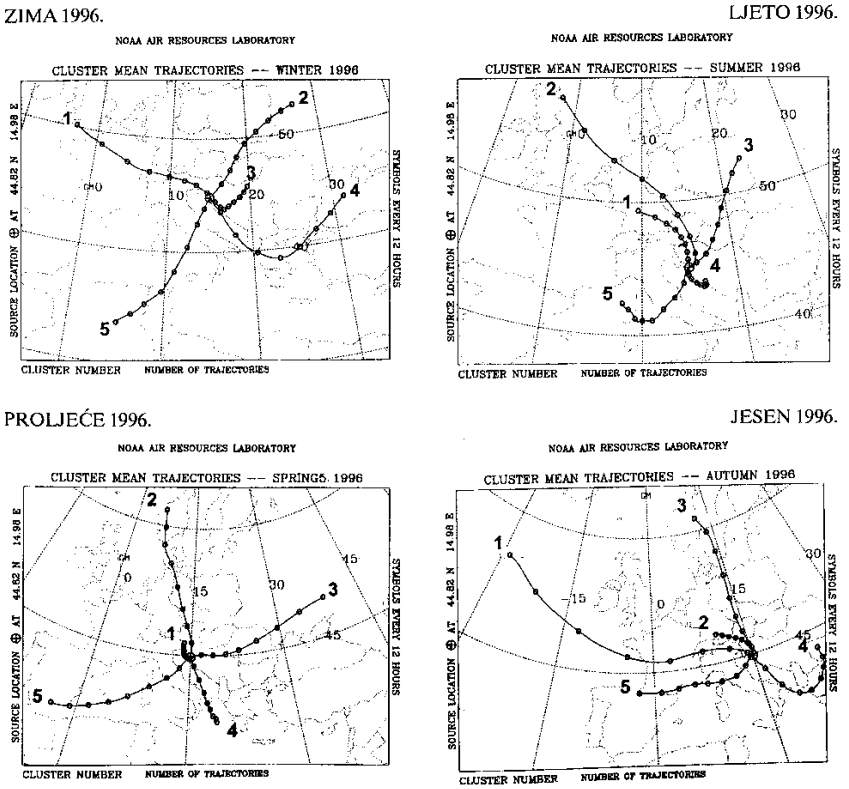
Diskusija rezultata i zaključci

Klasterskom analizom izdvojeno je pet značajnih putanja strujanja duž kojih se može očekivati prijenos onečišćenja na naše područje. Iz slike 2. može se jasno uočiti da u svakoj sezoni postoje četiri dominantna smjera regionalnog transporta (brze-duge trajektorije) i po jedan skup trajektorija koji ukazuje na utjecaje manje skale (spore-kratke trajektorije, čiji se početak i kraj nalaze na području Hrvatske ili nešto šire). Tijekom zime, proljeća i jeseni ujedno je i najveći broj trajektorija u grupi sporih trajektorija.

Ujedno, svaka trajektorija može se povezati s karaktirističnim mezoskalnim tipom vremena na našem području:

- jako W-NW strujanje povezano s prolazima fronti (Zi1, Pr2, Lj2, Je1);
- jako SW strujanje posljedica ciklonalne cirkulacije s centrom u Genovskom zaljevu (Zi5, Pr5, Lj5, Je5);
- N-NE strujanje kao posljedica anticiklonalnog sustava nad zapadnom i središnjom Europom (Zi2, Pr3, Lj3, Je3):
- S-SE strujanje duž Jadrana (Zi4, Pr4, Lj4, Je4);
- vrlo kratke trajektorije povezane s ciklogenezom na Sjevernom Jadranu (Zi3, Pr1, Lj1, Je1).

U tablici 1. dani su sezonski volumno otežani srednjaci koncentracija glavnih iona u oborini za svaki klaster pojedinačno kao i za sezonu u cijelosti, neovisno o trajektorijama. U skladu s dobivenim rezultatima proračuna mogu se razlučiti dvije osnovne putanje donosa kiselih komponenata u oborini: Jedna iz smjera NW može se razdvojiti na sporu i brzu trajektoriju (slika 2.). U slučaju brze trajektorije povećane su koncentracije sulfata i nitrata, osobito u proljeće i jesen, dok su niže vrijednosti pH dobivene u slučaju spore trajektorije i to u svim sezonama s izuzet kom ljeta. Najnepovoljnije godišnje doba je u skladu s očekivanim - proljeće, kada se pH u oborini kreće oko 4,5 za tri od pet sektora (NW, NE i SE). Istovremeno koncentracije sulfata i nitrata su najviše i u srednjaku i po maksimalnim iznosima. Slični zaključci mogu se izvesti i za jesen. Tijekom zime, kada prevladavaju snježne oborine koncentracije su nešto niže, navodeći na zaključak da je ispiranje snijegom ili manje učinkovito ili kemijski procesi u oblačnim sustavima, zbog općenito jačeg strujanja i nižih temperatura nisu dovršeni pa se na području Zavižana istaloži manja količina sulfata.



Slika 2. Srednje sezonske putanje prijenosa za Zavižan u 1996. godini

Analiza podataka s obzirom na 8 glavnih smjerova vjetra dana je u tablici 2. Iz smjerova SE i NE mogu se očekivati povišene koncentracije tijekom cijele godine. Maksimalne srednje volumno otežane koncentracije po sektorima u tablici su podebljane. Iako sektorska analiza daje osnovni uvid u opće karakteristike polja koncentracija po pojedinim smjerovima, metoda trajektorija omogućuje bolji uvid u analizu atmosferskih procesa i prijenos onečišćenja na lokalnoj i regionalnoj skali. U ovome radu pokazalo se da se već na sezonskoj skali mogu uočiti neke značajne karakteristike povezanosti opće cirkulacije, regionalnih i lokalnih utjecaja s poljem koncentracija i taloženjem onečišćenja. U slijedećem koraku bilo bi korisno razmatrati položaj putanje zračne mase i emisije onečišćenja duž te putanje. Osim toga, detaljnija analiza podataka kemijskog sastava oborine uz utvrđivanje pripadne trajektorije i izvorišnog područja emisije trebala bi rasvijetliti slučajeve onih uzoraka u kojima su koncentracije nekih komponenata u oborini bile znatno iznad prosječne razine, ali i one slučajeve u kojima su koncentracije znatno niže od prosječnih. Klasterska analiza omogućuje razlučivanje glavnih smjerova utjecaja za neko područje, međutim, budući da se radi o statističkoj metodi i da disperzija oko srednje trajektorije može biti vrlo

Tablica 1. Volumno otežane koncentracije glavnih iona u oborini (Zavižan, 1996.) po sezonama, za svaki klaster (Zi - zima, Pr - proljeće, Lj - ljeto i Je - jesen). N - broj trajektorija po klasteru; NR - broj dana s oborinom po klasteru; RR - srednja dnevna količina oborine.

Klaster	N	NR	RR	$SO_4^{=}$-S	NO_3^--N	NH_4^+-N	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+	pH
			mm					mg l^{-1}				pH jed.
Zi1	11	4	15,7	0,15	0,45	0,51	1,63	0,26	0,69	2,25	0,61	5,31
Zi2	23	14	4,5	0,34	0,54	0,59	0,17	0,18	1,00	0,69	0,39	4,93
Zi3	31	15	5,8	0,37	0,62	0,65	0,37	0,18	0,78	1,06	0,78	4,75
Zi4	18	10	11,6	0,34	0,29	3,16	0,36	0,17	0,54	1,15	0,77	5,12
Zi5	8	7	20,9	0,30	0,24	0,15	0,18	0,15	0,49	0,68	0,12	5,80
Zi sred.		*50*	*11,4*	*0,34*	*0,41*	*1,08*	*0,48*	*0,19*	*0,74*	*1,19*	*0,72*	*5,08*
Pr1	47	22	10,9	0,62	0,54	0,50	0,36	0,21	0,90	0,67	0,28	4,59
Pr2	13	3	0,2	0,24	1,21	1,03	0,30	0,24	1,49	1,15	0,50	6,57
Pr3	13	6	1,7	2,19	1,28	1,54	0,51	0,34	1,54	1,91	0,55	4,80
Pr4	14	8	8,8	0,76	0,46	0,54	0,65	0,34	1,95	1,13	0,54	4,40
Pr5	5	2	15,5	0,09	0,19	0,29	0,42	0,17	0,58	0,67	0,00	5,97
Pr sred.		*41*	*9,9*	*0,61*	*0,50*	*0,51*	*0,42*	*0,23*	*1,11*	*0,81*	*0,32*	*4,60*
Lj1	27	6	5,1	0,49	0,44	0,50	0,31	0,39	1,18	1,10	0,24	6,21
Lj2	9	3	1,0	0,81	0,89	0,18	0,79	0,98	4,13	1,53	0,81	6,82
Lj3	14	3	14,1	0,23	0,18	0,35	0,26	0,25	1,38	0,93	0,39	6,60
Lj4	14	8	16,6	0,57	0,55	0,57	0,51	0,37	1,48	1,18	0,31	6,23
Lj5	23	12	16,3	0,36	0,45	0,51	0,88	0,31	1,06	1,89	0,43	5,96
Lj sred.		*32*	*12,9*	*0,43*	*0,45*	*0,51*	*0,65*	*0,34*	*1,26*	*1,49*	*0,37*	*6,10*
Je1	4	2	9,8	0.17	0.21	0.15	1.11	0.29	0.48	2.13	0.20	6,57
Je2	38	24	9,3	0.25	0.35	0.24	0.26	0.13	0.64	0.68	0.29	4,89
Je3	9	5	7,6	0.83	0.53	0.44	0.23	0.18	0.58	0.32	0.30	5,39
Je4	22	17	20,8	0.46	0.28	0.36	0.57	0.28	0.90	0.84	0.30	5,20
Je5	16	11	23,7	0.60	0.60	0.46	1.16	0.35	0.98	1.55	0.38	5,09
Je sred.		*59*	*15,6*	*0,43*	*0,36*	*0,33*	*0,60*	*0,24*	*0,77*	*0,94*	*0,29*	*5,12*
Godišnji sred.		*182*	*11,6*	*0,44*	*0,42*	*0,56*	*0,55*	*0,25*	*0,92*	*1,07*	*0,37*	*5,02*

Tablica 2. Volumno otežane koncentracije glavnih iona u oborini i pH (Zavižan, 1996.) za razdoblje siječanj - prosinac 1996. izračunate za trajektorije grupirane po sektorima smjera vjetra

Sektor	Tip	RR	$SO_4^{=}$-S	NO_3^--N	NH_4^+-N	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+	pH
	traj.	mm					mg l^{-1}				pH jed.
NNW	brza	104,6	0,41	0,49	0,47	1,08	0,25	0,74	1,51	0,50	5,35
	spora	493,9	0,45	0,45	0,38	0,31	0,19	0,19	0,80	0,69	**4,73**
WNW		38,1	0,17	0,21	0,15	1,11	0,29	0,48	2,13	0,20	6,57
WSW	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SSW		**610,1**	0,41	0,43	0,38	**0,75**	0,27	0,87	**1,37**	0,30	5,44
SSE	brza	541,4	0,47	0,30	**0,94**	0,53	**0,26**	**0,94**	0,91	0,41	**4,97**
	spora	132,6	**0,57**	**0,55**	0,57	0,51	0,37	1,48	1,18	0,31	6,23
ESE	spora	110,5	0,33	0,52	0,59	0,34	0,17	0,73	1,02	**0,74**	**4,82**
ENE		10,3	2,00	1,17	1,41	0,46	0,31	1,40	1,74	**0,51**	**4,84**
NNE		105,7	0,39	0,55	0,66	0,25	0,26	1,43	0,98	0,50	**4,98**

velika, razlike u polju koncentracija ne moraju se pokazati značajnima iako u stvarnim uvjetima to mogu biti. Neke od trajektorija mogu zadovoljavati više kriterija istovremeno, pri čemu bi meteorološkim i emisionim kriterijima trebalo dati prednost. Zbog toga se ova ograničenja, ugrađena u samu metodu, ne bi smjela zanemariti.

Opisani tip analize stupnja onečišćenja okoliša u ovisnosti o meteorološkim uvjetima i procesima na daje osnovu za potpuniju izradu studija utjecaja na okoliš. Osobito je koristan za analizu mogućih utjecaja u osjetljivim ekosustavima, nacionalnim parkovima, parkovima prirode, šumskim i poljoprivrednim područjima, dakle svim onim područjima koja su ugrožena taloženjem onečišćenja iz različitih izvora emisije. Koncentracije onečišćenja te taloženje, u neposrednoj su ovisnosti o prostornoj i vremenskoj skali na kojoj se odvija prijenos. Vremenska skala od nekoliko dana i prostorna skala od nekoliko stotina do tisuću kilometara predstavljaju rubne uvjete za razmatranja prijenosa i taloženja onečišćenja na regionalnoj osnovi.

Literatura

1. Draxler, R., (1992) Hybrid single-particle Lagrangian integrated trajectories (HY-SPLIT) Version 4.0 Users guide.
2. Gaudichet, A., R. Lefevre, A. Gaudry, B. Ardouin, G. Lambert i J.M. Miller, (1989) Mineralogical composition of aerosols at Amsterdam Island. *Tellus* 41B, 344–352.
3. Harris, J.M., J.D. Kahl, (1990) A descriptive atmospheric transport climatology for the Mauna Loa Observatory, using clustered trajectories, *Journal of Geophyical Research, Vol. 95,* 13651–13667.
4. Harris, J.M., J.D. Kahl, (1994) Analysis of 10-day isentropic flow patterns for Barrow, Alaska: 1985–1992, *Journal of Geophyical Research, Vol. 99,* 25845–25855.

5. Miller, J.M. i J.M. Harris, (1985) The flow climatology to Bermuda and its implications for long-range transport, *Atmospheric Environment* Vol 19, No 3, 409–414.

6. Miller, J.M., J.L. Moody, J.M. Harris, A. Goudry, (1993) A 10-year trajectory flow climatology for Amsterdam Islands, 1980–1989, *Atmospheric Environment* Vol 27A, No 2, 1909–1916.

7. Stunder, B.J., J.L. Heffter, U. Dayan, (1986) Trajectory analysis of wet deposition at Whiteface mountain: A sensitivity study, *Atmospheric Environment* Vol 20, No 9, 1691–1695.

8. Stunder, B.J, (1996) An assessment of the quality of forecast trajectories, *Journal of Applied Meteorology*, Vol. 35, No. 8, 1320–1331.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Cvitan L.[1]

Meteorološka osnova za potrebe planiranja termoelektrane u Lukovom Šugarju

Sažetak: *Poznavanje meteoroloških prilika na lokaciji termoelektrana potrebno je kako bi se njihov rad što bolje prilagodio lokalnom prirodnom potencijalu područja. Kako se na lokaciji planirane termoelektrane u Lukovom Šugarju ne provode meteorološka mjerenja, radi procjene povoljnosti lokalnih meteoroloških uvjeta za rad te termoelektrane kao i njenih mogućih negativnih utjecaja na širi okoliš, analizirane su meteorološke prilike na području okolnih meteoroloških postaja. Analiza je provedena na osnovi raspolažućih podataka dvogodišnjih nizova (1993-1994) postaja Karlobag, Pag i Starigrad-Paklenica, te podataka jedanaestogodišnjih nizova (1981-1991) postaja Pag i Novigrad. Pojedini analizirani meteorološki parametri su pokazali relativno velike razlike između promatranih lokacija. Utvrđeno je da je osnovni uzrok razlikama velika raznolikost reljefa tog dijela jadranske obale. Stoga se, zbog najveće sličnosti reljefa oko Lukovog Šugarja i oko Karlobaga, lokalni uvjeti u Lukovom Šugarju za sada najbolje mogu procijeniti na osnovi rezultata analiza meteoroloških uvjeta karlobaškog područja. No, radi sigurnosti, kontrole i prilagodbe rada termoelektrane, svakako valja nastojati što skorije uvesti i meteorološka mjerenja i motrenja na samoj lokaciji Lukovog Šugarja.*

Meteorological Basis in Planning of Lukovo Šugarje Power Plant

Summary: *Knowing of meteorological characteristics of the chosen power plant location is very important for adapting its work to environment. There are still no meteorological measurements exactly at the location of the planed coal power plant at Lukovo Šugarje. It is possible to investigate only the surrounding meteorological conditions from the meteorological data at four neighbouring climatological stations (placed along the area approximately 10 km wide and 55 km long). This paper deals with the only available data at stations: Karlobag, Pag and Starigrad-Paklenica during the period 1993-1994, and Pag and Novigrad during the period 1981-1991. Discussed are the most important characteristics of air temperature, air humidity, precipitation and wind, which are responsible for the natural possibilities of power plant pollution diffusion and transport. Some of the analysed meteorological parameters have shown remarkable spatial*

1 Lidija Cvitan, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, Hrvatska

differences because of the great relief variety at the considered part of the Adriatic coast. Since the relieves around Lukovo Šugarje and Karlobag are the most similar, the analysis of the influence of planned power plant upon the nature should be based on Karlobag results for now. On the other hand, great differences caused also by slightly different relief characteristics, point at the necessity of establishing local meteorological measurements for the routine power plant work.

1. Uvod

Poznavanje meteoroloških prilika na lokaciji termoelektrana potrebno je da bi se njihov rad što bolje prilagodio lokalnom prirodnom potencijalu područja radi prirodnog pročišćavanja najnižih slojeva atmosfere od nusprodukata elektrane. Na lokaciji planirane termoelektrane u Lukovom Šugarju se ne provode meteorološka mjerenja. Stoga su zbog procjene povoljnosti lokalnih meteoroloških uvjeta za rad te termoelektrane kao i njenih mogućih negativnih utjecaja na širi okoliš, analizirane meteorološke prilike na području okolnih meteoroloških postaja. Energetičari i drugi stručnjaci će dodatno i na osnovi tehnoloških parametara i proizvodnog kapaciteta planirane termoelektrane odlučiti o konačnom odobravanju njene gradnje. U slučaju odobrene gradnje, a zbog sigurnosti, kontrole i prirodi prilagođenog rada termoelektrane, svakako valja nastojati što skorije uvesti meteorološka mjerenja i motrenja na samoj lokaciji Lukovog Šugarja. Prikazat će se najznačajnije utvrđene razlike i uvjetovanost okolnih meteoroloških prilika koje ukazuju na potrebu takvih nastojanja (Cvitan i dr., 1997).

Analizirani su lokalni podaci sa obližnjih klimatoloških postaja koje obavljaju meteorološka mjerenja i motrenja u tri termina - u 7, 14 i 21 sat, te podaci sinoptičkih postaja sa šireg područja, reprezentativni za cijelo promatrano područje Sjevernog Jadrana. Četiri klimatološke postaje - Karlobag, Starigrad-Paklenica, Pag i Novigrad, čiji su podaci primijenjeni, smještene su duž podvelebitskog obalnog pojasa duljine oko 55 km a širine oko 10 km. Lukovo Šugarje je obalno smješteno, zračne linije oko 13 km južnije od Karlobaga odnosno 25 km sjevernije od Starigrad-Paklenice. Većina raspoloživih podataka usklađenih, kontinuiranih i istovremenih višegodišnjih meteoroloških mjerenja i motrenja su jedino iz jedanaestogodišnjeg razdoblja 1981-1991 na dvije lokacije - u Pagu i u Novigradu, i iz dvogodišnjeg razdoblja 1993-1994, na tri lokacije - u Karlobagu, Pagu i Starigrad-Paklenici. Čak niti pojedinačnu klimatološku analizu niti jedne lokacije promatranog područja nije moguće provesti zbog neraspolaganja barem tridesetogodišnjim nizovima podataka (Penzar i Makjanić, 1980).

Zbog uvida u reprezentativnost analiza na osnovi različito dugih nizova podataka, prethodno je procijenjena različitost vremenskih prilika na Sjevernom Jadranu u razobljima 1993-1994 i 1981-1991, na osnovi sinoptičke usporedbe pripadnih

relativnih učestalosti pojedinih tipova vremena. U oba promatrana razdoblja su utvrđeni su vrlo slični relativni odnosi učestalosti najzastupljenijih tipova vremena koji doprinose pročišćavanju atmosfere.

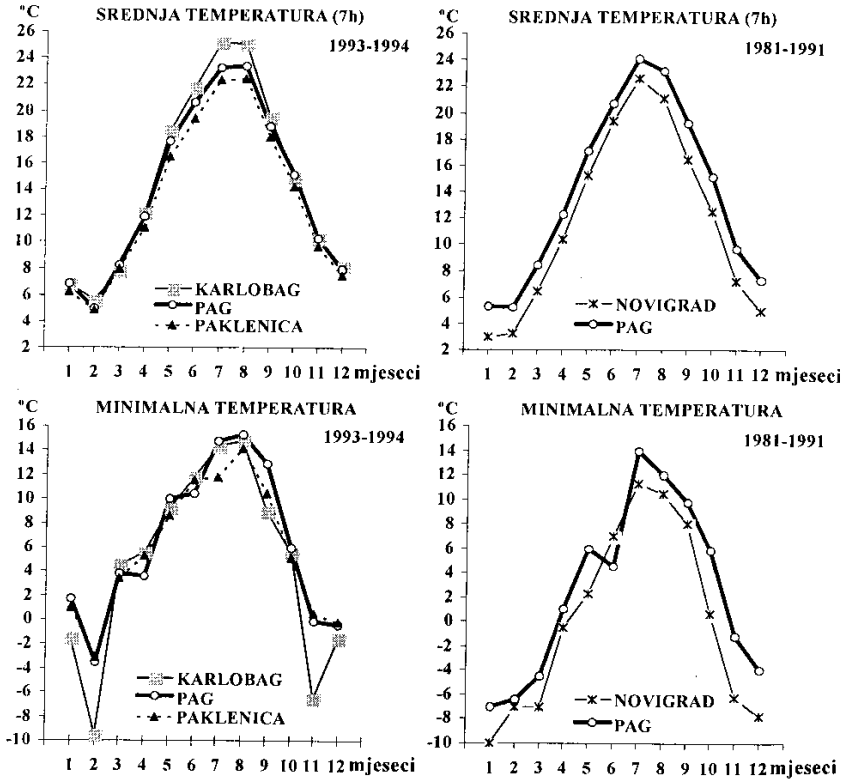
2. Temperatura zraka

Svi su atmosferski procesi pokretani toplinskom energijom. Toplinsko stanje atmosfere se izražava preko temperature zraka. Godišnji hodovi srednjih mjesečnih temperatura zraka dvaju promatranih razdoblja na lokaciji Paga pokazuju vrlo dobro podudaranje u sva tri klimatološka termina. Niti nešto veće razlike između izmjerenih ekstremnih temperatura ne ukazuju da se razdoblja 1993-1994 i 1981-1991 bitno razlikuju.

Temperature zraka se tijekom godine pravilno mijenjaju - od najnižih u veljači u Karlobagu, Pagu i Starigrad-Paklenici, odnosno u siječnju u Novigradu, do najviših u kolovozu u kraćem, a u srpnju u duljem razdoblju. U siječnju je zagrijavajući utjecaj mora, iako oslabljen, još uvijek osjetan u Karlobagu, Pagu i Starigrad-Paklenici. Slabo je siječanjsko zagrijavanje od mora najslabije u Novigradu zbog njegove uvučenosti u kopno. Tada je kopno oko Novigrada još hladno, pa dodatno doprinosi sniženju temperature u siječnju. To je uzrok vremenskog nepodudaranju nastupa najnižih mjesečnih temperatura na svim postajama.

Najveće razlike između srednjih mjesečnih temperatura zraka u Karlobagu, Pagu i Starigrad-Paklenici su u toplom dijelu godine (travanj-rujan). U jutarnjem terminu mjerenja (7 sati) te su razlike najveće između Karlobaga i Starigrad-Paklenice (čak 2.8 °C u srpnju) kao posljedica jačeg rashlađivanja Starigrad-Paklenice tijekom noći (slika 1). Naime, veća količina hladnog zraka dotječe velikim kanjonom i dolinama prema Paklenici nego prema Karlobagu. Kanjon Velika Paklenica je smješten istočno od meteorološke postaje u Starigrad-Paklenici. Sredinom dana (14 sati), temperature Paga niže su od temperatura Karlobaga i Starigrad-Paklenice zbog njegove izrazitije izloženosti utjecaju mora. U večernjem terminu mjerenja (21 sat) temperature zraka su na sve tri lokacije najizjednačenije.

Srednje temperature Paga i Novigrada se tijekom cijele godine najbolje podudaraju sredinom dana, dok su inače podudaranja slabija zbog prilično izraženih kontinentalnih utjecaja na jače noćno ohlađivanje Novigrada.
Minimalne mjesečne temperature zraka (slika 1) su od studenog do veljače u Karlobagu znatnije niže nego u Pagu i Starigrad Paklenici (npr. u veljači: -9.5 °C u Karlobagu, -3.5°C u Pagu i -3.1°C u Starigrad-Paklenici). To ukazuje na postojanje vremenskih situacija kada hladni prodori bure u Karlobagu, istovremeno ne zahvaćaju i južnije promatrane lokacije. Na istim lokacijama su maksimalne temperature zraka manje međusobno različite nego minimalne.

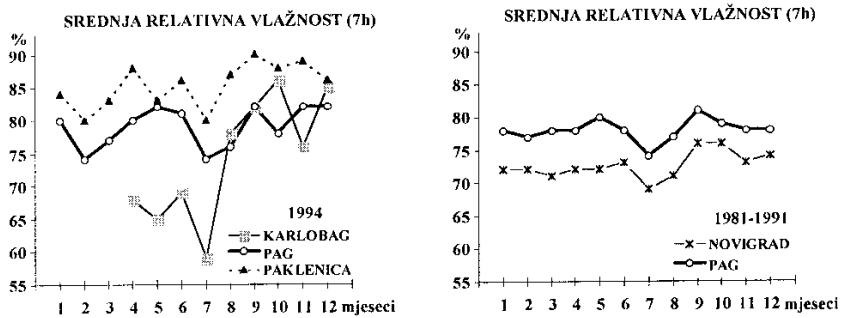


Slika 1. Godišnji hodovi srednje temperature zraka u 7 sati i maksimalne temperature zraka u Karlobagu, Pagu i Starigrad-Paklenici u razdoblju 1993-1994, te u Novigradu i Pagu u razdoblju 1981-1991.

3. Relativna vlažnost zraka

Zbog velike količine nedostajućih podataka relativne vlažnosti zraka u 1993. godini, a u Karlobagu i tijekom 1994. godine, umjesto dvogodišnjih (1993-1994), analizirani su raspolažući podaci iz 1994. godine za postaje Karlobag, Pag i Starigrad-Paklenicu. Tijekom jedanaestogodišnjeg i spomenutog jednogodišnjeg razdoblja, godišnji hodovi srednjih mjesečnih vlažnosti zraka u Pagu pokazuju iste osnovne maritimne značajke u sva tri termina - najmanje vrijednosti u toplom dijelu godine i relativno mali godišnji raspon mjesečnih vrijednosti relativne vlažnosti zraka. Paški su godišnji rasponi mjesečnih vrijednosti tijekom 1994. godine malo veći nego u razdoblju 1981-1991. U Karlobagu i Starigrad-Paklenici su sredinom dana, kada se i temperaturni uvjeti najbolje podudaraju, srednje relativne vlažnosti pojedinih mjeseci najsličnije. Počeci i jutarnje posljedice

pritjecanja hladnijeg i stoga vlažnijeg zraka iz velebitskih kanjona prema moru odražavaju se u prosječno većoj relativnoj vlažnosti u 21 sat i u 7 sati u Starigrad-Paklenici nego u Karlobagu. Pritjecanje je osobito razvijeno tijekom toplijeg dijela godine. Prosječno najmanja relativna vlažnost u Novigradu odraz je njegovog najkontinentalnijeg položaja u odnosu na ostale promatrane lokacije, ali su značajke oblika godišnjeg hoda njegovih mjesečnih vrijednosti također u potpunosti maritimne (slika 2).

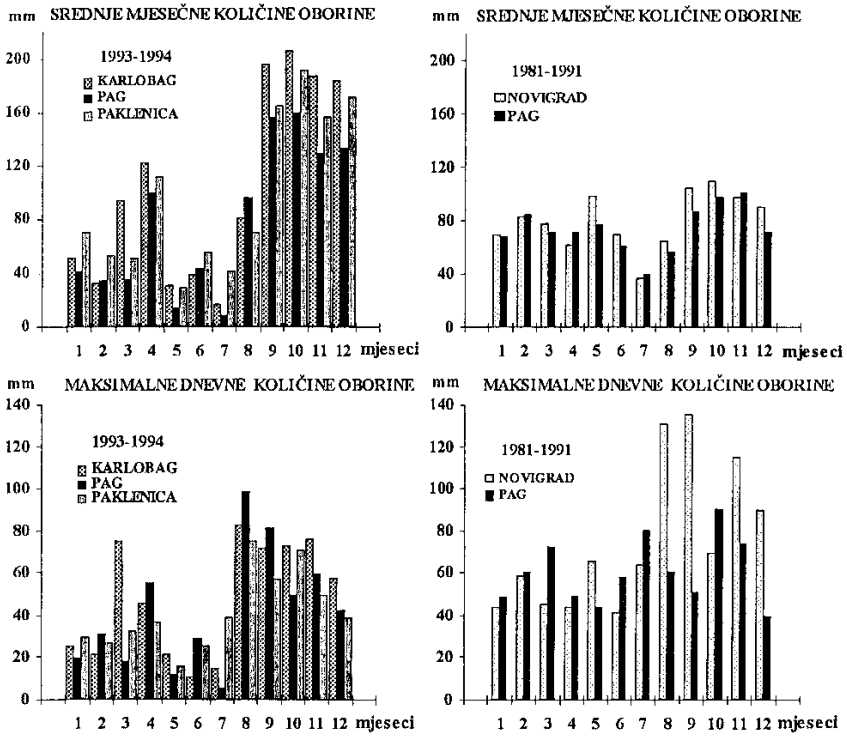


Slika 2. Godišnji hod jutarnjih (7 sati) srednjih mjesečnih vrijednosti relativne vlažnosti zraka u Karlobagu, Pagu i Starigrad-Paklenici u 1994. godini, te u Novigradu i Pagu u razdoblju 1981-1991.

4. Oborina

Nastanak oborine je najuže povezan s promjenama toplinske energije zračnih struja i dizanjem vlažnog zraka. Maritimnost godišnjeg hoda srednjih mjesečnih količina oborine tijekom obaju promatranih razdoblja je svuda jasno izražena najvećim količinama oborine u hladnom dijelu godine a najmanjim u toplom dijelu. No, srednje amplitude godišnjih hodova su znatno veće u razdoblju 1993-1994 nego u razdoblju 1981-1991. Npr. paške najmanje mjesečne (srpanjske) srednje količine oborine iznose 9.0 mm u razdoblju 1993-1994, a 39.2 mm u razdoblju 1981-1991, dok su najveće srednje mjesečne 159.8 mm (listopad) u razdoblju 1993-1994, a u razdoblju 1981-1991 iznose 100.5 mm (studeni). Veće količine oborine, najčešće istog porijekla - iz zračnih masa uključenih u jadranske ili sredozemne ciklone, padnu u Karlobagu i Starigrad-Paklenici nego u Pagu. Ta pojava je uzrokovana dodatnim intenziviranjem oborine uzdizanjem istih vlažnih zračnih masa uz Velebit. Iako mnogo slabije od spomenutog, i intenziviranje oborine pri prijezu zračnih masa sa mora nad novigradsko, u kopno uvučeno područje, također se odražava u malo većem godišnjem prosjeku Novigrada (953.6 mm) nego Paga (894.7 mm) (slika 3). Jedino su pojedinačne maksimalne dnevne količine oborine u Pagu ponekad veće nego na svim ostalim lokacijama. To su rijetke pojave vezane uz vrlo vlažne zračne mase koje pristižu

sa morske strane jugoistočnim strujanjima. Njihovim nailaskom na prve prepreke drugačije temperature (otočno kopno) oslobađa se ukupna količina oborine iz njih, pa do obale pristižu mnogo manje vlažne (slika 3).

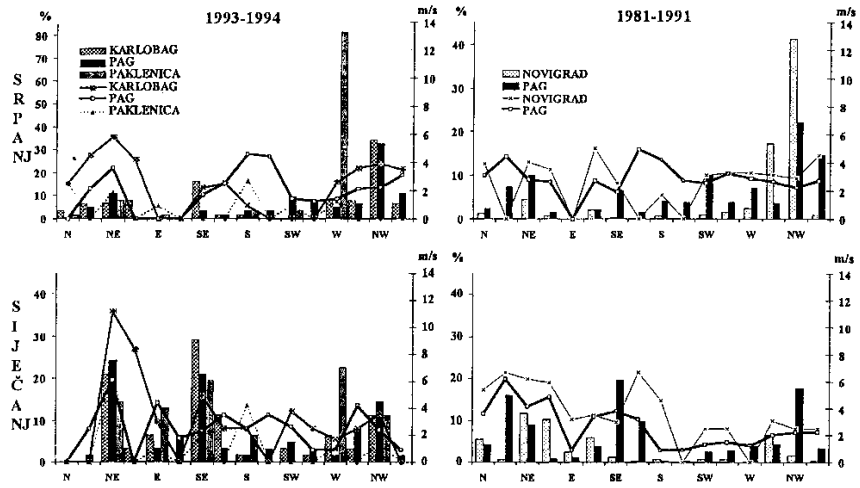


Slika 3. Godišnji hod srednjih mjesečnih i maksimalnih dnevnih količina oborine u Karlobagu, Pagu i Starigrad-Paklenici u razdoblju 1993-1994, te u Novigradu i Pagu u razdoblju 1981-1991.

5. Vjetar

Vjetar uzrokuju razlike u tlaku zraka koje su posljedica termičke razlike zraka nad susjednim područjima. Nad promatranim je područjem vjetar proizvod četiriju sustava strujanja (B. Penzar i I. Penzar, 1995). Jedan od sustava je opće strujanje zbog razlika u polju tlaka sinoptičkih razmjera i on postoji uvijek. Ostali sustavi, koji postoje samo za vedra i mirna vremena, su dnevno kruženje zraka između kopna i mora, dnevni velebitski vjetar uz i niz obronke, kanjone i doline, te dnevno poprečno kruženje zraka nad bočnim stranama udolina.
Prosječni godišnji međusobni odnos relativnih učestalosti vjetrova pojedinih smjerova u Pagu tijekom obaju promatranih perioda u sva je tri termina približno

jednak. Ipak, u duljem razdoblju je nešto jače izraženo dnevno kruženje zraka između kopna i mora prosječno malih brzina (oko 2 ms^{-1}). Ono se u 7 i 21 sat očituje najvećom čestinom vjetrova SE smjerova (sa otočnog kopna prema morskoj površini Paškog zaljeva), a u 14 sati većom čestinom NW i NNW vjetrova nego u ostalim terminima (iz Paškog zaljeva prema gradu Pagu). Prema tome, u duljem je razdoblju bilo prosječno nešto više mirnog vremena.
Na lokaciji Novigrada dominiraju vjetrovi sjevernih smjerova - WNW-NW smjerova (sa Novigradskog mora prema zagrijanijem kopnu) sredinom dana, te N-ENE smjerova (sa hladnijeg kopna u unutrašnjosti prema moru) ujutro i uvečer. Južni vjetrovi su relativno naznatno zastupljeni. Brzine vjetrova, prosječno su veće nego u Pagu zbog većih temperaturnih razlika između novigradskog okolnog tla i morske površine. No, maksimalne brzine (26.4 ms^{-1}) za vrijeme bure (smjerovi NW-ENE), manje su nego u Pagu (30.4 ms^{-1}). Pag je otočnim bilom češće nego Novigrad zaštićen od slabijih sjevernih vjetrova sa kopna, ali ne i od jake bure koja zbog veće visine Velebita sjevernije od Novigrada ima bolje uvjete za veću brzinu u Pagu.
Karlobag i Starigrad-Paklenica imaju prosječno najizraženije dnevno obalno kruženje zraka. Večernjim i jutarnjim kanaliziranjem kroz kanjone i doline, vjetar s kopna prema moru tamo poprima smjerove NE-E, a sredinom dana najčešće zapadni smjer u Starigrad-Paklenici, odnosno sjeverozapadni u Karlobagu. U Karlobagu su srednje brzine vjetra općenito veće nego u Starigrad-Paklenici i općenito najveće na cijelom promatranom području. Osobito su velike srednje karlobaške brzine vjetra NE-E smjerova zbog najveće čestine bure u Karlobagu, koja samo pri jakim udarima čak do Paga zadrži približno jednaku maksimalnu brzinu (npr. 22.6 ms^{-1} u jednom terminu u razdoblju 1993-1994). Maksimalne su brzine bure u razdoblju 1993-1994 u Starigrad-Paklenici 15.6 m/s. Maksimalne brzine juga (ESE-SSE smjerovi) su veće u Karlobagu i Pagu (15.5 m/s) nego u Starigrad-Paklenici (9.4 m/s). Razlog su položaji Starigrad-Paklenice u dnu, a Karlobaga i grada Paga na sredini Podvelebitskog kanala duž kojeg se južne zračne struje kanaliziraju i pojačavaju.
Na promatranom dijelu jadranske obale, je periodično dnevno obalno strujanje najčešće u toplom dijelu godine (travanj-rujan), a osobito u ljetnim mjesecima kada je najviše mirnog vremena, a najmanje se pojavljuje u hladnom dijelu (listopad-ožujak), a osobito zimi kada su jake bure i juga najčešći. Slika 4 prikazuje primjere prostorno različito smanjenih sječanjskih u odnosu na srpanjske relativne čestine smjerova vjetra lokalno karakterističnih za obalno strujaje s mora prema kopnu sredinom dana (14 sati). Vjetrovi s mora su u Starigrad-Paklenici zapadnog (W) smjera i čestina im u srpnju prelazi 80%, dok je u siječnju 23%. U Karlobagu sa mora u srpnju puše preko 30%, a u siječnju 11% sjeverozapadnog vjetra (NW). U Pagu je 33% (25%) NW vjetra s mora u srpnju u dvogodišnjem (jedanaestogodišnjem) razdoblju, odnosno 15% (17%) u siječnju. Vjetrovi WNW i NW smjerova s mora u Novigradu imaju čestinu od oko 50% u srpnju, a manje od 5% u siječnju.



Slika 4. Srpanjske i siječanjske relativne učestalosti vjetra pojedinih smjerova (stupići, %) i srednje brzine vjetra (linije, ms^{-1}) u 14 sati u Karlobagu, Pagu i Starigrad-Paklenici u razdoblju 1993-1994, te u Novigradu i Pagu u razdoblju 1981-1991.

6. Zaključak

Pojedini meteorološki parametri su pokazali relativno velike razlike između lokacija Karlobaga, Paga, Starigrad-Paklenice i Novigrada. Osnovni uzrok razlikama su velike raznolikosti reljefa tog dijela jadranske obale. Stoga su, zbog najveće sličnosti reljefa oko Lukovog Šugarja i oko Karlobaga, jedino rezultati analiza meteoroloških uvjeta karlobaškog područja prikladni za prvu procjenu lokalnih uvjeta u Lukovom Šugarju. No, kako i naizgled male razlike reljefa mogu uzrokovati značajne razlike meteoroloških parametara, za ekološki prilagođen rad termoelektrane je nužno uvesti lokalna meteorološka mjerenja.

Literatura

1. Cvitan, L., Đuričić V. i Vidič, S., 1997: Meteorološke podloge za potrebe izgradnje termo-energetskih objekata na području Dalmacije (Lukovo Šugarje i Obrovac), studija Državnog hidrometeorološkog zavoda, Zagreb, 73 str.
2. Penzar, B. i Makjanić B., 1980: Osnovna statistička obrada podataka u klimatologiji, Sveučilište u Zagrebu, PMF, Zagreb, 15-18.
3. Penzar, B. i Penzar I., 1995: Velebit - klimatska prekretnica, Paklenički zbornik, Vol. 1, 11-15.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Čačković M.[1], Vađić V.[1] i Eškinja I.[2]

Odnos sumporova dioksida i sulfata u zraku u centru grada Zagreba

Sažetak: *Određen je odnos između sumporova dioksida i sulfata u centru grada Zagreba za zimsko i ljetno mjerno razdoblje.*
Odnos sumporova dioksida i sulfata može se prikazati jednadžbom y= axb, gdje je y udio sulfatnog sumpora u ukupnom sumporu (sulfati+SO_2), a x je masena koncentracija ukupnog sumpora sadržanog u zraku. Koeficijenti a i b, u jednadžbi y= ax^b, karakteristični su za pojedina područja i ovisni su o vrsti i razinama onečišćenja prisutnih u zraku.
Dobivene jednadžbe za odnos sumporova dioksida i sulfata u gusto naseljenom centru Zagreba za zimsko i ljetno razdoblje mjerenja razlikuju se od jednadžbi dobivenih u ranijim istraživanjima za takva područja, što se može povezati s utjecajem lebdećih čestica i dima, prisutnih u zraku, na pretvorbu sumporova dioksida u sulfate. Vrijednosti koeficijenata a i b za zimsko razdoblje mjerenja karakteristične su za industrijska područja, dok je za ljetno razdoblje mjerenja vrijednost koeficijenta a bila slična vrijednostima za industrijska područja, a b za urbana.

The Relationship Between Sulphur Dioxide and Sulphates in the Air in the Centre of Zagreb City

Summary: *The relationship between sulphur dioxide and sulphate in the air was studied in densely inhabited urban area (city centre of Zagreb) over winter and summer.*
The relationship is described by the equation y= axb, where y is the percentage of the sulphate S in the total S (sulphate +SO_2) and x is the concentration of the total S in the air. The values of the coefficients a and b in the equation y= axb are characteristic for the area and depend on the kind and intensity of air pollution.
The concentration levels of sulphur dioxide, smoke and suspended particulates were higher during winter. The levels of mass concentration of sulphate was not significantly different during winter and summer (5-6 $\mu g/m^3$). The average mass fraction of sulphate in suspended particulate was 5% in winter and 7% in summer.
A good correlation was found between the concentration of sulphate and sulphur dioxide, aulphate and smoke, sulphate and suspended particulate in winter and in summer, but the highest linear correlation coefficient refers to the winter.
The characteristic equation for the relationship between sulphate S and total S (sulphate + SO_2) in winter and in summer was different from that determined for the urban area. It could be explaned by the influence of the suspended particulate and smoke on the conversion of sulphur dioxide to sulphate.

1 Mirjana Čačković, Vladimira Vađić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb
2 Ivan Eškinja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Zavod za analitičku kemiju

The values of the coefficients a and b obtained for the winter were characteristic for an industrial area. The summer values of coefficient a were characteristic for an industrial area while the values of coefficient b were characteristic for an urban area.

Uvod

Sumporov dioksid u atmosferi oksidira se u sulfate fotokemijski i katalitički, a reakcije koje se pri tom odvijaju su homogene i heterogene (1). Mehanizmi pretvorbe su: izravna i posredna fotooksidacija, oksidacija u vodenim kapljicama, katalitička oksidacija u vodenim kapljicama i katalitička oksidacija na lebdećim česticama. Iako se svaki mehanizam pretvorbe može pojedinačno promatrati kroz laboratorijske eksperimente, u vanjskoj atmosferi ukupna brzina nastajanja sulfata, odnosno oksidacija sumporova dioksida u sulfate je složena funkcija različitih brzina pojedinih homogenih, odnosno heterogenih reakcija.

Rezultati dosadašnjih istraživanja pokazuju da produkti oksidacije: aerosoli sulfata i sumporne kiseline mogu biti još štetniji po zdravlje ljudi i životinja, te za vegetaciju i materijale (2,3,4).

Odnos između sulfata u lebdećim česticama i sumporova dioksida u zraku može se prikazati jednadžbom $y = ax^b$, gdje je y udio sulfatnog sumpora u ukupnom sumporu (sulfati + SO_2), a x je masena koncentracija ukupnog sumpora sadržanog u zraku (5). Koeficijenti a i b u jednadžbi $y = ax^b$ karakteristični su za pojedina područja i ovisni su o vrsti i razinama onečišćenja prisutnih u zraku.

Ranija istraživanja upućuju na mogućnost intenzivnije pretvorbe sumporova dioksida u sulfate u prisutnosti povišene koncentracije određenih katalitičkih tvari, pa se može pretpostaviti da su lebdeće čestice u naseljima, u vrijeme loženja, takvog sastava da pospješuju pretvorbu sumporova dioksida. U literaturi se također ističe mogući utjecaj čađe na pretvorbu sumporova dioksida u sulfate (6).

Cilj ovog rada bio je odrediti odnos između koncentracija sumporova dioksida i sulfata u zraku u centru grada Zagreba s gustim prometom i velikim stambeno-poslovnim objektima, te različitim razinama atmosferskog onečišćenja za zimsko i ljetno mjerno razdoblje.

Metodika

Na mjernoj postaji u gusto naseljenom području grada Zagreba (Đorđićeva ulica) tijekom zimskog razdoblja mjerenja (studeni-ožujak) sakupljena su i analizirana 64 uzorka sumporova dioksida, dima, ukupnih lebdećih čestica i sulfata u ukupnim lebdećim česticama, dok su u ljetnom razdoblju mjerenja (svibanj-rujan) sakupljena 74 uzorka, također sva četiri onečišćenja.

Uzorci sumporova dioksida sakupljani su pomoću volumetrijskog aparata i analizirani prema standardnoj britanskoj metodi (7) uz određivanje amonijaka zbog korekcije rezultata s obzirom na vezani SO_2 (8,9).

Uzorci dima sakupljani su na filtar papiru Whatman No.1. Intenzitet refleksije uzoraka dima mjeren je pomoću EEL-reflektometra, a masena koncentracija dima očitana je iz internacionalne baždarne krivulje (10).

Za sakupljanje ukupnih lebdećih čestica korišten je uređaj za velike volumene zraka (High Volume Sampler - HV), a uzorci su sakupljani na membranskim filtrima. Masena koncentracija ukupnih lebdećih čestica određena je gravimetrijski.

Masena koncentracija u vodi topljivih sulfata u ukupnim lebdećim česticama određena je ekstrakcijom dijela uzorka (1/4 filtra) u Soxhlet-ovu aparatu, odjeljivanjem kationa na jakom kationskom izmjenjivaču, te fotometrijskom titracijom s otopinom barijeva perklorata uz thorin kao indikator.

Rezultati i diskusija

U tablici 1 prikazane su aritmetičke sredine i rasponi masenih koncentracija za sulfate, sumporov dioksid, dim i lebdeće čestice za zimsko (studeni-ožujak) i ljetno (svibanj-rujan) razdoblje mjerenja. Također su u tablici 1 prikazane aritmetičke sredine i rasponi za maseni udio sulfata u ukupnim lebdećim česticama, maseni udio vezanog SO_2 u ukupnom SO_2, te za ukupni S izražen kao SO_2 za promatrana razboblja.

Tablica 1. Rezultati aritmetičkih sredina i rasponi masenih koncentracija za SO_4^{2-}, SO_2, lebdeće čestice i dim u gusto naseljenom gradskom području ($\mu g/m^3$)

Komponenta	Zimsko razdoblje			Ljetno razdoblje		
	N	X	Raspon	N	X	Raspon
SO_4^{2-}	64	5.6	0.7 - 26.0	74	5.0	1.2 - 17.8
SO_2	64	72.4	9 - 240	74	26.3	0 - 97
Lebdece cestice	64	113.3	21 - 284	74	71.2	33 - 159
Dim	64	43.2	12 - 179	74	19.5	4 - 80
w SO_4^{2-} u lebdecim česticama	64	5.2	0.7 - 12.6	74	7.4	3.0 - 17.6
Ukupni S kao SO_2	64	76.2	12.0 - 257.4	74	29.7	1.3 - 97.8
w vezanog SO_2 u ukupnom SO_2	64	6.3	1.0 - 25.1	74	20.4	0.8 - 100

N - broj uzoraka
X - artimetička sredina
R - Raspon
w - maseni udio

Iz rezultata prikazanih u tablici 1 vidljivo je da su razine masenih koncentracija sumporova dioksida, lebdećih čestica i dima više u zimskom razdoblju mjerenja nego u ljetnom. Tako je prosječna vrijednost masene koncentracije u zimskom razdoblju za sumporov dioksid bila oko 2,5 puta viša od vrijednosti za ljetno razdoblje, a za lebdeće čestice i dim zabilježena je 2 puta viša vrijednost.

Prosječne vrijednosti masenih koncentracija za sulfate bile su gotovo jednake u zimskom i ljetnom razdoblju mjerenja (5-6 $\mu g/m3$). Važno je napomenuti da je maseni udio sulfata u ukupnom sumporu znatno viši u ljetnom razdoblju. Prosječni maseni udio sulfata u lebdećim česticama iznosio je za zimsko razdoblje 5,2 te 7,4 za ljetno razdoblje mjerenja.

Usporede li se dobiveni rezultati s ranijim rezultatima istraživanja za to područje (6) vidi se da su prosječne vrijednosti masenih koncentracija onečišćenja zraka tijekom zimskog razdoblja mjerenja niže za 2-3 puta, a u ljetnom razdoblju za 1-2 puta. Smanjenje razina onečišćenja zraka u centru grada može se povezati s načinom i vrstom loženja, odnosno smanjenjem individualnih ložišta na ugljen te plinifikacijom grada.

Vrijednosti koeficijenta korelacije za sulfate sa SO_2, lebdećim česticama i dimom u gusto naseljenom gradskom području za zimsko i ljetno razdoblje prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati korelacija sulfata sa SO_2, lebdećim česticama, i dimom u gusto naseljenom gradskom području

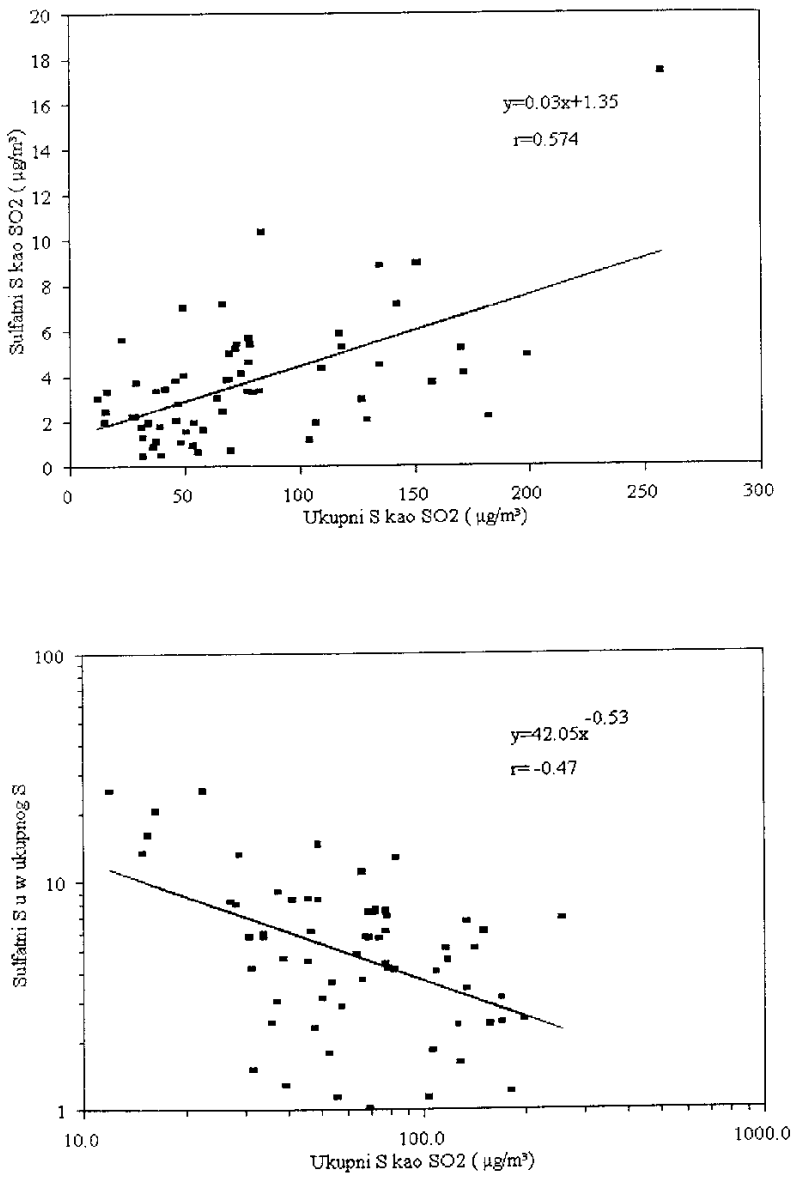
Korelirane komponente	Zimsko razdoblje			Ljetno razdoblje		
	N	r	P	N	r	P
SO_4^{2-} i SO_2	64	0.54	<0.01	74	0.24	<0.05
SO_4^{2-} i lebdeće čestice	64	0.64	<0.01	74	0.44	<0.01
SO_4^{2-} i dim	64	0.69	<0.01	74	0.31	<0.01

r - linearni koeficijent korelacije
P - razina značajnosti

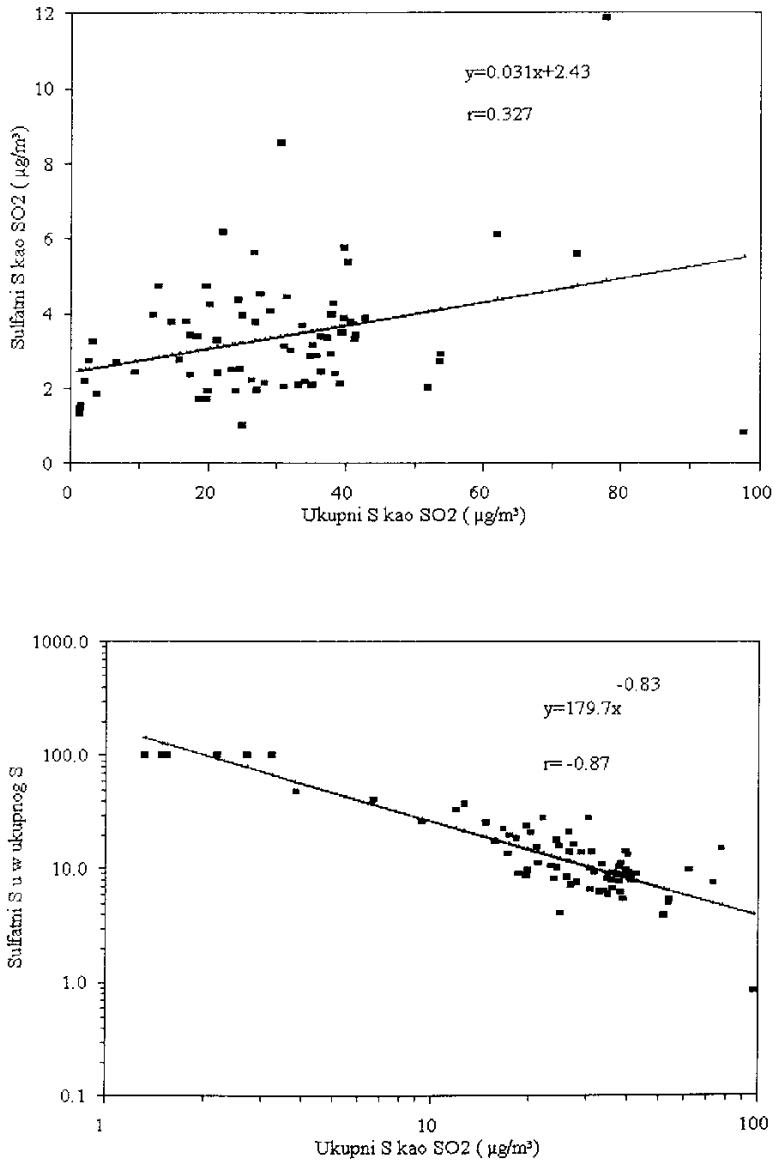
Iz rezultata je vidljivo da je utvrđena dobra korelacija između svih koreliranih komponenata za oba razdoblja. Najbolja korelacija utvrđena je između sulfata i dima (r= 0,69), sulfata i lebdećih čestica (r= 0,64), te sulfata i SO_2 (r= 0,54) u zimskom razdoblju. Dobiveni rezultati ukazuju na moguće zajedničko podrijetlo ovih čestica.

Odnos između sulfatnog S (sulfati) i ukupnog S (sulfati + SO_2) u gusto naseljenom centru grada prikazan je na slikama 1 i 2. U zimskom razdoblju za spomenuti je odnos vidljivo da porastom ukupnog S raste apsolutni sadržaj sulfatnog S (slika 1 gore), dok relativni sadržaj sulfatnog S u ukupnom S blago pada (slika 1 dolje), što je karakteristično za industrijska područja. Dobivene vrijednosti za koeficijente a i b u jednadžbi $y= 42,05x-0,53$ također su karakteristične za industrijska područja (5). Za ljetno razdoblje dobivena karakteristična jednadžba pravca je $y= 179x-0,83$, vidljivo je da porastom ukupnog S blago raste apolutni sadržaj sulfatnog S (slika 2 gore), a naglo pada relativni sadržaj sulfatnog S u ukupnom S (slika 2 dolje). Vrijednost koeficijenta a u jednadžbi slična je vrijednostima za industrijska područja, dok je za b karakteristična za urbana područja.

Dobivene vrijednosti za koeficijente a i b razlikuju se od vrijednosti dobivenih u ranijim istraživanjima za urbana područja (5) koje za koeficijent a iznose od 316 do 378, dok su vrijednosti za koeficijent b od -0,74 do -0,83. Može se pretpostaviti da su nastale razlike uvjetovane i razlikama u razinama onečišćenja prisutnih u zraku.



Slika 1. Odnos između sulfatnog S (sulfati) i ukupnog S (sulfati+SO_2) u gusto naseljenom gradskom području tijekom zimskog razdoblja (studeni-ožujak)



Slika 2. Odnos između sulfatnog S (sulfati) i ukupnog S (sulfati+SO_2) u gusto naseljenom gradskom području tijekom ljetnog razdoblja (svibanj-rujan)

Zaključak

Iz rezultata je vidljivo da su u gusto naseljenom centru grada Zagreba razine masenih koncentracija sumporova dioksida, ukupnih lebdećih čestica i dima znatno više u zimskom razdoblju mjerenja, dok se masene koncentracije sulfata tijekom zimskog i ljetnog razdoblja ne razlikuju značajno.

Utvrđena je dobra korelacija sulfata sa SO_2, ukupnim lebdećim česticama i dimom za oba mjerna razdoblja.

Dobivene vrijednosti za koeficijente u jednadžbi koja prikazuje odnos između sulfatnog S i ukupnog S (sulfati+SO_2) u urbanom gradskom području razlikuju se od vrijednosti za takova područja u zimskom i ljetnom razdoblju mjerenja zbog utjecaja ukupnih lebdećih čestica i dima na pretvorbu sumporova dioksida u sulfate.

Literatura

1. Wilson, W.E.: Sulphates in the Atmosphere: A Progress Report on Project MISTT, Atm. Environ., 12 (1978) 537-547.
2. Environmental Health Criteria 8: Sulphur Oxides and Suspended Particulate Matter, WHO, Geneva 1979.
3. Lippmann, M., Thurston, G.D.: Sulphate Concentrations as an Indicator of Ambient Particulate Matter Air Pollution for Health Risk Evaluations, Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, 6 (2) (1996) 123-146.
4. McEllison, J., Waller, R.E.: A Review of Sulphur Oxides and Particulate Matter as Air Pollutants with Particular Reference to Effects on Health in the United Kingdom, Environ. Research, 16 (1978) 302-306.
5. Fugaš, M., Gentilizza, M.: The Relationship Between Sulphate and Sulphur Dioxide in the Air, Atm. Environ., 12 (1978) 335-337.
6. Gentilizza, M., Vadić, V., Fugaš, M., Hršak, J., Kukulj, J.: Sezonski utjecaj na odnos masenih koncentracija sumpor-dioksida i sulfata u zraku. Arh. hig. rada toksikol., 31 (1981) 29-39.
7. ISO 4220, Ambient air - Determination of a gaseous acid air pollution index - Titrimetric method with indicator or potentiometric end - point detection, (1983) 1-32.
8. Šišović, A.: Određivanje NH3 u svrhu korekcije rezultata pri određivanju SO2 acidimetrijskom metodom. Zašt. atm., 9 (3) (1981) 121-122.
9. Šišović, A., Fugaš, M. and Gentilizza, M.: Elimination of Ammonia Interference in Acidimetric Determination of Sulphur Dioxide, Environmental Monitoring and Assessment 2 (1982) 345-351.
10. Methods of Measuring Air Pollution, OECD, Paris, (1964) 79-93.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Gajić-Čapka M. i Zaninović K.[1]

Promjene ekstremnih temperatura zraka i naoblake na visinskim i nizinskim lokacijama

Sažetak: *Analizirane su varijacije i trend godišnjih i sezonskih srednjih maksimalnih i minimalnih temperatura zraka, dnevnog temperaturnog raspona i naoblake za dvije planinske lokacije (Zavižan i Puntijarka), te dvije susjedne nizinske lokacije (Crikvenica i Zagreb-Grič) za dva razdoblja (1901-1992 i 1951-1992). Rezultati su uspoređeni s rezultatima istovrsnih analiza za područje srednje Europe.*

Changes of Extreme Air Temperature and Cloudiness at High- and Low-Lying Locations

Summary: *The analysis of the annual variations and trend of annual and seasonal mean maximum and minimum temperature and cloudiness has been performed for the last 42 years (1951-1992) for two high-lying stations: Zavižan (1594 m a.s.l.) at the top of the mount Velebit in the northwestern part of the Dinaric Alps, and Puntijarka (988 m a.s.l.) at the top of the mount Medvednica at the southeastern boundary of the Alps, as well as for the same period and for the long-term period 1901-1992 at the nearby low-lying stations: Crikvenica (2 m a.s.l.) on the Adriatic coast and Zagreb-Grič (157 m a.s.l.) in the continental lowland. The results are compared with the results of the same analysis obtained for the simultaneous period in Europe The pronounced warm and cold periods in the Croatian data series are also present in the time series of the broader area of the Central Europe.*

During the last 42 years an increase in annual mean maximum and mean minimum temperature is observed. At mountain stations the increase in mean maximum was faster than in minimum, resulting in significant increase in mean diurnal temperature range. These results are identical to the temperature trend characteristics at the mounain stations in the Alps. At the same time mean annual cloudiness shows a decrease.

At the low-lying stations there is no significant trend in any of the temperature parameters. The increase in mean minimum temperature is present in all seasons except in autumn. The same situation was identified in the southern part of the Alps (Klagenfurt, Austria). In the western part of the central Europe the increase in mean minimum temperature in all seasons as well as in annual average is much more pronounced than at the Croatian stations. Changes in mean maximum temperature are much weaker than at the low-lying central European stations. The coastal station reveals the seasonal changes similar to those at the low-lying locations over the

1 Marjana Gajić-Čapka, Ksenija Zaninović, Državni hidrometeorološki zavod, Centar za meteorološka istraživanja, Zagreb, Hrvatska

western part of the Alps, and the continental one to those over the eastern part of the Alps. The results point at the diversitiy and complexity of the climatic conditions in Croatia. Besides the influence of the global atmospheric circulation and the geographical position, there is a strong maritime influence causing the differences in long-term temperature changes between the coastal and the continental station. At the Zagreb urban location it could be supposed that temperature changes are also under the influence of the urban heat island, humidity regime and industrial emission. But, comparing the sense and intensity of its temperature tendencies to the changes in central Europe, there are no changes which could be atributed only to the local antropogenic influence.

1. Uvod

Mnogi klimatolozi (IPCC, 1990, 1992) slažu se o globalnom zatopljenju na površini Zemlje tijekom proteklih sto godina. Međutim, opaženo zatopljenje nije jednoliko na Zemlji, ovisno je o godišnjem dobu, a također pokazuje i dnevnu asimetriju. U nizu publikacija, Karl i dr. (1984, 1991, 1993) prikazali su činjenicu, da je u posljednjim dekadama dnevna minimalna temperatura zraka porasla u odnosu na dnevnu maksimalnu temperaturu. Ovaj asimetrični razvoj dnevnih ekstremnih temperatura uzrokovao je pad dnevnog temperaturnog raspona, koji se definira kao razlika između dnevne maksimalne i dnevne minimalne temperature (DTR). Eksperimenti s ravnotežnim općim cirkulacijskim modelom (Cao i dr., 1992) za klimu s dvostrukom CO_2 koncentracijom također su postigli opći pad DTR-a, ipak s manjom amplitudom u usporedbi s porastom srednje temperature. Uključujući djelovanja sulfatnih aerosola u atmosferi, Hansen i dr. (1995) su dobili sa svojim modelom veći pad DTR-a uz opći globalni porast srednje temperature. Njihovi rezultati modela utvrđuju, da je pad DTR-a posljedica kombiniranog djelovanja zatopljenja, promjena naoblake i porasta aerosola na velikoj skali. Kako se posljednja dva čimbenika znatno razlikuju na globalnoj skali, pretpostavlja se da će i promjene DTR-a biti regionalno različite. U cilju otkrivanja bilo kakve prostorne varijabilnosti promjena DTR-a, nužno je koristiti podatke s prilično guste mreže postaja. Karl i dr. (1993) koristili su za razdoblje 1951-1990. podatke s postaja koje pokrivaju velike površine (37% globalne kopnene površine), ali još uvijek ostavljajući velike površine nepokrivenima. Daljnji radovi (Salinger i dr., 1993; Rupa Kumar i dr., 1994; Horton, 1995; Jones, 1995b; Plummer i dr., 1995; Salinger, 1995) analizirali su dnevne ekstremne temperature za mnogo više područja svijeta, koja nisu bila uključena u radu Karla i dr. (1993). Do nedavno, podaci iz Europe kao cjeline nisu bili dobro istraženi usprkos činjenice da u Europi postoje mnogi dobro dokumentirani dugogodišnji nizovi instrumentalnih podataka. Dnevne ekstremne temperature iz pojedinih dijelova Europe analizirane su npr. u Beniston i dr. (1994); Böhm i Auer (1994); Brázdil i dr. (1994, 1995, 1996); Niedzwiedz i Ustrnul (1994); Weber i dr. (1994); Gajić-Čapka i Zaninović (1995, 1997); Jones (1995a); Kaas i Frich (1995), pokazujući prostornu nehomogenost promjena DTR-a. Međutim, mnoge od spomenutih studija su koristile samo 30- do 40-godišnje nizove podataka, što nije dovoljno za otkrivanje dugoročnih promjena kod temperaturnih podataka.

Osim toga, raspoloživi dugogodišnji nizovi najčešće su s postaja u gradovima i time pod utjecajem urbanizacije i industrijalizacije (Karl, 1988). Stoga je vrijedna i nužna usporedna analiza promjena temperature na postajama u gradovima i onima u ruralnim sredinama. Postaje na planinskim lokacijama, posebice u Europi, su po svoj prilici dovoljno daleko od gradova da nisu pod urbanim utjecajem. S obzirom na to mogu se smatrati kao prave ruralne postaje. Visinske lokacije mogu biti, barem dio godine, iznad planetarnog graničnog sloja i tako sondirati slobodnu troposferu. Kako se pretpostavlja izostanak lokalnog antropogenog utjecaja, visinske postaje trebale bi mjeriti karakteristike atmosfere na široj skali. Podaci s visinskih lokacija u Europi diskutirani su samo za neke postaje ili pojedine zemlje (Bücher i Dessens, 1991; Weber i dr., 1994; Böhm i Auer, 1994; Beniston i dr. 1994; Brázdil i dr., 1994, 1995; Dessens i Bücher, 1995; Gajić-Čapka i Zaninović, 1997). Alpe i drugi planinski lanci u Europi vjerojatno su među malo lokacija na Zemlji gdje meteorološke postaje rade na visinskim položajima nekoliko desetljeća. Od više klimatskih varijabli koje utječu na temperaturne karakteristike prizemnog sloja, naoblaka je jedna od najvažnijih. Stoga će ovaj rad prikazati rezultate analize vremenskih fluktuacija i trenda temperaturnih parametara i naoblake za dva para postaja: Zagreb-Grič u starom dijelu grada Zagreba i Puntijarka na planini Medvednici pokraj Zagreba, te Crikvenica na sjevernom dijelu istočne Jadranske obale i Zavižan na planini Velebit koja se pruža uz obalu. Rezultati će se diskutirati u odnosu na rezultate dobivene za područje srednje Europe (Brazdil i dr., 1996; Weber i dr, 1997), kako bi se proširila znanja o promjenama temperature i naoblake na regionalnoj skali.

2. Podaci i metoda

Prikazane su fluktuacije i trendovi sezonskih i godišnjih srednjih maksimalnih (T_{maks}) i minimalnih (T_{min}) temperatura, dnevnog temperaturnog raspona (DTR) i srednje dnevne naoblaka (N) relativno u odnosu na srednje vrijednosti iz razdoblja 1961-1990. Uspoređene su kratkoročne promjene na dvije visinske postaje (Zavižan, 1594 m nm, 44°49´N, 14°59´E i Puntijarka, 988 m nm, 45°55´N, 15°58´E) tijekom 42 godine (1951-1992) s kratkoročnim i dugogodišnjim (1901-1992) promjenama na dvije obližnje nizinske postaje (Crikvenica, 2 m nm, 45°10´N, 14°42´E i Zagreb-Grič, 157 m nm, 45°49´N, 15°59´E).

Radi utvrđivanja fluktuacija analiziranih parametara originalni nizovi podataka izglađeni su pomoću otežanog 11-godišnjeg kliznog srednjaka. Značajnost linearnog trenda testerina je pomoću Mann-Kendall-ove statistike ranga (Mitchell i dr., 1966). Za nizove godišnjih vrijednosti za Zavižan, koji su pokazali signifikantan trend prema Mann-Kendall-ovom testu, provedena je progresivna analiza vremenskih nizova radi određivanja početka te pojave (Sneyers, 1990).

3. Rezultati

Neka opća svojstva ističu se u dugogodišnjim nizovima minimalnih i maksimalnih temperatura. Dekada toplih godina javila se oko 1947. godine. Prethodila joj je

vrlo hladna 1940, a nakon tog razdoblja uslijedila je ponovno vrlo hladna 1956. Toplo razdoblje četrdesetih i prve polovice pedesetih ne predstavlja temperaturnu anomaliju samo na nizinskim postajama u srednjoj Europi (Weber i dr., 1997) već i globalno, budući da je uočljiva i u srednjoj temperaturi na sjevernoj polutki (IPCC, 1992) i slabije na južnoj. Oko 1960. uočava se približno petogodišnje toplo razdoblje na kontinentalnoj postaji i to kod maksimalnih temperatura, dok je kod minimalnih slabo izraženo. Na jadranskoj obali ova pojava je izostala. Nakon hladnih godina neposredno prije 1980. dolazi do jakog porasta temperature, kako maksimalne tako i minimalne. Intenzitet ove pojave ublažen je na primorskoj lokaciji djelovanjem vodene mase. Visinske postaje u srednjoj Europi koje imaju dugogodišnja mjerenja pokazuju ista topla i hladna razdoblja kao i nizinske postaje. Opće slaganje vremenskih nizova maksimalne i minimalne temperature, čak i uz različiti instrumentarij i način mjerenja i računanja, dobivena svojstva temperaturnih podataka mogu se uzeti kao reprezentativna svojstva donje troposfere nad područjem srednje Europe.

Kao kvantitativna mjera vremenskog hoda može se razmatrati linearni trend temperaturnih nizova, koji daje mogući srednji porast ili pad temperature. Tijekom dugogodišnjeg razdoblja 1901-1992. Zagreb-Grič i Crikvenica imaju pozitivan trend minimalne dnevne temperature zraka, statistički signifikantan na Zagreb-Griču kao i na lokacijama srednje Europe. Trend maksimalne dnevne temperature neujednačeniji je kako u Europi tako i na području Hrvatske. Na Zagreb-Griču pokazuje blagi pad i signifikantan porast u Crikvenici. Ovakvo ponašanje ekstremnih temperatura rezultiralo je signifikantnim padom dnevnog temperaturnog raspona na Zagreb-Griču i slabim porastom u Crikvenici. Gledajući po sezonama, pad maksimalne i porast minimalne dnevne temperature uzrokuje jak signifikantan pad DTR-a ljeti i u proljeće u Zagrebu.

Tijekom proteklih četrdeset godina prisutan je opći godišnji porast T_{min} i T_{maks}, jači za T_{maks} na visinskim lokacijama i za T_{min} na nizinskim. To je rezultat trenda porasta zimi, u proljeće i ljeto, dok jesen uglavnom pokazuje tendenciju pada za obje srednje ekstremne temperature (Slike 1 i 2). Sezonski i godišnji trendovi nisu statistički signifikantni niti za srednje minimalne niti za srednje maksimalne temperature (Tablica 1). Postojeći odnosi između T_{maks} i T_{min} daju porast DTR-a na planinskim postajama u svim sezonama osim u jesen na Zavižanu, s jakim godišnjim i ljetnim porastom na obje postaje i također zimi za Zavižan. Nasuprot tome, na kontinentalnoj postaji prisutan je godišnji opadajući trend DTR-a, sa slabim padom od proljeća do jeseni i laganim porastom zimi. Priobalna postaja pokazuje slab porast godišnjeg DTR-a kao rezultat porasta tijekom jeseni i zime, te pada tijekom proljeća i ljeta.

Analiza promjena naoblake jedna je od prvih u traženju objašnjenja opaženih trendova ekstremnih temperatura, zbog njezinog jakog djelovanja na minimalne i maksimalne temperature. Prema podacima Zavižana na Velebitu najizraženiji je odnos naoblake i DTR-a u proljeće (r=-0.76) i najslabiji ljeti (r=-0.31).

Tijekom posljednje četiri dekade naoblaka opada kroz godinu, signifikantno zimi, u proljeće i jesen na kontinentalnoj planinskoj lokaciji, i zimi na planinskom lancu duž jadranske obale, što daje signifikantan pad i srednjih godišnjih vrijednosti.

I dok priobalna postaja ima slične trendove naoblake kao obližnja planinska postaja, kontinentalna nizinska postaja pokazuje porast naoblake ljeti (signifikantan) i u proljeće, te u godišnjim srednjim vrijednostima.

Tablica 1. Sezonski i godišnji trendovi (°C/10godina) srednje maksimalne (TMAX), i minimalne temperature zraka (TMIN), dnevnog temperaturnog raspona (DTR) i naoblake (N). Osjenčanja označavaju trendove koji su signifikantni na razini 0.05.

PUNTIJARKA (1951-1992)				
Seasons	TMAX	TMIN	DTR	C
SPRING	0.22	0.13	0.08	-0.18
SUMMER	0.18	-0.03	0.21	-0.13
AUTUMN	-0.00	-0.12	0.12	-0.32
WINTER	0.22	0.22	0.01	-0.45
ANNUAL	0.13	0.03	0.10	-0.26

ZAVIŽAN (1951-1992)				
Seasons	TMAX	TMIN	DTR	C
SPRING	0.06	0.05	0.01	-0.03
SUMMER	0.08	0.04	0.05	-0.07
AUTUMN	-0.02	-0.01	-0.00	-0.20
WINTER	0.27	0.13	0.15	-0.35
ANNUAL	0.08	0.03	0.05	-0.15

ZAGREB-GRIČ (1951-1992)				
Seasons	TMAX	TMIN	DTR	C
SPRING	0.18	0.21	-0.02	0.08
SUMMER	-0.03	0.09	-0.13	0.15
AUTUMN	-0.07	-0.06	-0.01	-0.00
WINTER	0.38	0.35	0.02	-0.15
ANNUAL	0.09	0.13	-0.04	0.03

CRIKVENICA (1951-1992)				
Seasons	TMAX	TMIN	DTR	C
SPRING	-0.02	0.16	-0.17	-0.03
SUMMER	0.08	0.11	-0.03	0.01
AUTUMN	0.02	-0.05	0.07	-0.06
WINTER	0.20	0.02	0.18	-0.29
ANNUAL	0.06	0.05	0.01	-0.10

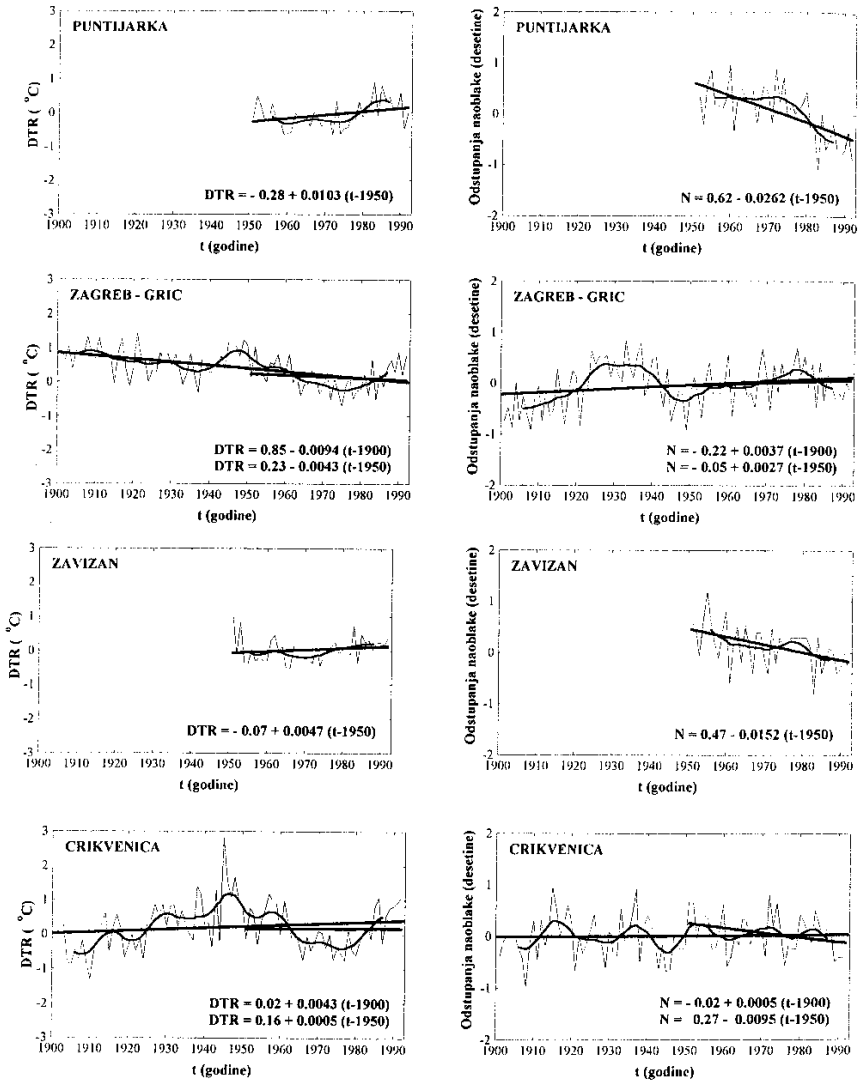
ZAGREB-GRIČ (1901-1992)				
Seasons	TMAX	TMIN	DTR	C
SPRING	-0.01	0.07	-0.08	0.06
SUMMER	-0.09	0.09	-0.18	0.08
AUTUMN	0.04	0.08	-0.04	-0.01
WINTER	0.03	0.08	-0.06	0.01
ANNUAL	-0.00	0.09	-0.09	0.04

CRIKVENICA (1901-1992)				
Seasons	TMAX	TMIN	DTR	C
SPRING	0.01	-0.02	0.03	0.01
SUMMER	0.08	0.09	-0.01	0.03
AUTUMN	0.12	0.03	0.09	-0.04
WINTER	0.07	-0.00	0.07	0.02
ANNUAL	0.07	0.03	0.04	0.01

Progresivni test trenda ukazuje da negativni trend naoblake postaje signifikantan 1988. godine. Od iste godine počinje trend porasta DTR sa signifikantnim vrijednostima od 1992 godine.

4. Zaključak

Planinske postaje u Hrvatskoj pokazale su porast kod nizova srednjih maksimalnih i minimalnih temperatura. Zbog bržeg porasta maksimuma nego minimuma, dnevni temperaturni raspon raste i to signifikantno. Ovi rezultati



Slika 1. Varijacije srednjih dnevnih raspona temperature zraka (DTR) i srednje dnevne naoblake, njihovi 11-godišnji otežani klizni srednjaci i linearni trendovi za razdoblja 1951-1992. i 1901-1992.

identični su s karakteristikama trenda temperature na visinskim postajama u Alpama. Padajući trend naoblake prisutan je u svim sezonama.

Na nizinskim postajama nije se javio signifikantan trend niti kod jednog od promatranih temperaturnih parametara. Porast srednjih minimalnih temperatura prisutan je u svim sezonama osim u jesen. Ista situacija prisutna je i u južnom dijelu Alpa (Klagenfurt, Austrija), dok je u zapadnom dijelu srednje Europe porast minimuma u svim sezonama i to u godišnjem prosjeku daleko intenzivniji nego na hrvatskim postajama. Promjene maksimalnih temperatura daleko su slabijeg intenziteta nego na nizinskim srednjoeuropskim postajama analiziranim u radu Webera i dr. (1997). Priobalna postaja ima sezonske promjene slične onima na nizinskim lokacijama zapadnog dijela Alpa, a kontinentalna postaja onima istočnih Alpa.

Prikazani rezultati ukazuju na raznolikost i složenost klimatskih prilika na području Hrvatske. Uz utjecaje opće cirkulacije atmosfere i geografskog položaja snažan je utjecaj mora zbog čega dolazi do razlika u karakteru dugogodišnjih promjena temperature zraka na priobalnim lokacijama i onima u kontinentalnoj unutrašnjosti. Istovremeno na zagrebačkoj gradskoj lokaciji, gdje se može pretpostaviti utjecaj grada sa svojim toplinskim otokom, promijenjenim režimom vlage i industrijskom emisijom, ne uočavaju se promjene koje bi se mogle isključivo pripisati mogućem lokalnom antropogenom utjecaju, ako se smjer i intenzitet tih promjena gleda paralelno s promjenama u srednjoj Europi.

Literatura

1. Beniston, M., Rebetez, M., Giorgi, F., Marinucci, M.R., 1994: An Analysis of Regional Climate Change in Switzerland, Theor. Appl. Climatol., 49, 135-159.
2. Böhm, R., Auer, I., 1994: A Search for Greenhouse Signal Using Daytime and Nighttime Temperature Series, in "Climate Variation in Europe" (ed. Raino Heino), Publ. of the Academy of Finland, 3/94, 141-151.
3. Brázdil, R., Budíková, M., Auer, I., Böhm, R., Cegnar, T., Faško, P., Lapin, M., Gajić-Čapka, M., Zaninović, K., Koleva, E., Niedzwiedz, T., Ustrnul, Z., Szalai, S., Weber, R.O., 1996: Trends of Maximum and Minimum Daily Temperatures in Central and Southeastern Europe, Int. J. Climatol., 16, 765-782.
4. Bücher, A., Dessens, J., 1991: Secular Trend of Surface Temperature at an Elevated Observatory in the Pyrenees, Journal of Climate, 4, 859-868.
5. Karl, T.R., Jones, P.D., Knight, R.W., Kukla, G., Plummer, N., Razuvayev, V., Gallo, K.P., Lindseay, J., Charlson, R.J., Peterson, T.C., 1993: A new perspective on recent global warming: asymmetric trends of daily maximum and minimum temperature", Bull. Amer. Meteor. Soc., 74, 1007-1023.
6. Mitchell, J. M.Jr. et al., 1966: Climatic Change, WMO, Tech. Note 79, Geneva, pp 79.
7. Sneyers, R., 1990: On the Statistical Analysis of Series of Observations. Technical Note No 143, WMO No 415, Geneva, pp 192.

8. Stefanicki, G., Talkner, P., Weber, R.O., 1994: Temperature Trends of the Alpine Region in This Century, Proceedings of the Internationale Tagung fuer Alpine Meteorologie, Ann. Meteorol., Offenbach, 30, 221-224.

9. Weber, O. R., Talkner, P., Auer, I., Böhm, R., Gajić-Čapka, M., Zaninović, K., Brazdil, R., Faško, P.: 1997: 20th Century Changes of Temperature in the Mountain Regions of Central Europe, Climate Change, 36, 3-4, 327-344.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Habuš, Z., Butković i G. Meixner, I.

Metalni karbonili u okolišu

(Analize emisijskih koncentracija nikal tetrakarbonila CAS Nr 13463-39-3, željezo pentakarbonila CAS Nr 13463-40-6 i krom heksakarbonila CAS Nr 13007-92-6 pri spaljivanju smjese mineralnih i poliglikolnih otpadnih ulja u klasičnoj kotlovskoj jedinici snage 10,8 MW.)

Sažetak: *U radu su izneseni rezultati mjerenja emisijskih koncentracija metalnih karbonila (nikal-tetrakarbonil, željezo-pentakarbonil, krom-heksakarbonil) na kotlovskom postrojenju toplinske snage 10,8 MW.*
Nađene su emisijske koncentracije 89,4 mikrograma /Nm³ za Ni-tetrakarbonil CAS Nr 13463-39-3 , i 811,3 mikrograma/Nm³ za Fe-pentakarbonil CAS Nr 13463-40-6, dok analizama nije potvrđeno da postoji emisija Cr- heksakarbonila CAS Nr 13007-92-6

Abstract: *The results of measurements of the metal-carbonyl (Ni-tetracarbonyl CAS Nr. 13463-39-3 are 89,4 microgram/Nm³, Fe-pentacarbonyl CAS Nr 13463-40-6 are 811,3 microgram/Nm³ and Cr-hexacarbonyl CAS Nr.13007-92-6 are under detectabile level) for emmissions from the 10,8 MW Boiler plant, during the burning of the waste oil, are discussed.*
The waste oil was the mixture of mineral and polyglycol oils.
The methods of sampling and analysis are described .

Uvod

Metalni karbonili (nikal-tetrakarbonil, željezo-pentakarbonil, krom-heksakarbonil) nastaju u tehnološkim procesima zavarivanja, plazma rezanja, taljenja ruda i čelika,
preradi ugljena i mineralnih ulja, proizvodnji feromangana, incineraciji otpada, te pri radu motora sa unutarnjim izgaranjem i energetskih postrojenja (24).
Posebno se upozorava na opasnost od nikal karbonila pri korištenju katalizatora u kemijskoj industriji (7) te postupcima hladnog navarivanja legurama Ni/Cr/Fe (30).
Prisustvo nikal-tetrakarbonila utvrđena je također i u duhanskom dimu(1).
Carroll, J.W., (25) nije našao prisustvo nikal karbonila prilikom analiza emisija na prototipu incineratora sa fluidiziranim slojem .
Prema separatima toksikološkog informativnog centra NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health ,USA) i CISILO (International Occupational

Safety and Health Information Centre International Labour Organisation, Geneve), nikal-tetrakarbonil i krom-heksakarbonil spadaju u humane kancerogene i klasu kancerogenosti A1 (dokazani kancerogen za ljude), dok za željezo-pentakarbonil nisu utvrđena kancerogena svojstva.
Po toksičnosti navedeni spojevi spadaju u 1 grupu otrova (Zakon o prometu otrova-N.N.53/91 i Sl.list 13/91) i 67/548/EEC.
Pretraživanjem baza toksikoloških podataka Toksikološkog informativnog centra Nacionalnog instituta za zaštitu i zdravlje USA, NIOSH - TIC, nađeno je 168 separataza nikal tetrakarbonil, 23 separata za željezo pentakarbonil i samo 5 separata za krom heksakarbonil.
Kod baze podataka Međunarodne organizacije rada CIS ILO distribucija podataka u separatima za pojedine karbonile bila je gotovo identična.
Od preko 300 očitanih separata vrlo mali broj daje bilo kakve podatke o stvarno izvršenim analizama emisijskih koncentracija karbonila na industrijskim izvorima zagađivanja. Zbog toga smatramo da je objavljivanje rezultata analiza koncentracija $Ni(CO)_4$ u okolišu od velike važnosti radi dobivanja referentnih vrijednosti kao orjentacija svakom analitičaru.
Po našoj ocjeni izuzetno je dojmljiv podatak, da 4,5 % ukupne svjetske produkcije nikla dospjeva kao polutant u okoliš, a to je 1970. iznosilo 69.000 tona godišnje emisije (22).
Nikal-tetrakarbonil nije bezazleni i rijetki kemijski spoj i polutant o čemu govori podatak da je u rafinerijskim postrojenjima Gulf Oil Company 1953. godine došlo do akutnog trovanja preko 100 radnika od kojih su dvojica preminula a 31 imala trajno oštećeno zdravlje (16).
Godine 1969. U Toa Gosei Chemical došlo je do akutnog trovanja 159 radnika na radnom mjestu u rafinerijskom postrojenju (16). Iste podatke iznosi i anonimni autor (1) uz opis nastanka nikal-tetrakarbonila pri pušenju cigareta te upozorenjem da to može biti jedan od uzročnika raka pluća u pušača.
Shi, Z., (12) opisuje 179 slučajeva akutnog trovanja nikal-tetrakarbonilom u Kini.
Habuš, Z., (30) nalazi visoke vrijednosti nikal-tetrakarbonila u radnoj atmosferi pomoćne radionice za reparaturu kalupa u staklarskoj industriji.
Nikal-tetrakarbonil je kancerogen a za željezo-pentakarbonil nema takvih dokaza, o čemu nalazimo podatke kod većine autora ili u regulativi država o dopuštenim koncentracijama (1, 2, 3, 4, 5, 9, 11, 26, 27, 28, 29)
Preporučene i maksimalno dopustive granice za nikal-tetrakarbonil u radnoj atmosferi kod većine industrijskih zemalja iznose 0,001 ppm ili 0.007 mg/m3 (7, 26, 27, 28).
Preporučene i maksimalno dopustive koncentracije za željezo-pentakarbonil su 0,1 ppm odnosno 0,8 mg/m^3 (5, 26, 27, 28)
Granične vrijednosti emisija (GVE) za nikal-tetrakarbonil u RH su 0,1 mg/m^3 pri masenom protoku 0,5 g/h ili više (29).
Smjesa čestica nikla i željeza u prisutnosti ugljik monoksida je izrazito reaktivna te u svakom slučaju gdje dolazi do kontakta Ni i Fe sa CO u ugrijanoj atmosferi, treba sumnjati na prisutnost $Ni(CO)_4$ i $Fe(CO)_5$. (21, 23).

U sklopu kontrolnog mjerenja emisija kotlovskog postrojenja toplinske snage 10 MW, a prilikom probnog spaljivanja smjese otpadnih mineralnih i poliglikolnih ulja (karterska, rashladna, cilindarska, ulja za podmazivanje i dr.), provedena su i ispitivanja emisijskih koncentracija metalnih karbonila u otpadnim plinova, kako bi utvrdili da li pri spaljivanju otpadnih ulja u kotlovnicama dolazi do pojave emisije metalnih karbonila. Naručioc mjerenja nije upozoren da ćemo obaviti i te analize te ne spominjemo lokaciju stacionarnog izvora.
Mjerenja i analize provedene su u proljeće 1997. godine od strane suradnika ANT-Laboratorij za analitiku i toksikologiju

Mjerno mjesto i metoda uzorkovanja

Mjerenja emisija metalnih karbonila provedena su na ravnom dijelu dimnjače kotla, 3 metra nakon izlaska dimnjače iz kotla a prije ulaza u dimnjak.
Uređaj za uzorkovanje sastojao se od sonde i filterske glave sa filterom od staklenih vlakana (izrađene prema tehničkom uputstvu VDI 2066 Teil 1 i 2), hladila, grupe boca ispiralica sa apsorpcionom tekućinom, mjerača protoka, termometra i vakumske pumpe.
Kako su metalni karbonili u temperaturnim uvjetima koji vladaju u dimnjači kotla (cca 300°C) u plinovitom stanju , trebalo je razdvojiti plinovitu fazu metalnih karbonila od eventualnih čestica metala koji se nalaze u dimnim plinovima.
Nedostaci i greške u analizama zbog nedjelotvornog odjeljivanja čestica elementarnog nikla i spojeva od plinovitog nikal-tetrakarbonila uočeni su od više autora (15,19,) te je dolazilo do greške interferencije i znatno povišenih rezultata primjenom metode analize propisane od NIOSH USA (10).
Instalirana je filterska glava sa dvostrukim filterom od staklenih vlakana GF/C efikasnosti 99,999 % i rezistentnim na temperaturu do 500 °C.
Plinoviti karbonili prolaze kroz filter, te u ispiralici reagiraju sa otopinom HNO_3 uz dodatak HCl i H_2O_2. Ova metoda apsorpcije i kemijske reakcije $Ni(CO)_4$ sa oksidansima i kiselinama u bocama ispiralicama je opisana u pojedinim varijantama (6, 10, 13, 15, 18, 23, 24, 30).
Pojedini autori opisali su i druge metode uzorkovanja i to apsorpcijom u otopinu jod -monoklorida sa sumpornom kiselinom i solnom kiselinom (20), a drugi autori u otopinu sumporne kiseline (CAS 7704-34-9) sa trikloretilenom (CAS 79-01-6) sa protokom ispitivane atmosfere 1 litra/min (19).
Eller (17) uzorkovanje obavlja u midget impingeru koji sadrži 5% otopinu joda u izopropanolu, uz preporuku nove metode uzorkovanja:
adsorpcijom na aktivni ugalj kokosa prethodno ispran sa dušičnom kiselinom a nakon uzorkovanja eluira se ugalj sa 3% HNO_3 i analizira na sadržaj Ni.
Mi smo se odlučili na gore opisanu metodu sa apsorpcijom u smjesu kiselina i oksidansa koja se pokazala zadovoljavajućom za primjenu u teškim industrijskim uvjetima i temperaturu dimnih plinova oko 300 °C.

Metode analiza

Otopinu smo nakon uzorkovanja cca 300 litara atmosfere iz dimnjače, kvalitativno i kvantitativno prenjeli u odmjerne tikvice 50 ml te podvrgli analizama metodom atomske apsorpcije (AAS), instrumentom PERKIN ELMER, model 603.
Primijenjena je plamena tehnika (atomizacija smjesom acetilen-zrak), a granica detekcije metode je 0,01 mcg/ml za nikal i željezo, te 0,05 mcg/ml za krom.
Kao standard primjenjene su SIGMA kemikalije.
Praktički svi autori opisuju analize metodom AAS (6, 10, 13, 15, 17, 18, 19, 20, 22, 23,24,30).
Ipak, opisane su i neke druge metode analize kao na pr. IR spektrofotometrija (14), sa čelijom velikog volumena i duljine puta 20,25 m kao direktna metoda analize.
Iako nam je na raspolaganju odličan prijenosni IR spektrofotometar identičnih karakteristika, a radi izrazito jake apsorpcione vrpce karakteristične samo za $NI(CO)_4$ metoda osigurava kvantitativnu točnu analizu 0,01 ppm, nismo se odlučili za tu metodu smatrajući je nedovoljno preciznom za naš slučaj i s obzirom na vrlo teške uvjete uzorkovanja (visoka temperatura dimnih plinova i prisutnost čestica i prašine).

Rezultati mjerenja i analiza

U našem slučaju ponovili smo tri puta uzorkovanje i analize koncentracija Ni $(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ i $Cr(CO)_6$, a mjerenjima i analizama utvrđene su slijedeće prosječne vrijednosti emisijskih koncentracija:

- Nikal-tetrakarbonil, $Ni(CO)_4$; CAS Nr.13463-39-3 0,0894 mg/Nm^3
- Željezo-pentakarbonil, $Fe(CO)_5$; CAS Nr.13463-40-6 0,8113 mg/Nm^3

Krom-heksakarbonil, $Cr(CO)_6$ (CAS Nr.13007-92-6) nije utvrđen, tj. koncentracija kroma u uzorku bila je ispod granice detekcije od 0,05 mikrogram/ml.
Prema čl.27 prijedloga "Uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora RH", nikal-tetrakarbonil spada u 1 kategoriju štetnosti (kancerogene tvari), i pri masenom protoku iznad 0,5 grama na sat ili više, granična vrijednost emisije(GVE) iznosi 0,10 mg/m^3(29).
Kako je ukupan mjereni protok zraka kroz dimnjaču kotla iznosio 10.000 Nm^3 na sat, ispada da je ukupna emisija nikal-tetrakarbonila iznosila 0,894 g/h, pa je granična vrijednost emisijske koncentracije (GVE) u skladu sa Uredbom - ispod 0,1 mg/m^3, ali je maseni protok, ukupna emisija nikal tetrakarbonila iznad dopuštene vrijednosti kritičnog mjernog protoka onečišćujuće kancerogene tvari iz članka 9. Uredbe koji iznosi 0,5 g/h.
Prema članku 8. Uredbe navedeni izvor kao i svi slični izvori kod kojih se utvrdi nađena emisija moraju se podvrgnuti periodičkom mjerenju najmanje jednom u tri godine.
Željezo-pentakarbonil prema svojim toksičnim svojstvima svrstava se u 2 kategoriju štetnosti anorganskih tvari (čl.21. Uredbe), za koje granična vrijednost

emisije(GVE) iznosi 1 mg/m^3 , pri masenom protoku od 5 grama na sat ili više.
Ukupna emisija željezo-pentakarbonila iznosi 8,113 g/h, a emisijska koncentracija u skladu je sa Uredbom. Vrijedi ista konstatacija kao i za nikal tetrakarbonil.
Valja na kraju naglasiti da su mjerenjem osnovnih (propisanih) parametara spaljivanja otpadnih ulja u kotlovskom postrojenju kao što su CO, NO , SO_2 i čestice, dobiveni rezultati koji su bili u skladu sa relevantnim primijenjenim propisima (TA Luft 86, preporuke EZ za dimne plinove TEO jedinica koji spaljuju otpadna ulja, Uredba 29) te da nakon naših osnovnih (propisanih) mjerenja i analiza prema Uredbi nebi bilo obaveze za ponovne analize emisija na tom kotlovskom postrojenju koje spaljuje otpadna ulja. Uvrštavanjem analiza metalnih karbonila, obavezno je ponavljati analize najmanje jednom u svake tri godine.

Zaključak

Prilikom spaljivanja smjese otpadnih mineralnih i poliglikolnih ulja (omjer 37 % otpadnih ulja i 63% lož ulja "S") u kotlovskom postrojenju toplinske snage 10 MW,nađene su značajne emisijske koncentracije metalnih karbonila i to $Ni(CO)_4$ i $Fe(CO)_5$ dok $Cr(CO)_6$ nije nađen.
Izmjerene su vrijednosti emisijskih koncentracija nikal-tetrakarbonila i željezo-pentakarbonila koje su u našem slučaju bile u okviru dopuštenih graničnih vrijednosti (GVE) "Uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora".
Kako su emisijske koncentracije NIKAL-TETRAKARBONILA i ŽELJEZO-PENTAKARBONILA vrlo blizu graničnim vrijednostima emisije(GVE) Uredbe, a Q mjereni iz čl. 8. Uredbe (29) prelazi 0,5 grama/sat ubuduće bi ova ispitivanja trebalo uključiti u redovita ispitivanja emisija na postrojenjima za spaljivanje otpadnih ulja, a pažnju treba posvetiti i emisijama iz niza drugih postrojenja i stacionarnih izvora. Procijenjena globalna emisija nikla i spojeva u masi od preko 69.000 tona godišnje svakako ne treba biti zanemarena.

Literatura

1. Nickel May Be Potentionally Hazardous to Health, Journal of the American Medical Association, Vol.222, No 11, page 1358, 1972
2. Nickel and Nickel Compounds, IARC Monographs, International Agency for Reasearch on Cancer, Lyon, France, Vol.11, pages 75-112, 86 references, 1976.
3. Doll, R.: Nickel Exposure: A Human Health Hazard, IARC Scientific Publications No.53, pages 3-21,37 references, 1984.
4. Weissburger,J.H.: Enviromental Cancer, Journal of Occupational Medicine, vol.18, No.4, pages 245-252, 15 references, 1976.
5. Brief, R.S., R.S.Ajemian, and R.G. Confer: Iron Pentacarbonyl: It´s Toxicity, Detection and Potentional for Formation, American Industrial Hygiene Association Journal, Vol.28, pages 21-30, 8, references , 1967.

6. Sittig,M: Polution detection and monitoring handbook, Mill Road at Grand, Avenue, Park Ridge, New Jersey 07656,USA,1974.
7. Hygienic Guide Series, American Industrial Hygiene Assotiation Journal, Akron, USA, 1968, Vol.29, No3, p.304-307.
8. Nickel and nickel compaunds; Review,European Chemical Industry Ecology and, Toxicilogy Centre, Avenue Louise 250, B.63, 1050 Bruxelles , 1989
9. Decree of the Council of State Finland of 11.Dec. 1975, CIS 77-794
10. NIOSH manual of analytical methods-Volume 7, 4676 Columbia Parkway, Cincinnati, Ohio 45226, USA, 1981.
11. UNEP-United Nations Environement Programe , Centre for International, Projects, GKNT, Moskva, USSR, 1984
12. Shi,Z.,Acute nickel carbonyl poisoning, Review, June 1986, Vol.43, No.6,
13. Recommended methods for the sampling and analysis of carcinogens, BR Deutschland 1983, Carl Heymans Verlag KG, Gereonstrasse 18-32, 5000 Koln 1.
14. McDowell,R.S., American Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 32, No.9, 1971., Metal Carbonyl Vapors; Rapid Quantitative Analysis by IR, Spectrophotometry, CIS 1544-1972,
15. Baston, V.F., et.al., Particle Penetration trough Sampling Prefilters Illustrates the, Analysis Error in NIOSH -Type Procedures for Nickel Carbonyl, American , Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 50, No.9, 1989.
16. Sunderman, F.W., Annals of Clinical and Lab. Science, Vol.19, No.1.; 1989.
17. Eller,P.M., Determination of Nickel Carbonyl by Charcoal Tube Collection and Furnace Atomic Absorption Spectrphotometry, Applied Industrial Hygiene, Vol. 1, No.3, 1986.
18. Alary,J. et all., Determination of Trace Amounts of Nickel by Atomic Absorption Spectrometry after Carbonyl Generation, TALANTA, Vol. 33, No.9., 1986.
19. Pitet,M.G., Detection of Traces of Nickel Carbonyl in Industrial Atmofpheres, Archives Maladies Professionalles, Vol. 21, 1960.
20. Densham,A.B. et al., determination of Nickel and Iron Carbonyls in Town Gas, Journal of Applied Chemistry, Vol.13, 1963.
21. Spice,J.E.,et. all. , The Heat Capacity of Nickel Carbonyl and the Thermodynamics of its Formation from Nickel and Carbon Monoxide , Journal of. The Chemical Society 1955, pages 100-104.
22. Schroeder, H.A., A Sensibile Look at Air Polution by Metals, Archives of Environmental Health, Vol. 21, 1970.
23. Brief,R.S., et. all., Nickel Carbonyl; Its Detection and Potential for Formation, American Industrial Hygiene Association Journal, Vol.26, 1965.
24. Sullivan,R.J., Preliminary Air Pollution Survey of Iron and its Compaunds, National Air Pollution Control Administration, Consumer Protection and Environmental Healt service, Public Healt Service, DHEW, Report No. APTD 69-38, 1969.

25. Carroll, J.W., et all., American Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 40/ 1979.
26. MSHA Standard-air; Documentation of the Treshold Limit Values for Substances in Workroom Air, Suplements, For publisher information, see 85INA8, Volume 3,24,1973. USA
27. RTECS NIOSH USA 1989.
28. Grupa autora, Pravilnik o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora (MDK) i o biološkim graničnim vrijednostima (BGV) Republike Hrvatske (N.N. 92/1993.) Nakladnik: ANT-Laboratorij za analitiku i toksikologiju, Zagreb, Naserov trg 7/III,
29. Republika Hrvatska, Državna uprava za zaštitu okoliša, Prijedlog uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (svibanj 1997.)
30. Habuš,Z., Analize koncentracija nikal-tetrakarbonila u radionicama za reparaturu kalupa hladnim navarivanjem u staklarskoj industriji .(neobjavljeno)

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Horvat M.[1], Jeran Z.[1], Špirić Z.[2]

Biomonitoring žive u zraku okoliša plinskog postrojenja CPS molve

Radi kontrole učinkovitosti procesnog postrojenja za uklanjanje žive iz prirodnog plina, uspostavljen je opsežan program ekološkog monitoringa, uključujući i mjerenje koncentracije žive u zraku. [1] Koncentracije žive u zraku su, općenito, vrlo niske (npr. ispod 10 ng/m^3) i stoga često podložne analitičkim pogreškama (npr. kontaminacija). Predmet ove studije je praćenje onečišćenja zraka živom pomoću alternativne metode, uz primjenu biomonitora.

Epifitski lišajevi [2,3] se mogu uspješno koristiti kao bioindikatori koncentracija žive u zraku, što se prvi put pokazalo i primijenilo u području rudarenja i proizvodnje žive u Idriji, (Slovenija). [4] Koncentracija žive u lišajevima predstavlja sliku stvarnog stanja i sadržaja žive u zraku, dok se ostala mjerenja odnose tek na prosječnu vrijednost u razdoblju uzorkovanja (npr. od nekoliko minutnih do maksimalno 24 satnih - dnevnih prosječnih koncentracija). Mjerenja žive u lišajevima osobito su važna za prostorno, kumulativno i dugoročno praćenje koncentracije žive u zraku.

Korištene su tri vrste epifitiskih lišajeva; *Parmelia sulcata, Xanthoria parietina i Hypogymnia physodes*. Mjeren je ukupan sadržaj žive u in situ i u presađenim lišajevima. Kod svih vrsta lišajeva uočena je dobra korelacija između koncentracija žive u zraku i onih u lišajevima, uzorkovanim na pet lokacija (slika 1) u okolišu Centralne plinske stanice Molve INA-Naftaplina. Kvaliteta analitičkih rezultata, koji se odnose na mjerenje ukupnog sadržaja žive u zraku, potvrđena je usporednom provjerom na terenu, primjenom raznih metoda uzorkovanja i analize[5], dok su za lišajeve korišteni atestirani referentni materijali.

Koncentracije žive u zraku i lišajevima na INA-Naftaplinovoj lokaciji Molve relativno su niske. Razina žive u zraku obično je ispod 10 ng/m^3, rijetko prelazi 30 ng/m^3, dok se koncentracija žive u lišajevima kretala od 0.1 do 2.7 mg/m^3 (tablica 1), što je tipično za područja nekontaminirana živom. Može se zaključiti da se tijekom realizacije programa ekološkog monitoringa lišajevi mogu vrlo učinkovito i ekonomično koristiti kao kvalitetni biomonitori, tj. reprezentativni, vrlo osjetljivi bioindikatori onečišćenja zraka živom.

1 Horvat M., Jeran Z., Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenija
2 Špirić Z., INA Industrija nafte d.d. Naftaplin, Zagreb, Hrvatska

Biomonitoring of Mercury in Air at INA-Naftaplin Gas Treatment Plant, Molve, Croatia

In order to monitor the efficiency of industrial facility for removal of Hg from natural gas, a comprehensive environmental monitoring programme, including Hg measurement in air, was established. [1] Generally, total Hg concentrations in air are very low (e.g. below 10 ng/m^3) and, therefore often subject to analytical errors (e.g. contamination). In the present study, an alternative methodology for monitoring Hg contamination in air using biomonotors was employed.

Epiphytic lichens [2,3] can be successfully used as bioindicators of Hg concentration in air, as was first demonstrated in the Hg mining area in Idrija, Slovenia. [4] Mercury concentrations in lichens represent the average long-term Hg status in air, while Hg measurements at air represent only the average value during the sampling period (e.g. from several minutes to the maximum daily average concentrations). Measurements of Hg in lichens are of particular importance for spatial monitoring of Hg in air.

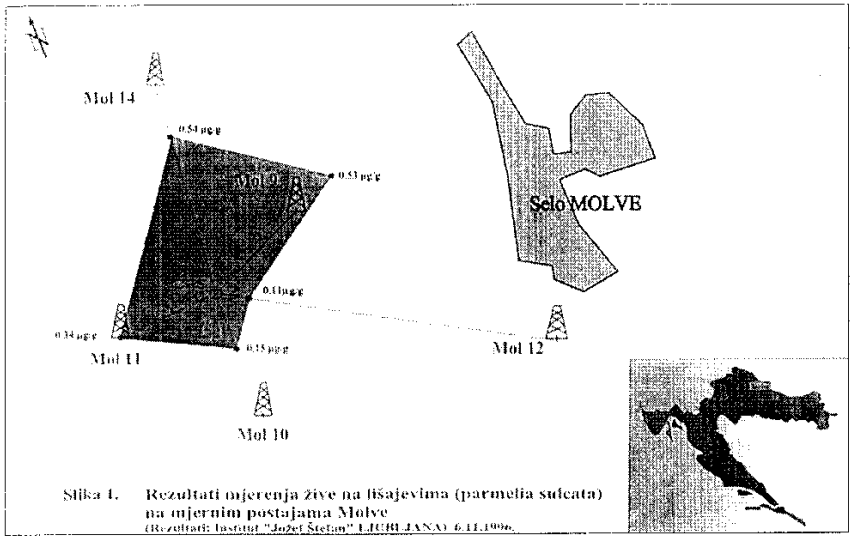
Three types of epiphytic lichens were employed: *Parmelia sulcata, Xanthoria parietina and Hypogymnia physodes*. Total mercury was measured in *in-situ*_and transplanted lichens. A good correlation between Hg concentrations in air and in lichens at five sampling stations, Figure 1, around the INA-Naftaplin Gas Treatment Plant, at Molve was observed for all lichen species. The quality of the analytical results for total Hg measurement in air was verified through field intercomparison exercises [5], using different sampling and analytical techniques, and for lichens using certified reference materials.

Concentrations of Hg in air and lichens at INA-Naftaplin, Molve, were relatively low. Mercury levels in air were typically below 10 ng/m^3, rarely exceeding 30 ng/m^3, while Hg concentrations in lichens were in the range from 0.1 to 2.7 mg/g, Table 1, which is typical for uncontaminated sites with Hg. It can be concluded that with respect to cost-effectiveness and usefulness of the monitoring programme lichens can successfully be used as biomonitors of Hg air pollution.

Tablica 1. Koncentracije ukupne žive (μg Hg/g suhe tvari) u uzorcima lišajeva (*Parmelia sulcata, Xanthoria parietina, Hypogymnia physodes)* sakupljenih na drveću u okolišu CPS-Molve, 6.11.1996. i 10.4.1997.).

Table 1. The results for total mercury in lichens (ig/g) collected in November 1996 and April 1997 on GTP Molve area sampling locations

Mjesto uzorkovanja Sampling location	Vrsta lišaja Lichen specie	Koncentracija Hg (ig/g) Studeni '96	Travanj '97
MOL 9	Parmelia sulcata	0.53	0.20
	Xanthoria parietina	-	0.29
MOL 10	Parmelia sulcata	0.15	0.16
	Hypogymnia physodes	0.20	0.20
MOL 11	Parmelia sulcata	0.34	0.23
	Xanthoria parietina	0.20	0.21
MOL 12	Parmelia sulcata	0.11	0.17
MOL 14	Parmelia sulcata	0.54	1.17
	Xanthoria parietina	2.80	2.27
IAEA, Lichen 336 Certified value: 0.20 μg/g		0.21	0.21



Slika 1. Rezultati mjerenja žive na lišajevima (parmelia sulcata) na mjernim postajama Molve

Literatura

1. Špirić Z. and McNamara J. D.: The Control of Mercury in the Natural Gas Processing Plant and Local Environment, (u pripremi) 1997.
2. Puckett K.J.: Bryophytes and Lichens as monitors of metal deposition, Bibliotheca Lichenologica 30: 231-267, 1988
3. Kuik P., Sloof J.E. and Wolterbeek H.Th.: Atmosph. Environ. 27 A/13:1975-1983, 1993
4. Lupsina V., Horvat M., Jeran Z. and Stegnar P.: Investigation of mercury speciation in lichens, Analyst, vol. 117, 673-675, 1992.
5. Horvat M.: Total mercury at the INA-Naftaplin Gas Treatment Plant Molve, Ljubljana, 1997.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Hrabak-Tumpa G. i Gelo B.[1]

Meteorološki čimbenici, onečišćenje zraka i dalekovodna mreža hrvatske

Sažetak: *Sveza meteoroloških podataka i pogonskih događaja dalekovodne mreže Hrvatske ukazala je na određene značajke ponašanja dalekovodne mreže pojedinih prijenosnih područja (Osijek, Zagreb, Opatija i Split).*
Određen je koeficijent ugroženosti pojedinih trasa dalekovoda obzirom na: dodatni teret od leda, snijega i inja, brzinu vjetra, istodobnu pojavu leda i vjetra, kao i električno pražnjenje i zagađenje u odnosu na izolaciju.

Ključne riječi: *dodatni teret od leda i snijega, brzina vjetra, dalekovod, zagađenje.*

Meteorological Parameters, Air Pollutant and Transmission Lines of Croatia

Abstract: *It was noticed that compact of meteorolgical data and certain working events on long distance transmission network has significant occurence on some long distance transmission network points (Osijek, Zagreb, Opatija and Split).*
Also, it was given coeficient of danger according to: additional load of ice, snow and frost, wind speed, simultaneous occurence of ice and wind, electrical sparking and insulator pollution.

Key words: *ice and snow loads, wind speed, transmission lines, air pollutant.*

1. Uvod

Elektroenergetski sustav čine proizvodna, prijenosna i distribucijska postrojenja. U radu je dan prikaz djelovanja atmosferskih procesa na prijenosnu mrežu Hrvatske.
Na području Hrvatske djeluju četiri prijenosna područja: Osijek, Zagreb, Opatija i Split. Ukupno postoji: 903 km 400 kV, 1224 km 220 kV i 4622 km 110 kV napona dalekovodne mreže. Ovi su dalekovodi povezani preko četiri trafostanice 400/220/110 kV napona, osam stanica napona 220/110/x kV i osamdesetosam 110/x kV napona. To ukazuje da ovaj prijenosni sustav nije lagano održavati i razvijati obzirom na sve veću potrebu za električnom energijom.

1 Gordana Hrabak-Tumpa, Branko Gelo, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb

Temeljem 20-godišnjeg razdoblja 1965-1984. zapisa pogonskih događaja i istodobnih vremenskih prilika napravljena je njihova međusobna sveza po pojedinom prijenosnom području Hrvatske.

2. Meteorološke prilike i dalekovodna mreža

Događaj na dalekovodnoj mreži definiran je kao promijena stanja dijela mreže u svezi ukupnog stanja mreže. Ovisi o vrsti (električne, mehaničke, elektrodinamičke i dijelektrične prirode) i jakosti pojave uvjetujući ispade, kvarove ii havarije. **Ispad** je izbacivanje dijela mreže bez volje čovjeka - uključenjem prekidača snage pod djelovanjem zaštitnih uređaja. **Kvar** je djelomično ili potpuno otkazivanje funkcije dijela električne mreže. **Havarija** je potpuno otkazivanje ili razaranje određenog dijela mreže.
Uzrok, događaja je prisustvo neželjene pojave, a događa se pri izradi, montažiili eksploataciji. *Povod* događaja je početno djelovanje na uzrok, a ima električno, mehaničko ili atmosfersko porijeklo.
Razmatrani su samo povodi koji su bili atmosferskog porijekla (dakle vremenskog/ meteorološkog) i to II i III kategorije (kvarovi i havarije).
Obzirom da su dalekovodi znatno osjetljiviji na vanjske utjecaje od trafostanica to su osnovna razmatranja bila djelovanje vremenskih prilika na visokonaponsku mrežu Hrvatske.
U radu se daju zbirne tablice ugroženosti cijelog prijenosnog područja za 110 kV naponsku razinu (koja ima najveću duljinu) u svezi povoda i posljedica, a preko broja intervencija u promatranih 20 godina, određena je vrijednost koeficijenta "n" - po pojedinim vremenskim povodima. U tablici 1. dani su osnovni vremenski povodi i vrste kvarova i havarija.

Tablica 1. Vremenski povodi i vrste kvarova na dijelovima dalekovoda

Kratica	Kvar ili havarija	Kratica	Povod
1	lom stupa	V	vjetar
2	pad vodica	L	led
3	pad uzeta	EP	elekricno praznjenje
4	prekid str.mosta	MS	mokar snijeg
5	proboj i/ili lom uzeta	Z	zagadjenje

2.1. Područje EP-Osijek

Ovo područe obuhvaća sjevero-istočni dio Hrvatske. Promatrano je ukupno 12 dalekovoda 110 kV u ukupnoj duljini od 308,5 km. U tablici 2. nalaze se čestine pojave određenih kvarova u svezi određenih vremenskih povoda događaja.
Ukupno je razmatrano 36 intervencija na dalekovodnoj mreži napona 110 kV područja EP Osijek a koji su imali vremenski povod.
Najveći broj kvarova i intervencija bio je zbog električnog pražnjenja (41,1 %) i zagađenja zraka (39,9 %) koje je uzrokovano poljoprivrednom zaštitom oranica.
U promatranom razdoblju niti jednom nije zabilježena vremenska pojava koja bi imala za posljedicu lom stupa (označeno s "1").

Tablica 2. Čestina pojave (%) kvarova i vremenskih povoda na području EP Osijek

Povod	V	L	EP	MS	EP+V	Z	Ukupno
2					2,8		**2,8**
3	2,8	2,8	2,8	2,8			**11,0**
4			2,8				**2,8**
5			38,6		5,6	38,9	**75,0**
2+5			2,8		2,8		**5,6**
3+5			2,8				**2,8**
Ukupno	**2,8**	**2,8**	**41,8**	**2,8**	**11,2**	**38,9**	**100**

2.2. Područje EP-Zagreb

Na području sjeverozapadnog dijela Hrvatske razmatrano je ukupno 89 intervencija koje su imale vremenski povod. Raspolagalo se izvješćima s 26 dalekovoda 110 kV napona i 791,1 km dalekovodne trase.

Tablica 3. Čestine pojava (%) kvarova i vremenskih povoda na području EP-Zagreb

Povod	V	L	EP	MS	V+EP	V+MS	V*+MS+EP	Ukupno
1	3,1		1,5		1,5	1,5		**7,7**
2			3,1	4,6				**7,6**
3		1,5	10,8	1,5	1,5		1,5	**16,9**
5			26,2		3,1			**29,3**
1+2			1,5					**1,5**
1+2+5			4,6					**4,6**
1+3+5			1,5					**1,5**
1+5			1,5					**1,5**
2+3			4,6					**6,2**
2+5			15,4		3,1			**18,5**
3+5			3,1					**4,6**
Ukupno	**3,1**	**1,5**	**73,9**	**9,1**	**9,1**	**1,5**	**1,5**	**100**

Najviše intervencija bilo je zbog električnog pražnjenja (73,9 %) zbog kojih je došlo do loma izolatora, tablica 3. U sedam je slučajeva došlo do loma stupa i to u tri navrata zbog djelovanja vjetrenog tlaka olujne jakosti.

2.3. Područje EP-Opatija

Elektroprijenosno područje Opatija ima preko sebe područje Istre, sjevernog dijela srednjeg Jadrana (do Zrmanje), Gorskog kotara i dijela Like.
U promatranom je 20-godišnjem razdoblju najveći broj intervencija bio baš na ovom dijelu Hrvatske. Od ukupno 44 dalekovoda 110 kV napona intervencije, zbog vremenskog povoda, bile su na 22 dalekovoda.
Promatrani su zapisi intervencija na 22 dalekovoda. Najčešći problemi održavanja 110 kV mreže, u svezi vremenskih čimbenika, bili su zbog utjecaja lektričnog

pražnjenja. Na ovaj utjecaj otpadalo je 54 % intervencija na ovom području, tablica 4. Najveća vjerojatnost kvara ili havarija je vremensko jelovanje na izolaciju voda. Potrebno je ipak istaknuti da je ovaj utjecaj mao daleko manju posljedicu od istodobnog djelovanja leda i vjetra. U 6 % svih slučajeva intervencija, samo je zbog djelovanja vjetrenog tlaka i dodatnog tereta od leda i mokrog snijega, došlo do loma stupa dalekovoda.

Tablica 4. Čestina pojave (%) kvarova i vremenskih povoda na području EP-Opatija

Povod	V	L	V+L	EP	Z	Ukupno
1	1,2	0,6	4,2			**6,0**
2	3,0	4,8	5,9	3,6		**17,3**
3	4,2	1,2	0,6	8,3	0,3	**14,9**
4	2,3	0,6	0,6	1,2		**4,8**
5	5,9	1,2	0,6	38,7	7,1	**53,6**
2+5				1,8		**1,8**
Smetnje	0,6	0,6	0,6			**1,8**
Ukupno	**17,2**	**9,0**	**14,5**	**53,6**	**7,7**	**100**

2.4. Područje EP-Split

Područje ovog prijenosa obuhvaća sve visokonaponske dalekovode koji su smješteni južno od Zrmanje. Ukupno je promatrano 28 dalekovoda 345 km duljine.

Tablica 5. Čestina pojave (%) kvarova i vremenskih povoda na području EP-Split

Povod	V	L	V+L	EP	MS	V+EP	V+MS	V+MS+EP	Z	Ukupno
1	5,8		3,3				0,8			**9,9**
2	9,1	0,8		9,1		5,8	1,7			**26,4**
3	7,4		1,6	4,1		8,6				**19,8**
4				1,7						**1,7**
5				16,5	0,8	8,3	0,8	0,8	2,5	**37,2**
1+2						0,8				**0,8**
2+3				0,8						**0,8**
2+5						0,8				**0,8**
3+5						1,6				**1,6**
Ostalo								0,8		**0,8**
Ukupno	**29,7**	**0,8**	**4,9**	**32,3**	**0,8**	**24,0**	**3,3**	**1,6**	**2,5**	**100**

U 65 % slučajeva intervencije su bile samo zbog djelovanje vjetra i dodatnog tereta od leda i snijega ili u kombinaciji s ostalim vremenskim čimbenikom. Česti povod događaja bilo je i električno pražnjenje i to kao samsostalni čimbenik (32 %) ili u kombinaciji s ostalima (25,5 %), tablica 5.

Utjecaj zagađenja na vodovima: Postire (Brač) - Stari grad (Hvar) i Bilice - Trogir - Kaštela bilo je dvojako. Na otočkom je području pri puhanju jakog vjetra preko morske površine došlo do stvaranja posolice koja je uzrokovala proboj izolatorskih lanaca. U unutrašnjosti je kod potpuno stacionarnog atmosferskog stanja došlo do taloženja raznih čestica onečišćenja na izolatorski dio voda. Pojava magle ili veoma slabe kiše, nakon dugog razdoblja bez oborine, dovodi da izolator više nema svoja svojstva. Dolazi do preskoka i pucanja izolatorskog lanca.

2.5. Ugroženost dalekovodne mreže Hrvatske zbog meteoroloških čimbenika

Posebno je razmatran broj kvarova vremenskog porijekla na 100 km dalekovodne mreže u svezi s vremenom eksploatacije pojedinog voda. Broj n definiran je kao omjer broja intervencija (N) u odnosu na vrijeme voda u pogonu (u godinama) i duljinu voda (u kilometrima). Za svaki je dalekovod izračunat broj "n" u svezi povoda i posljedica.

Podaci su prikazani po pojedinim prijenosnim područjima a ne po pojedinom dalekovodu, tablica 6.

Tablica 6. Vrijednost n dalekovodne mreže 110 kV Hrvatske po prijenosnim podrucjima,1965-84.

PrP	n(V)	n(L)	n(EP)	n(MS)	n(Z)	n(V+L)	n(V+EP)	n(V+MS)	n(V+MS+EP)	Ukupno
Osijek	0,22	0,16	1,99	0,22	1,34		0,38			**4,31**
Zagreb	0	0,01	1,40	0,11			0,07		0,05	**1,64**
Opatija	0,54	1,22	1,79		0,43	0,55				**4,53**
Split	0,93	0,32	0,44		0,21	16,22 (0,19)	0,63	0,03	0,03	**18,81 (2,78)**

Veliki broj "n" na splitskom području posljedica je elementarne nepogode u razdoblju od 31.12.79. do 2.1.80. na području Obrovac - Benkovac - Šibenik. Izuzmemo li ovu situaciju tada to prijenosno područje ima n(V+L)=0.19 odnosno n = 2.78.

Posebnu pozornost treba obratiti na utjecaj zagađenja na dijelove dalekovodne mreže. Kvatiteta zraka urbanog područja kompleksna je interakcija između djelovanja čovjeka i prirodnih čimbenika. Na ruralnom području ova je interakcija znatno čvršća, a najčešće je rezultat daljinskog prijenosa čestica onečišćenja. Kako i trase dalekovoda znatnim dijelom prolaza ruralnim područjem to je povezanost meteoroloških čimbenika i prijenosa raznih čestica znatno jača. Definirano je **"meteorološko potencijalno zagađenje"** koje je različito tijekom toplog i hladnog dijela godine. Kod zimskog tipa najveće se koncentracije pojavljuju tijekom visokog tlaka zraka (dakle potpuno stabilnog vremena), a rasap ovisi o smjeru i brzini vjetra te prizemnoj inverziji temperature zraka. Zagađenje zraka može, u određenim vremenskim situacijama, znatno doprinjeti negativnom ponašanju vanjske izolacije voda i ostalih elektoenergetskih postrojenja.

Parametri koji određuju stupanj onečišćenja na vodu su:

- podnosivi salinitet magle
- ekvivalentna gustća naslage
- površinska vodljivost.

Na području Hrvatske postoji mjerenje kemizma zraka i oborine u urbanim područjima i, izuzetno, na području većih industrijskih izvora onečišćenja. Salinitet se mjeri samo preko količine klorida u oborini i u zraku. Do preskoka i/ili proboja izolatorskih lanaca dolazi pri određenim kombinacijama vlažnosti zraka te vrste i količine naslage na izolatoru.

Područje *Slavonije* ima znatan iznos n(Z) što je rezultat utjecaja djelovanja čovjeka raznim sredstvima na obradivu površinu. Ovaj utjecaj je to veći što je razdoblje bez oborine duže. Primjer ovog djelovanja na izolaciju dalekovoda bio je 7.lipnja 1979. godine kada je veoma slaba kiša (količine "0") padala unutar 5-10 minuta tijekom poslijepodneva na istočnom području Hrvatske. Prije toga bilo je gotovo mjesec dana bez oborine. Na dalekovodima 110 kV Vinkovci-Županja i Ernestinovo- Vinkovci došlo je do proboja izolatorskog lanca.

Na području *Istre* postoje područja koja su naročito pod utjecajem djelovanja čovjeka: područje dalekovoda Raša-Plomin, Plomin-Pazin, Pazin-Poreč te Matulji-Pehlin. Nakon razdoblja bez oborine tijekom mjesec i pol dana (od 14. veljače do 27. ožujka 1973. godine) palo je samo 0,2 mm oborine što je uzrokovalo proboje izolatorskih lanaca na više mjesta dalekovoda oko Raše (cementna prašina!).

Zasoljavanje je problem održavanja dalekovoda *sjeverno-jadranskih otoka* i to naročito nakon puhanja jake do olujne bure. Zrak, krećući se preko morske površine, nakuplja čestice soli i taloži ih na predmete u prirodi. Nakon olujne bure drveće ali i dalekovodi okovani su bijelom korom soli koja poništava djelovanje izolacije na dalekovodnom stupu. Primjer je djelovanje na dalekovod Crikvenica-Krk. Jaka do olujna i orkanska bura počela je puhati u noćnim satima 26/27. studenog 1978. godine i puhala je sve do 30.studenog. Najveći zabilježen udar vjetra na postaji Rijeka-zračna luka iznosio je 36,0 m/s. Veoma slaba kiša padala je na istoj postaji u noći 1/2. prosinca kada je došlo i do proboja izolatorskog lanca na dijelu voda koji je izložen i okomit na smjer puhanja bure.

3. Zaključak

Ovakova analiza daje uvid u prostorno-vremensku promjenljivost ponašanja pojedinih dijelova dalekovodnih trasa u odnosu na pojedina i/ili istodobna djelovanja meteoroloških čimbenika.

Održavanje visokonaponske mreže Hrvatske, zbog atmosferskog utjecaja, vezano je u prvom redu uz poznavanje vjetrenog tlaka, dodatnog tereta od leda i mokrog snijega, elektičnog pražnjenja kao i utjecaju zagađenja zraka - prirodnog (zasoljavanja) i rezultata djelovanja čovjeka.

Literatura

1. Castanheta, M.N., 1970: Dynamic Behaviour of Overhead Poyer Lines Subject to the Action of the Wind, Paper 22-08, CICRE, Paris.
2. Fecko, Š., J. Kružik, F.Popolansky, L.Reis i J.Žiaran, 1976: Investigation of Combined Stress by Icing and Wind in Czechoslovakia. Paper, 22-02, CIGRA, Paris.
3. Grupa autora, 1984: Praćenje meteoroloških fenomena za potrebe elektroprivrede Hrvatske. studija, DHMZ, HEP.
4. Hrabak-Tumpa, G., Z. Žibrat i B. Cividini, 1993: Meteorološki čimbenici kao podloga projektiranja i sanacije dalekovoda. Zbornik radova Prvog savjetovanja HK CIGRE, II sekcija - Vodovi i postrojenja, R 22-06.
5. McComber, P., R.Martin, G. Morin i L.V. Van, 1982: Estimation of Combined Ice and Wind on Overhead Transmission Lines. First Internation Workshop, Hanover,143-154.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Lukšić I.[1]

Kopnenjak i onečišćenje zraka u Sutivanu

Sažetak: *U Sutivanu na otoku Braču primijećeno je neugodno onečišćenje zraka na određenom području i u određenom vremenu. To se događa zimi za vrijeme noćnog vjetra s kopna prema moru (kopnenjaka), i to između zalaska Sunca i ponoći. U to vrijeme u mnogim se kućama loži. Neke kuće imaju čak centralno grijanje. Kopnenjak nosi dim iz dimnjaka tih kuća sporo, vodoravno i stalno u istom smjeru. Zbog toga je tada u području niz vjetar zrak pri tlu prilično onečišćen. Budući da je kopnenjak u Sutivanu čest, pretpostavlja se da je zato i takvo onečišćenje zraka često.*
Sutivan u tom pogledu nije izuzetak, jer je kopnenjak zimi čest na našoj obali. Zbog toga ta situacija zaslužuje pažnju.

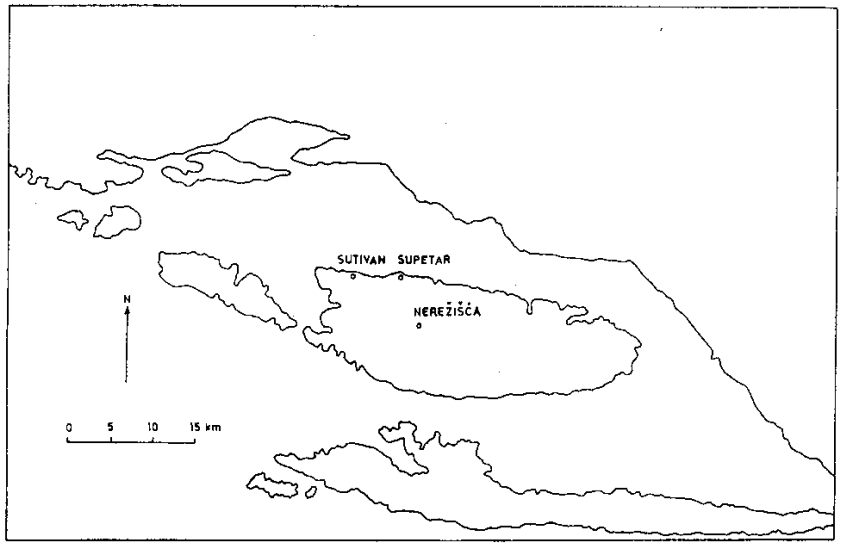
Land Breeze and Air Pollution at Sutivan

Summary: *An unpleasant occurrence of air pollution has been noticed at a certain location and at a certain time at Sutivan, on the island of Brač. It occurs in winter between sunset and midnight and comes with the land breeze. At that time of day many stoves and fireplaces are active. Some houses have even central heating. The land breeze carries the smoke from the house stacks slowly, horizontally and permanently in the same direction. Therefore, the air in the downwind area is rather polluted. The land breeze at Sutivan is frequent and it is supposed that such pollution is frequent, too.*
The Sutivan situation is certainly not an exception and it, therefore, calls for attention.

******

Vjetar obično smanjuje koncentraciju štetnih primjesa u zraku. Međutim, noćni vjetar od kopna prema moru (kopnenjak) u određenom vremenu i na određenom području može imati i suprotno djelovanje.
Sutivan se nalazi na sjeverozapadnoj obali Brača (slika 1). Središnji je dio mjesta u blagoj dolini koja se pruža prema moru od jugozapada prema sjeveroistoku. Obična meteorološka postaja u Sutivanu mijenjala je položaj, ali je uvijek bila u središnjem dijelu mjesta. Stalnih stanovnika u Sutivanu ima oko 600.
Noću se kopno ohladi jače nego obližnje more, dok se danju zagrije jače nego more. Posljedice su kopnenjak i zmorac. Kopnenjak puše noću od hladnijeg kopna prema toplijem moru, dok zmorac puše danju od hladnijeg mora prema toplijem kopnu.

1 Ivo Lukšić, Državni hidrometeorološki zavod, Hrvatska



Slika 1. Sutivan, otok Brač i okolno područje.
***Figure 1.** Sutivan, the island of Brač and its surroundings.*

Zanimljivost Sutivana jesu dva kopnenjaka i dva zmorca (Lukšić, 1968, 1979). Noću puše jugozapadni kopnenjak od hladnijeg bračkog kopna prema toplijem moru u Bračkom kanalu. Nakon izlaska, Sunce toplinom relativno brzo razori tanak prizemni sloj tog kopnenjaka. Tada se često pri tlu javlja sjeveroistočni kopnenjak od hladnijeg kontinenta prema Jadranskom moru. Oko podneva pojavljuje se sjeverozapadni zmorac od hladnijeg Bračkog kanala prema toplijem bračkom kopnu, dok u poslijepodne često prevlada jugozapadni zmorac od hladnijeg Jadranskog mora prema toplijem kontinentu. Takva izmjena vjetra tijekom dana česta je ljeti kada nema bure, juga ili drugih jačih vjetrova. Zimi zmorca ima malo, ali kopnenjak je i zimi čest. To je u skladu s rezultatima najnovijih istraživanja, prema kojima je na našem primorju kopnenjak općenito čest i zimi (Lukšić, 1995, 1996). To se objašnjava morem relativno toplijim nego što je kopno u zimsko doba, te slabijim zračenjem Sunca i dužim trajanjem noći. Tablica 1 prikazuje relativne čestine smjerova vjetra u 7 i 21^h pri naoblaci 0-5 desetina neba i jačini vjetra 1-2 bofora, i to u promilima svih raspoloživih slučajeva u dotičnom terminu i u dotičnom mjesecu. Napomena: KOPNENJAK u toj tablici označava smjerove kopnenjaka. U zimskim mjesecima u 21^h na SSW i SW smjerove kopnenjaka s bračkog kopna otpada preko 20% svih slučajeva. Doprinos tog kopnenjaka prisutan je i u čestinama smjerova S i SSE, a vjerojatno i u čestini SE smjera.

Tablica 1. Relativne čestine smjerova vjetra (promili) pri naoblaci 0-5 desetina neba i jačini vjetra 1-2 bofora, Sutivan, 1957-1994.

***Table 1.** The per mille frequencies of wind directions at 0-5 tenths cloudiness and 1-2 Beauforts wind force, Sutivan, 1957-1994.*

	mjesec	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	suma	
7^h	N	5	7	5	11	20	36	33	24	4	3	1	2	151	
	NNE	1	2	1	11	16	23	26	20	4	2	3	2	111	
	NE	39	37	50	69	115	146	191	160	76	51	24	20	978	KOPNENJAK
	ENE	9	10	14	20	23	37	33	42	30	15	9	8	250	
	E	21	26	27	46	38	42	87	66	51	30	18	23	475	
	ESE	10	17	14	10	8	11	22	20	20	24	21	19	196	
	SE	31	34	25	24	22	18	22	20	31	49	42	26	344	
	SSE	12	7	7	4	0	2	3	4	11	7	11	14	82	
	S	14	18	16	13	4	5	8	10	23	24	26	36	197	
	SSW	25	31	8	6	2	1	2	14	25	19	17	21	171	KOPNENJAK
	SW	55	61	70	51	38	29	32	53	60	65	72	69	655	KOPNENJAK
	WSW	0	2	3	4	1	0	4	3	2	0	2	2	23	
	W	0	0	3	2	2	3	2	3	1	2	0	0	18	
	WNW	0	0	0	0	3	4	4	1	1	2	1	0	16	
	NW	4	7	14	13	40	53	55	34	12	5	4	4	245	
	NNW	0	1	3	6	11	19	16	15	4	3	3	3	84	
21^h	N	7	4	3	4	3	10	4	3	4	2	4	4	52	
	NNE	0	3	0	3	1	1	2	2	0	3	0	3	18	
	NE	31	32	34	25	25	18	34	38	33	26	19	21	336	KOPNENJAK
	ENE	3	13	5	8	3	6	7	8	4	5	9	8	79	
	E	10	13	4	11	13	11	16	16	7	13	12	5	131	
	ESE	10	8	11	7	7	2	13	13	11	11	7	10	110	
	SE	41	34	42	48	36	35	33	34	44	52	47	40	486	
	SSE	14	5	6	5	5	16	12	14	11	9	14	9	120	
	S	27	22	26	44	44	55	40	64	68	49	39	29	507	
	SSW	41	26	29	19	24	31	44	62	68	25	23	34	426	KOPNENJAK
	SW	183	179	208	216	267	298	359	345	307	263	231	173	3029	KOPNENJAK
	WSW	3	2	3	0	3	3	3	6	4	3	4	3	37	
	W	0	0	1	3	1	1	2	3	3	2	0	1	17	
	WNW	0	0	2	2	3	2	0	3	2	2	0	2	18	
	NW	11	12	8	7	17	19	28	17	9	9	9	13	159	
	NNW	3	1	0	2	4	4	2	3	1	0	4	1	25	

Smjerovi kopnenjaka u tablici 1 češći su u listopadu nego u travnju. To je općenita odlika kopnenjaka (Lukšić, 1989, 1995, 1996). Izuzetak je čestina sjeveroistočnog kopnenjaka u 7^h; vjerojatno kopnenjak s bračkog kopna smanjuje čestinu sjeveroistočnog kopnenjaka u listopadu, a povećava u travnju.
Termini 7 i 21^h zanimljivi su, jer se tada kopnenjak često javlja. U 7^h u toplom dijelu godine (travanj - rujan) prevladava sjeveroistočni kopnenjak. Za razliku od njega, jugozapadni kopnenjak prevladava u hladnom dijelu godine. Razlog

za takve odnose nalazimo u jačem toplinskom utjecaju Sunca u toplom dijelu godine. Taj utjecaj tada u 7^h lakše razara manji sustav jugozapadnog kopnenjaka nego veći sustav sjeveroistočnog kopnenjaka. Međutim, manji sustav jugozapadnog kopnenjaka lakše se uspostavlja nakon zalaska Sunca, te je on u 21^h tijekom čitave godine znatno češći od sjeveroistočnog kopnenjaka. Osim toga, zrak je u jugozapadnom kopnenjaku s bračkog kopna hladniji od zraka u sjeveroistočnom kopnenjaku s kontinenta, jer prvi dolazi direktno s ohlađena bračkog kopna, a drugi je prešao put od desetak kilometara preko toplijeg mora. Zbog toga često u Sutivanu pri tlu puše jugozapadni kopnenjak, a iznad njega sjeveroistočni kopnenjak (Lukšić, 1979). Slična je situacija i u Goveđarima na otoku Mljetu (Lukšić, 1995).

U onečišćenju zraka u Sutivanu najvažniju ulogu ima jugozapadni kopnenjak s bračkog kopna u večernjim satima, i to zbog sljedećih odlika:

- Jugozapadni kopnenjak čest je zimi u večernjim satima.
- Zrak u sloju jugozapadnog kopnenjaka stabilno je stratificiran (Lukšić, 1968.). Na to ukazuje i dim iz kućnih dimnjaka koji ide vodoravno s kopnenjakom.
- Jugozapadni kopnenjak nastaje jačim ohlađivanjem bračkog kopna, te on donosi sa sobom hladan zrak. Stoga u Sutivanu kopnenjak ima naziv kožoderica, a kopnenjak SE smjera (izvan doline) nazivaju i nerežiškom burom, jer dolazi iz pravca Nerežišća (mjesto na središnjem dijelu Brača, slika 1). Taj naziv očito nije dobio zbog jačine već zbog osjeta hladnoće.
- Prema mjerenjima u kolovozu debljina hladnog sloja jugozapadnog kopnenjaka u Sutivanu iznosi oko 40 m (Lukšić, 1979). Taj sloj može biti i tanji. U obližnjem Supetru (slika 1) zapažen je kopnenjak od bračkog kopna čija debljina nije bila veća od 10 m.
- Jačina jugozapadnog kopnenjaka mala je: 1-2 bofora.
- Smjer jugozapadnog kopnenjaka prilično je stalan. U središtu Sutivana kopnenjak je kanaliziran dolinom, te ima smjer SW ili SSW. Izvan doline smjer kopnenjaka jest S, SSE ili SE.

Navedene odlike jugozapadnog kopnenjaka u Sutivanu razlog su za to da se dim iz kućnih dimnjaka polagano širi u vrlo tankom sloju pri tlu, i to stalno u istom smjeru. Posljedica je neugodno onečišćenje zraka u području niz vjetar. To najviše dolazi do izražaja između zalaska Sunca i ponoći. Tada se naime kopnenjak i loženje u kućama vremenski poklapaju. Mnoge kuće imaju centralno grijanje koje je veći zagađivač. Pored drva, u novije se vrijeme za loženje upotrebljava i ugljen.

Sutivan nije usamljen slučaj, jer mnoga mjesta na našem primorju često imaju zimi kopnenjak. Stoga takvi slučajevi onečišćenja zraka zaslužuju pažnju i traže rješenje. Jedno bi bilo: u danima kada nema jačih vjetrova loženje između zalaska Sunca i ponoći trebalo bi smanjiti na minimum. Treba također nastojati da otvor dimnjaka bude na što većoj visini.

Uz navedeni problem s jugozapadnim kopnenjakom treba ipak spomenuti i njegove dobre odlike. Naime, taj blag vjetrić osvježava ljetne noći. On također čisti more u Sutivanu, jer odnosi nečistoću u moru dalje od obale. U tome mu pomaže i jugozapadni zmorac. To je osobito korisno ljeti, kada je u Sutivanu velika koncentracija ljudi.

Literatura

1. Lukšić, I., 1968: Zmorac i kopnenjak u Sutivanu na otoku Braču. Hidrografski godišnjak 1967, Split, 125-136.
2. Lukšić, I., 1979: Lokalni vjetrovi i problem zagađenja u Sutivanu na otoku Braču. Konferencija o zaštiti Jadrana (druga knjiga), Hvar, 1979, 151-159.
3. Lukšić, I., 1991: Obalna cirkulacija u Sutivanu na otoku Braču. Priroda, broj 8, 31-33.
4. Lukšić, I., 1995: Zmorac i kopnenjak u Goveđarima na otoku Mljetu. Hrvatski meteorološki časopis, Zagreb, 30, 39-53.
5. Lukšić, I., 1996: Zmorac i kopnenjak na Kornatima. Hrvatski meteorološki časopis, 31, Zagreb, 103-119.
6. Penzar, B., i suradnici, 1996: Meteorologija za korisnike. Školska knjiga, Zagreb, 274 str.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

McNAMARA J. D.[1], Špirić Z.[2] i Vađunec J.[2]

Zaštita zraka od žive

Sažetak: *Prirodni plin koji se proizvodi iz plinskih i plinsko-kondenzatnih polja Podravine (sjeverozapadna Hrvatska), uz ostale nečistoće (CO_2, H_2S, RSH, COS) sadrži i živu.[1] Vrlo su dobro poznati štetni učinci žive na ljudsko zdravlje i okoliš, [2,3,4,5] a osim toga, prisutnost nekontroliranih razina žive može znatno oštetiti sofisticiranu i skupu tehnološku opremu koja se koristi tijekom proizvodnje, oplemenjivanja i transporta plina. [6,7,8] Očito je da (i u procesu proizvodnje ugljikovodika) živa doista predstavlja značajan i vrlo složen problem, čak i u svjetskim razmjerima (zaštita, analitika, uklanjanje, zbrinjavanje).[9] Zbog toga, radi osiguranja sigurnog rada postrojenja, kvalitete prodajnog plina i potpune zaštite okoliša, bio je nužan odgovarajući tehnološki koncept koji bi osigurao ispunjenje složenih zahtjeva sigurnog i učinkovitog uklanjanja žive iz prirodnog plina. Uvažavajući ekološki, tehnološki i gospodarski problem prisutnosti žive u prirodnom plinu, INA-Naftaplin je, prihvativši najbolja svjetska iskustva i dostupna rješenja, usvojio (primijenio i ugradio) te razvio vrlo opsežan tehničko-tehnološki pristup* ***kontrole žive*** *u procesu oplemenjivanja prirodnog plina. [10] Program obuhvaća pouzdanu i učinkovitu tehnologiju i postrojenje za uklanjanje žive iz prirodnog plina, te sigurno i točno mjerenje žive u okolišu te radnom i prostoru koji je u neposrednom okruženju postrojenja. U ovome radu prikazani su, uspoređeni i komentirani podaci i rezultati ostvareni tijekom usporednog istraživanja žive u zraku na plinskom polju Molve, a dio su zajedničkog rada i suradnje stručnjaka Calgon Carbon Corporation i INA-Naftaplina.*

Protection of Ambient Air Against Mercury

Summary: *The natural gas recovered at Podravina gas fields, among other impurities contains a relatively high level of mercury. The damaging effects of uncontrolled mercury on sophisticated and expensive process equipment, as well as on ecological systems is very well known. Therefore, an appropriate technological concept has been required in order to fulfil the tasks related to an efficient and safe removal of mercury.*

INA-Naftaplin has implemented a comprehensive technical approach to the control of mercury at its GTP Molve processing plant. The program includes both fully effective technologies for mercury removal from natural gas and the accurate measurement of mercury in the environment within and surrounding the plant.

The removal of mercury from natural gas, in accordance with recent global experience, has been accomplished by using sulfur impregnated activated carbon. The pollution hazards have been brought to a minimal level since an efficient, closed mercury removal system has been constructed.

---

1 J. David McNAMARA, Calgon Carbon Corporation, Pittsburgh, PA, USA
2 Zdravko Špirić, Josip Vađunec, INA-Naftaplin, Zagreb, HRVATSKA

INA-Naftaplin has also developed an equally important mercury monitoring program based on state of the art mercury detection technology. Vaporous mercury is captured from natural gas and/or ambient air using gold amalgam collectors and then quantified by atomic fluorescence. Great effort has been given to the development of INA's analytical capabilities to obtain accurate and reliable mercury test results which indicate directly the effectiveness of the mercury removal process and achievement of the ultimate goal, protection against mercury contamination of the local environment.

INA-Naftaplin's environmental mercury test results have been verified by several independent mercury testing organisations utilising a variety of sampling methods and analytical techniques, including Tekran, Zeeman AAS Spectrometer, Jerome Gold Film Detector and others.

All test results clearly indicate INA-Naftaplin's mercury content control program has been, and continues to be fully effective at minimising contribution of mercury into the working and living environment.

Here presented, compared and commented data are result of parallel exploration of mercury content in gas field Molve ambient air. It has been a joint enterprise performed by Calgon Carbon Corporation and INA-Naftaplin.

Zaštita zraka

Za postizanje i osiguranje ciljeva vezanih za uklanjanje žive bio je nužan pravilan koncept tehnologije uklanjanja žive i odgovarajuće projektno rješenje jedinice za njezino uklanjanje. U suglasju s najboljom svjetskom praksom i dostignućima, [11] uklanjanje žive iz prirodnog plina na CPS Molve III izvedeno je izgradnjom vrlo djelotvornog - zatvorenog tehnološkog sustava. Svojstva prirodnog plina polja Podravine uvjetovala su projektno rješenje (uporabom sumporom impregniranog aktivnog ugljena) u dva sloja, radi ispunjenja zahtjeva vezanih za potpuno uklanjanje žive prije kriogenskog procesa i prije eventualnog ispuštanja otpadnih plinova u okoliš. Kriterij za uklanjanje žive postavljen je na maksimalno 5 μg Hg/m^3 nakon prvog, odnosno na <0.01 μg Hg/m^3 prirodnog plina nakon drugog sloja.

Učinkovitost se postiže mehanizmom uklanjanja žive koji se odvija u dva stupnja: nakon fizikalne adsorpcije slijedi kemisorpcija, tj. kemijska konverzija elementarne žive iz plina i u ugljen impregniranog sumpora u čvrst i netopljiv spoj, živin sulfid. Rizici onečišćenja okoliša živom iz prirodnog plina na taj su način svedeni na najmanju moguću mjeru.

Istovremeno, INA-Naftaplin je razvio i usvojio jednako važan **program monitoringa** žive (mercury monitoring program), temeljen na uporabi suvremenih postignuća "state of the art" analitičke mjerne tehnike. Za tu se svrhu živa prisutna u zraku skuplja na Amasil traps[12], a zatim detektira i kvantificira (mjeri) pomoću PSA Sir Galahd, instrumenta temeljenog na atomskoj fluorescentnoj spektrofotometriji. Precizno i pouzdano mjerenje žive i u svijetu je još uvijek složen i ne posve riješen problem. Stoga je velik trud i napor uložen u razvoj točnih i pouzdanih analitičkih postupaka uzorkovanja i mjerenja plinovitih uzoraka (prirodnog plina, kao i zraka okoliša), kojima se može potvrditi i dokazati učinkovitost procesa uklanjanja žive iz prirodnog plina i osiguranje krajnjeg cilja, a to je zaštita okoliša od mogućeg onečišćenja živom. Stalni monitoring, ali i redovito praćenje performansi sloja adsorbera za uklanjanje žive, omogućuje potpunu provjeru kvalitete rada procesnog

postrojenja i pravodobnu identifikaciju i otklanjannje svih eventualnih poremećaja koji bi mogli biti uzrokom smanjene djelotvornosti uklanjanja žive i drugih neželjenih posljedica. Monitoringom je utvrđena vrlo precizna bilanca žive u procesu, na ulazu i izlazu iz postrojenja, koja dokazuje stvarnu, vrlo visoku učinkovitost. To je dodatno potvrđeno višegodišnjim analizama i mjerenjima žive u zraku, okolišu procesnog postrojenja i šire okolice.

Radi provjere (i eventualno potvrde) usvojene tehnike uzorkovanja i metoda kvantitativnog određivanja sadržaja žive u prirodnom plinu, INA-Naftaplin se obratio američkoj kompaniji Calgon Carbon Corporation (CCC). U svom istraživačkom i primjenskom odjelu ta kompanija ima ekipu stručnjaka koji raspolažu znanjem i iskustvom, ali i odgovarajućom opremom za učinkovito, sigurno i pouzdano prikupljanje reprezentativnih uzoraka, te precizno određivanje - mjerenje sadržaja žive u prirodnom plinu u stvarnim dinamičkim, pogonskim uvjetima. [13] Prema prikupljenim i dostupnim informacijama, to je jedna od rijetkih kompanija u svijetu koja je osposobljena za tako zahtjevno i precizno mjerenje.

Tehnička služba proizvođača aktivnog ugljena CCC provela je, u tri navrata (prosinac 1995., svibanj 1996., i svibanj 1997.), sa stručnjacima INA-Naftaplina, zajednička istraživanja i određivanje sadržaja žive u:

- prirodnom plinu (u stvarnim termodinamičkim uvjetima),
- atmosferi okoliša,

te ispitivanje efikasnosti uklanjanja žive iz prirodnog plina polja Podravine (aktivnim ugljenom impregniranim sumporom, HGR).

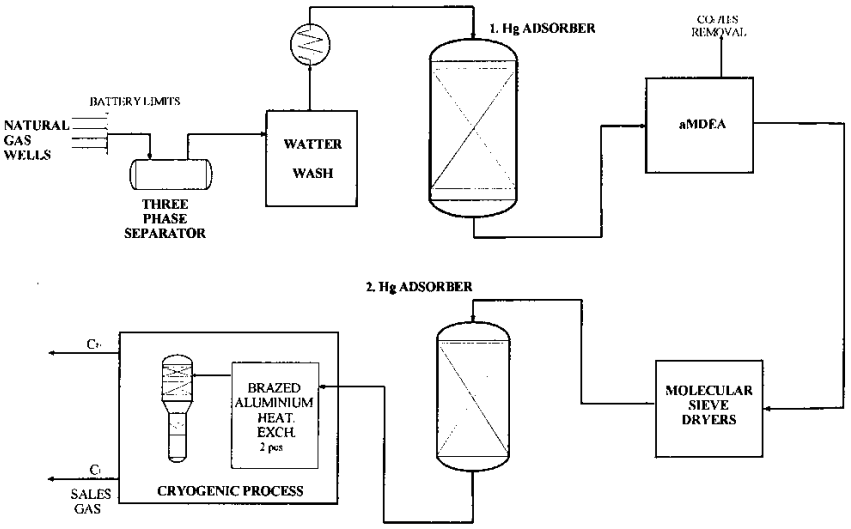
Rezultati ekoloških istraživanja CCC, tj. određivanja sadržaja žive u atmosferi - okolišu radnog i životnog prostora u proizvodnim postrojenjima INA-Naftaplina i oko njih, Tablica 1., upućuju na prisutnost određenih – povećanih koncentracija žive u odnosu na prirodne vrijednosti, no one su znatno niže od dopuštenih. Pritome je utvrđeno vrlo dobro slaganje rezultata (uzorkovanih i analiziranih uzoraka), ostvarenih različitim mjernim tehnikama (Jerome Gold Film Detector + AFS Sir Galahad).

Tablica 1. Rezultati mjerenja žive u zraku okoliša CPS Molve CCC - Jerome Gold Film Detector

	CPS	Mol - 9	Mol - 10	Mol - 12
Broj uzorka	13	3	8	2
Min. vrijednost (ng/m^3)	1,8	4,9	2,4	4
Max. vrijednost (ng/m^3)	19,1	8,4	29	6,9
Srednja vrijednost (ng/m^3)	**13,1**	**7,0**	**8,0**	**5,5**
INA* (ng/m^3)	**10,6**	**5,7**	**5,0**	**3,7**

INA* - srednja vrijednost tijekom perioda XII '95 do VI '97 (AFS - PSA)[12]

Rezultate monitoringa i kontinuiranog mjerenja žive u zraku okoliša potvrdilo je i nekoliko neovisnih ustanova i organizacija koje se bave istraživanjem žive u ekološkim sustavima, zraku okoliša prije svega. U tu su svrhu primjenjivane različite tehnike uzorkovanja i različite analitičke metode i mjerne tehnike za analizu žive (Tekran instrument AFS, Jerome Gold Film Detector, Zemman AAS, RNAA, i drugi.). Svi nalazi potvrđuju da je program (koncept) kontrole žive kvalitetno definiran i realiziran, da osigurava krajnje učinkovito uklanjanje žive iz prirodnog plina i smanjenje unošenja žive u radni i životni okoliš te upućuju na ostvarenu trajnu zaštitu okoliša. Posljedica je to i rezultat kvalitetnog rada vrlo učinkovitih jedinica za uklanjanje žive iz prirodnog plina, te svih mjera i aktivnosti koje se poduzimaju radi kontinuiranog praćenja i unapređenja čovjekova radnog i životnog prostora, kao i stvaranja uvjeta za proizvodnju zdrave hrane u neposrednoj blizini procesnih postrojenja INA-Naftaplina. U tu svrhu uložena su, i ulažu se, značajna sredstva jer za INA-Naftaplin, uz dobit, najznačajniji su **sigurnost, pouzdanost, kvaliteta i zaštita okoliša.**



GTP MOLVE III - NATURAL GAS PROCESSING

Slika 1. Shema obrade prirodnog plina

Literatura

1. Špirić Z., Vađunec J., Popović I. and Dugonjivec L.: Removal of Mercury from Natural Gas, Energy and the Environment, 14th Scientific conference on energy and the environment, Opatija - Croatia, 1994.
2. Craig P.J.: Organometalic compounds in the environment, Longman, Harlow, 1986.
3. Clarkson T.W.: Mercury - Major issues in environmental health, Environ. Health Prospect. 100, 31-38, 1992.
4. Ellenhorn M.J. and Barceloux D.G.: Medical Toxicology: Diagnosis and treatment of human poisoning, Elsevir, New York, 1988.
5. Global Environment Monitoring System, Assessment of Chemical Contaminants in Food. Report of the results of the UNEP/FAO/WHO programme on health - related environmen. monitoring, Monitoring and Assessment Research Centre, London, 1988.
6. Situmorang, M.S. and Muchlis M.: Mercury Problems in the Arun LNG Plant. 8th Int. Gas Union-Int. Inst. Refrig.-Inst.Gas Tecnol., Jt.Int.LNG Congres, Los Angeles, paper 1 II-6, 1986.
7. Leeper J.E. Mercury-LNG Problem, Hydrocarbon Processing, 59, (11), 237-240, 1980.
8. English J.J.: A Mercury Induced Aluminium Alloy Piping Failure in an Ethylene Manufacturing Plant, Cain Chemical (Oxyxhem) Inc., USA, First Ethylene Producers Conference (AIChE), 1989.
9. Biscan D.A. and McNamara J.D.: Mercury Detection and Removal: Field Experience in the U.S. and Abroad, Proceedings 14th Int. Conf. LNG., 1989.
10. Špirić Z. and McNamara J. D.: The Control of Mercury in the Natural Gas Processing Plant and Local Environment, (u pripremi) 1997.
11. McNamara, J. D., Wagner, N. J., Removal of Mercury from Natural Gas to Ultra Low Levels using Type HGR Activated Carbons, Paper presented at the A.I.Ch.E. Spring National Meeting in New Orleans, LA, February. 1996.
12. Špirić Z. and Stockwell P.B.: Ambient air mercury measurements during Natural Gas Processing, The Analyst, u tisku, 1997.
13. McNamara J.D. and Wagner N.J.: Process Effects on Activated Carbon Performance and Analytical Methods Used for Low Level Mercury Removal in Natural Gas Applications, AIChE Spring Meeting, Houston, 1995.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Mileta M., Hrabak-Tumpa G. i Šojat V.[1]

Vremenske prilike i onečišćenje zraka na riječkom području tijekom zime 1996./1997.

Sažetak: *Onečišćenje zraka i oborine prati se na 10 glavnih meteoroloških postaja u Hrvatskoj. Ustanovljeno je da su vrlo često najveće koncentracije sumpor dioksida na području Rijeke. Upravo stoga je razmatrana koncentracija SO_2 i dima u zraku na području Rijeke s vremenskim stanjem u zimskim uvjetima kada kućna ložišta imaju prevladavajući utjecaj na onečišćenje okoliša.*
Analizirana je zima 1996/97. koja je s obzirom na prosječne vrijednosti 1961-1990. na promatranom području ocijenjena kao "topla" i "kišna". Maksimalna dnevna koncentracija SO_2 iznosila je 79 $\mu g/m^3$ i nije premašena dopuštena koncentracija od 125 $\mu g/m^3$.

Ključne riječi: *onečišćenje zraka, SO_2, Rijeka*

The Weather Conditions and Air Pollution Over the Area of Rijeka in Winter 1996/1997

Abstract: *The water and air pollution are measured at 10 main meteorological stations in Croatia. The greatest SO_2 concentration is most frequently identified at the coastal urban location Rijeka-Kozala in the Kvarner bay. Because of this fact this analysis concerns the concentration of SO_2 in this area connected with weather situations during the winter of 1996/1997. Temperature and precipitation condition have been analysed with respect to the average values from the period 1961-1990. The area of Rijeka was indicated as "warm" and "rainy". The greatest daily concentration was 79 $\mu g/m^3$. This value is below the legislative value of 125 $\mu g/m^3$.*

Key words: *air pollution, SO_2 concentration, Rijeka*

1. Uvod

Klima je skup vremenskih stanja na određenom području promatrana u dužem vremenskom razdoblju, a nastaje pod djelovanjem klimatskih činitelja na klimatske elemente.
Najvažniji klimatski činitelji su: podnevna visina Sunca i njezina promjena u odnosu na dnevnu i godišnju dob, udaljenost od mora, nadmorsku visinu, oblik i sastav zemljine površine.
Zemljina površina prima energiju od Sunca i to danju atmosferskim dugovalnim zračenjem. Transport topline obavlja se prvenstveno turbulentnim vrtlozima u

1 Marina Mileta, Gordana Hrabak-Tumpa, Višnja Šojat, Državni hidrometeorološki zavod RH, Zagreb,

zraku koji su uvjetovani vjetrom i/ili dnevnom konvekcijom. Ova se energija, kratkovalnim izžaravanjem iz tla, prenosi u vis ali i u dublje slojeve tla. Temperatura zraka je mjera toplinskog stanja a rezultat je razlike između količine primljene i predane topline.

Meteorološki elementi kao što su: oblaci, smjer i brzina vjetra, premještanje velikih zračnih masa uzrokuju nepravilnosti dnevnog i godišnjeg hoda temperature zraka. Ove se nepravilnosti, unutar duljeg vremenskog razdoblja, poništavaju. Onečišćenje okoliša djeluje također na promjene vremenskog stanja a time i klime datog područja. Međutim, vremenske promjene utječu na smjer i brzinu širenja onečišćenja. Upravo stoga je potrebno poznavanje interakcije onečišćenja i stanja vremena na pojedinom području.

2. Klimatske anomalije na području Rijeke tijekom zime 1996/97. i mjesečne koncentracije SO_2

Analiza temperaturnih i oborinskih prilika s obzirom na prosječne vrijednosti iz razdoblja 1961-1990. pokazala je da je zima 1996/97. (prosinac, siječanj, veljača) na području Rijeke bila toplija i kišnija od prosjeka. Na sl. 1. i 2. su prikazana odstupanja srednjih temperatura zraka (°C) i ukupne količine oborine zimi 1996/97 od prosječnih vrijednosti sa pridruženim percentilima (anomaliji klimatskog elementa pridružena je teoretska procjena vjerojatnosti). Područje Rijeke bilo je u klasi "toplo" i "kišno".

Srednja temperatura zraka bila je viša za 0.9 °C od prosjeka zime, a oborine je bilo više za 37% od prosječne vrijednosti.

Analiza po mjesecima pokazuje da je na području Rijeke prosinac bio hladniji za 0.3°C od prosjeka ali je u klasi "normalno" dok je oborine više od prosjeka za 88% te je to područje u klasi "kišno". Siječanj je bio topliji od prosjeka za 1.6 °C, a veljača za 1.4 lC i to je područje u klasi "toplo".

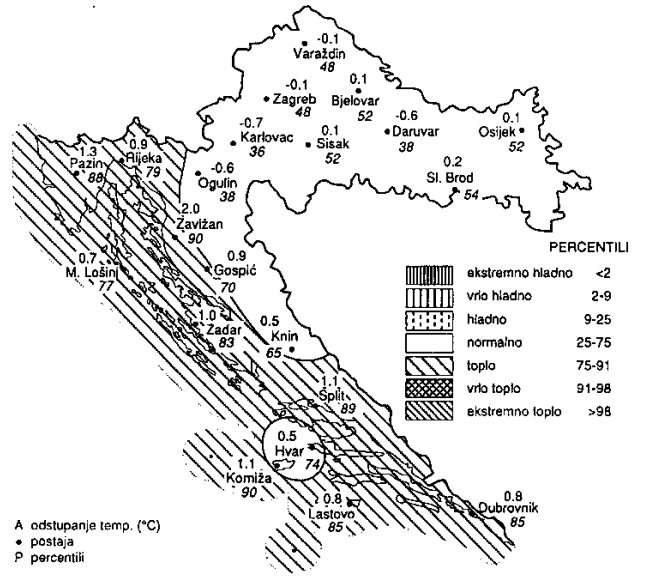
U siječnju oborine je bilo više za 70% od prosjeka i Rijeka je u klasi "kišno", a tijekom veljače količina oborine iznosila je 40% od prosjeka te je u klasi "sušno".

U prosincu je na meteorološkoj postaji Rijeka-Kozala izmjerena srednja mjesečna koncentracija sumpor dioksida od 15 $\mu g/m^3$ u siječnju 18 $\mu g/m^3$ te u veljači 17 $\mu g/m^3$.

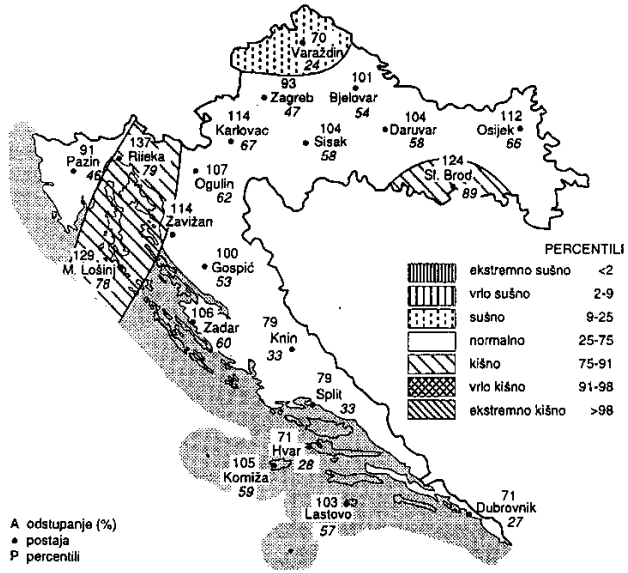
To su bile u prosincu i veljači najveće mjesečne koncentracije sumpor dioksida na promatranim postajama, dok je u siječnju jedino u Zagrebu onečišćenje bilo veće (24 $\mu g/m^3$).

3. Onečišćenja zraka i vremenska stanja tijekom zimskih mjeseci

Čovjek svojim djelovanjem narušava svoj okoliš. To djelovanje očituje se na urbanom i industrijskom te ruralnom području u svezi promjene kvantitete i kvalitete okoliša: vode, tla i zraka.



Slika 1. Odstupanje srednjih sezonskih temperatura zraka (°C) za zimu 1996./97. od prosječnih vrijednosti (1961.-1990.)



Slika 2. Sezonske količine oborine (%) za zimu 1996./97. izražene u % prosječnih vrijednosti (1961. - 1990.)

Najbliži sustav čovjeku je zrak kao mehanička smjesa više plinova koji su u stalnom omjeru. Primjese čistom zraku su čestice prašine i mikroorganizmi te razni produkti djelatnosti čovjeka. Ove čestice uzrokuju manju prozirnost atmosfere i veću mutnoću a time i promjenu albeda, radijacije i refleksije u zraku. Rezultat ovih promjena su promjene temperature i vlage zraka, povećanje oblačnosti, smanjenje horizontalne i vertikalne vidljivosti, trajanja sijanja Sunca.

Do onečišćenja dolazi mokrim i suhim taloženjem. Suhim taloženjem dolazi do stvaranja sedimenta na eko sustavima i ostalim materijalnim dobrima (spomenicima kulture i slično). Mokro se taloženje sastoji od čestica koje su bile jezgre kondenzacije u oblaku ili su rezultat ispiranja atmosfere oborinom.

U ovom je radu promatrano samo suho taloženje i to u svezi količine sumpor dioksida te količine čestica dima izmjerenih na meteorološkoj postaji Rijeka. Postaja je smještena u urbanom dijelu grada (na Kozali) te je i količina onečišćujućih čestica uglavnom rezultat izvora kućnih ložišta. Upravo je stoga količina SO_2 i dima direktno proporcionalna s padom temperature zraka i smanjenjem brzine vjetra.

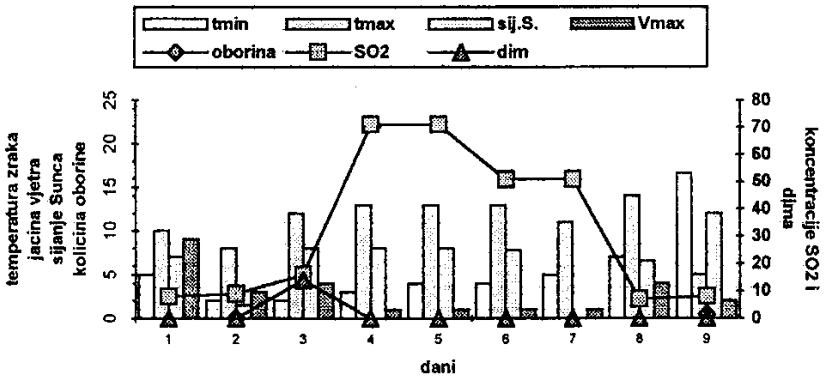
Tijekom zime 1996/97 godine promatrane su slijedeće meteorološke veličine: maksimalna i minimalna dnevna temperatura zraka, trajanje sijanja Sunca tijekom pojedinog dana, smjer i brzina vjetra tijekom dana te pojava određenih atmosferskih pojava a naročito 24-satna količina oborine.

3.1. Prosinac 1996. godine

Najveće koncentracije SO_2 i dima nastaju pri zimskim stacionarnim anticiklonalnim situacijama. Takova situacija bila je početkom prosinca 1996. godine.

Prvog prosinca pod utjecajem jakog sjevernog vjetra (koji je na udare bio i olujne jačine od 9 Beauforta) količina SO_2 iznosila je samo 8 $\mu g/m^3$. U razdoblju od 2. prosinca u 7 sati do 3. prosinca izmjerena je, također mala koncentracija SO_2. Slijedećeg dana koncentracija je bila 16 $\mu g/m^3$ da bi, u razdoblju gotovo bez vjetra, tijekom 4. prosinca koncentracija iznosila čak 71 $\mu g/m^3$. Tijekom 5. prosinca jačina vjetra bila je nešto veća (do 3 Beauforta) i koncentracija se smanjila na 24 $\mu g/m^3$. Naredna dva dana, dne 6. i 7. prosinca, uz slabljenje vjetra (do 1 Beaufort) dolazi ponovno do povećanja koncentracije (51 $\mu g/m^3$). Puhanje bure do 4. Beauforta 8. prosinca i padanje slabe kiše 9. prosinca rezultat je malene koncentracije SO_2 tijekom ova dva dana (7 i 8 $\mu g/m^3$).

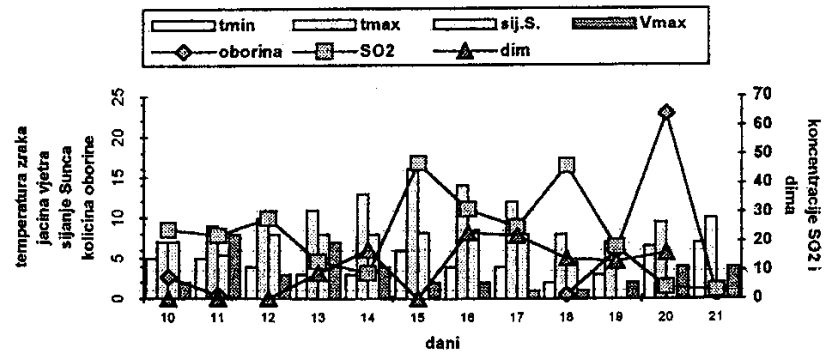
Prikaz ovisnosti meteoroloških prilika i onečišćenja zraka na meteorološkoj postaji Rijeka-Kozala tijekom prosinca 1996. dan je na sl. 3



Slika 3. Maksimalna i minimalna temperatura zraka (°C), broj sati sijanja Sunca, maksimalna jačina vjetra (Beauforti), količina oborine (mm) i koncentracija sumpor dioksida i dima u zraku nad Rijekom, 1- 9. prosinac 1996.

3.2. Siječanj 1997. godine

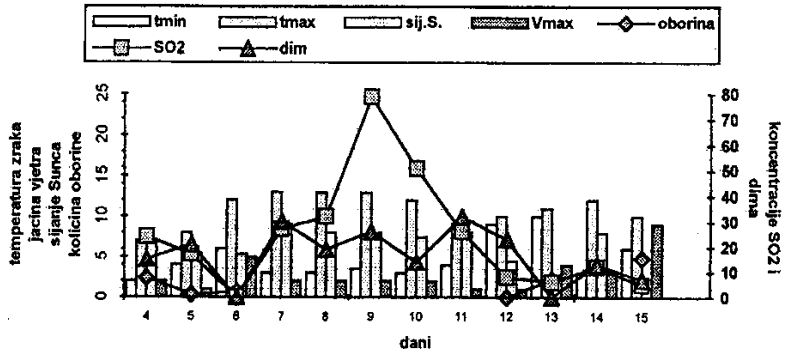
Primjer čišćenja atmosfere oborinom mogli smo pratiti tijekom siječnja 1997. godine. Bura jačine do 7 Beauforta "očistila" je zrak nad Rijekom tijekom 13. i 14. siječnja te su se koncentracije kretale od 13 do 9 $\mu g/m^3$. Slijedećeg je dana prevladavalo stacionarno stanje s dnevnom cirkulacijom zraka, jačine do 2 Beaufort-a uzrokovalo je povećanje koncentracije SO_2 na 47 $\mu g/m^3$. Stabilnost atmosfere primjećena je već tijekom 18. siječnja kada je pojava magle nad Rijekom zabilježena već od podne. 24-satna količina SO_2 iznosila je 46 $\mu g/m^3$. Slijedećeg je dana oborina (najprije u obliku rosulje, a kasnije kao kiša) počela padati u 13^{20} te je u 7 sati 20. siječnja izmjerena koncentracija SO_2 u iznosu od 18 $\mu g/m^3$. Cjelodnevno padanje kiše dalo je koncentraciju SO_2 za 20. siječnja 4, a 21. siječnja samo 3 $\mu g/m^3$ (sl. 4.).



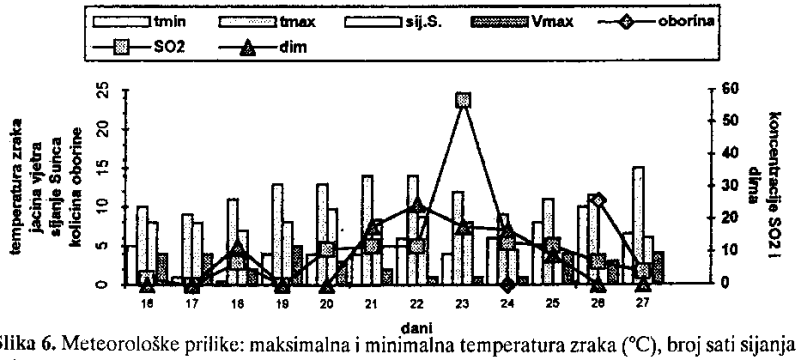
Slika 4. Maksimalna i minimalna temperatura zraka (°C), broj sati sijanja Sunca, maksimalna jačina vjetra (Beauforti), količina oborine (mm) i koncentracija sumpor dioksida i dima u zraku nad Rijekom 10-21. siječnja 1997.

3.3. Veljača 1997. godine

Tijekom veljače u nekoliko je navrata zabilježeno smanjenje onečišćenja zraka prirodnim provjetravanjem i ispiranjem zraka oborinom. Nakon puhanja vjetra do 5 Beauforta i padanja slabe kiše (ukupno je palo samo 2,2 mm oborine) 6. je veljače zabilježena koncentracija SO_2 i dima "0". Samo dan kasnije, smanjenjem minimalne temperature zraka do 3IC i povećanjem loženja koncentracija onečišćenja raste da bi u razdoblju od 8. do 9. veljače u 7 sati iznosila čak 79 $\mu g/m^3$. Slaba kiša u poslijepodnevnim satima 12. veljače smanjuje koncentraciju zagađujućih materija pa je i koncentracija SO_2 tog dana iznosila 8 a slijedećeg samo 6 $\mu g/m^3$.
Čišćenje zraka nad Rijekom sredinom mjeseca zbog puhanja olujne bure 9 Beauforta i istovremenom slabom kišom, doprinijelo je izmjerenom koncentracijom od "0" kako za SO_2 tako i za dim. Spomenimo pritom da je upravo tog dana zabilježena minimalna temperatura zraka od 1°C. Samo četiri dana kasnije, pod utjecajem gotovo cjelodnevne tišine pri tlu, koncentracija SO_2 iznosila je 59 $\mu g/m^3$ (Sl. 5. i 6.).



Slika 5. Maksimalna i minimalna temperatura zraka (°C), broj sati sijanja Sunca, maksimalna jačina vjetra (Beauforti), količina oborine (mm) i koncentracija sumpor dioksida i dima u zraku nad Rijekom 4-15. veljače 1997.



Slika 6. Meteorološke prilike: maksimalna i minimalna temperatura zraka (°C), broj sati sijanja Sunca, maksimalna jačina vjetra (Beauforti), količina oborine (mm) i koncentracija sumpor dioksida i dima u zraku nad Rijekom 16-27. veljače 1997.

4. Zaključak

Praćenje i kontrolu onečišćenja okoliša potrebno je provoditi multidisciplinarno uz suradnju meteorologa, kemičara, ekologa, zdravstvenih djelatnika, a pri izgradnji većih objekata planera i građevinara .

Zajednički im je cilj borba za čišći okoliš. Ovo se može ostvariti samo kontinuiranim istodobnim mjerenjem meteoroloških i ekoloških komponenata te njihovom stručnom raščlambom.

Posebno treba naglasiti da niti jednog dana promatrane zime dnevna koncentracija sumpor dioksida na mjernim postajama Hrvatske nije premašivala dopuštenu koncentraciju od 125 $\mu g/m^3$.

Literatura

1. Hrabak-Tumpa G., M. Mileta, V. Šojat i D. Borovečki, 1996: Mineralne sirovine, meteorološki čimbenici i okoliš, Zbornik radova "Eksploatacija mineralnih sirovina, Varaždin, str. 365-375.
2. Mileta M., Hrabak-Tumpa G., Šojat V., 1995: Strujni režim i zaštita otoka Mljeta, Zbornik radova "Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta", Mljet, 193-203.
3. Vidič S., V. Šojat, Hrabak-Tumpa G., D. Borovečki, 1996: Kisele oborine na području Kvarnera, Zbornik radova "Energija i zaštita okoliša", Opatija, str. 471-478.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Plavšić M.[1], Matković N.[2], Alebić-Juretić A.[2] i Meixner, J.[1]

Ispitivanje kakvoće zraka - na području mogućeg utjecaja DINE

Sažetak: *Program praćenja mogućeg utjecaja DINE na zrak u okruženju počeo se provoditi 1986. godine, nakon početka rada DINE.*
Kvaliteta zraka ispituje se na mjernim stanicama
- *u Omišlju*
- *uz Jezero kraj Njivica*
- *na dokovima DINE.*

Mjerenje je kontinuirano 24 sata dnevno po slijedećem programu:
1. *Koncentracije sumpor dioksida i dima u Omišlju i uz Jezero*
2. *Koncentracije klorida u Omišlju i uz Jezero*
3. *Koncentracije sumpor dioksida i dušik dioksida na dokovima DINE*
4. *Taložna tvar u Omišlju i na Jezeru*
5. *Kiselost oborina uz Jezero.*

Rezultati desetogodišnjeg ispitivanja kakvoće zraka s obzirom na promatrane onečišćujuće tvari pokazali su da DINA svojim radom ne utječe na promjenu kvalitete zraka okoliša.

Air Quality Monitoring of an Area Possibly Under The Influence of DINA Processing Plant

Summary: *The program of monitoring the possible influence of DINA on the quality of air in its vicinity was implemented in 1986, after DINA's start-up.*
The quality of air is tested at the following monitoring station locations:
- *in Omišalj*
- *along the Lake near Njivice*
- *at DINA's docks*

The program is continuous, on a 24 hours basis, and includes the following measurements:

1 Mirjana Plavšić, Jarolim Meixner, POLIMERI d.o.o. Zagreb, PC DINA, Omišalj
2 Nada Matković, Ana Alebić-Juretić, Zavod za javno zdravstvo Županije primorsko - goranske, Rijeka

1. Concentration of sulphur-dioxide and smoke in Omišalj and along the Lake.
2. Concentrations of chloride in Omišalj and along the Lake.
3. Concentrations of sulphur-dioxide and nitrogen-dioxide at DINA's docks.
4. Dustfall in Omišalj and at the Lake.
5. Acidity of precipitation along the Lake.

The results of the ten year air quality testing, based on the monitored pollutants, have shown that DINA's everyday operations have not influenced or induced any changes in the quality of air in the environment.

Uvod

DININ smještaj na sjeverozapadnom dijelu otoka Krka u okruženju čiste okoline u kojem usporedno egzistiraju i druge privredne grane - turizam, poljoprivreda, vrtlarstvo - zahtijeva apsolutno i stalno poštivanje osnovnog načela koje se primjenjuje od početka rada DINE:

"NE ISPUŠTATI OTPADNE TVARI U ZRAK I VODU, NITI ODLAGATI NA TLO BEZ PRETHODNOG PROČIŠĆAVANJA DO STUPNJA KOJI OSIGURAVA OČUVANJE KVALITETE OKOLIŠA".

Osnovna djelatnost DINE je proizvodnja polietilena niske gustoće (DINALEN - kapacitet postrojenja 70.000 t/god. i vinilklorid monomera (VCM - kapacitet postrojenja 160.000 t/god., uz vlastitu proizvodnju energenata.
Praćenje utjecaja DINE na okoliš počelo je 1986. godine prema programu koji je izradila stručna Komisija (imenovana od Zajednica općina Rijeka 1985.). Jedan od segmenata MONITORINGA je ispitivanje kvalitete zraka. Nositelj ispitivanja onečišćenja zraka je Zavod za javno zdravstvo Županije primorsko - goranske, a u radu je sudjelovala služba Zaštite okoliša iz DINE.

Program ispitivanja kakvoće zraka

Ispitivanje kakvoće zraka na području otoka Krka kontinuirano se provodi od 1986. godine po slijedećem programu:

1. Svakodnevno praćenje 24-satnih koncentracija sumpor-dioksida i dima u Omišlju, na Jezeru kraj Njivica.
2. Kontinuirano mjerenje 24-satnih koncentracija klorida u Omišlju i na Jezeru kraj Njivica.
3. Kontinuirano mjerenje 24-satnih koncentracija dušik - dioksida i koncentracije sumpor - dioksida na dokovima DINE.
4. Ispitivanje količine onečišćujućih tvari u Omišlju i uz Jezero (taložna tvar).
5. Ispitivanje kiselosti oborina na Jezeru kraj Njivica.

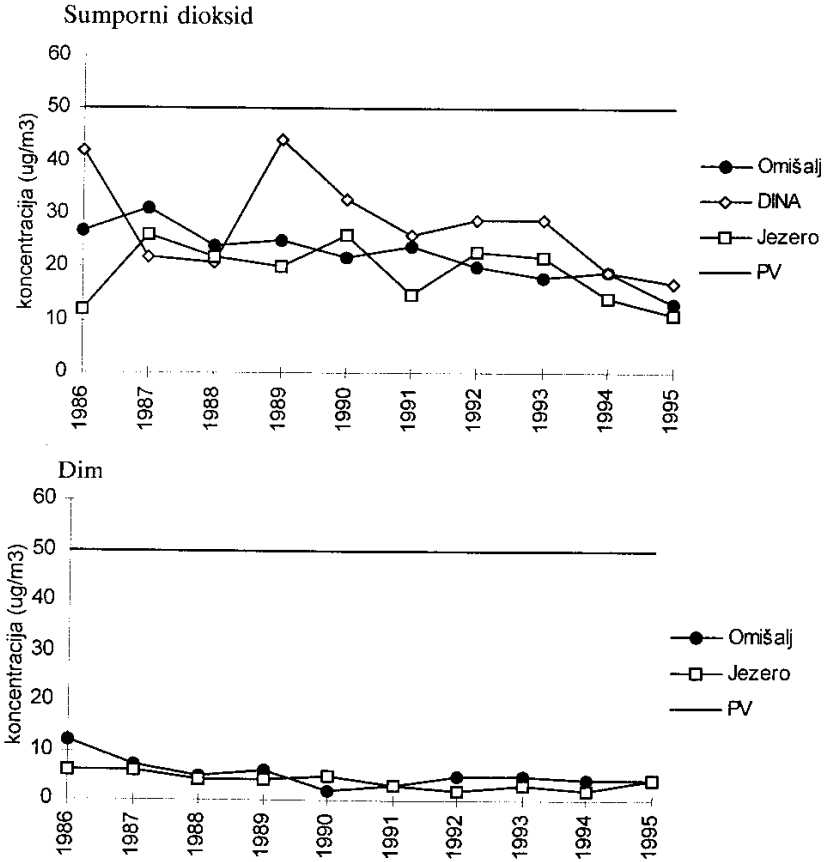
Rezultati

Rezultati mjerenja koncentracije onečišćujućih tvari u zraku uspoređuju se sa preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka koje su u Hrvatskoj

donesene u studenom 1996.god., a temelje se na preporukama Svjetske zdravstvene organizacije te normama zemalja Europske unije.
Rezultati desetgodišnjeg ispitivanja kakvoće zraka na području mogućeg utjecaja objekta DINA-petrokemije pokazuju:

1. Sumpor dioksid i dim

Srednje godišnje koncentracije sumpor dioksida na području mogućeg utjecaja DINE-petrokemije tijekom desetgodišnjeg razdoblja zadovoljavaju preporučene vrijednosti od 50 $\mu g/m^3$. Na svim postajama uočava se trend pada prosječne godišnje koncentracije u promatranom razdoblju (Slika 1).
Srednje godišnje koncentracije dima na području otoka Krka vrlo su niske, podjednake i daleko ispod preporučene vrijednosti od 50 $\mu g/m^3$ (Slika 1).

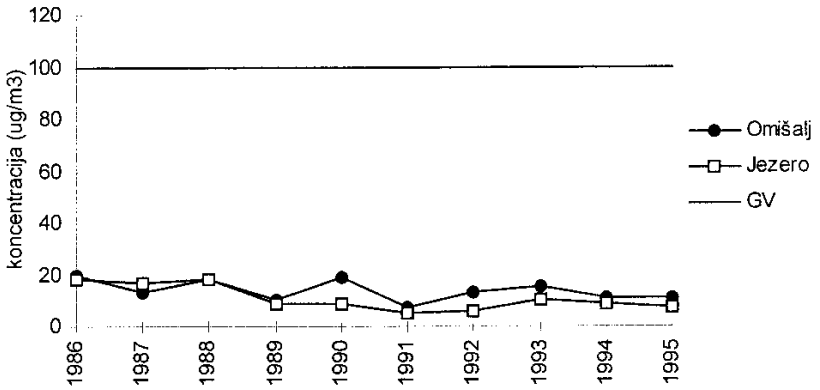


Slika 1. Srednje godišnje koncentracije sumpor dioksida i dima

2. Kloridi

Kloridi se u atmosferi javljaju u obliku para klorovodične kiseline i aerosola klorida. Izvori klorida u atmosferi mogu biti prirodni (morska prašina) ili industrijski pogoni koji u svojem procesu koriste ili u toku kojih nastaju spojevi klora.

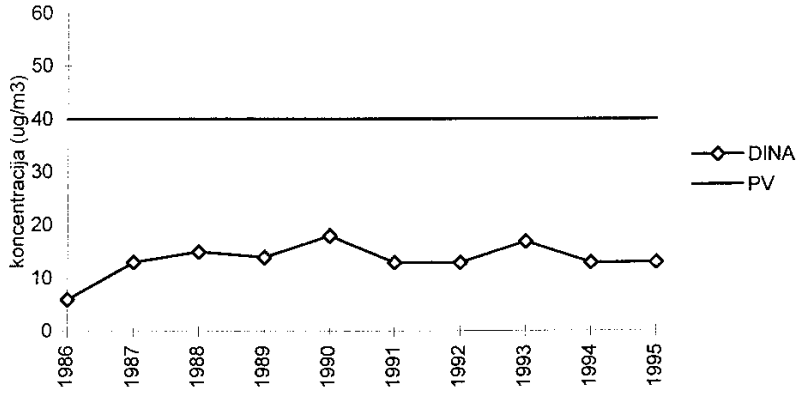
Prosječne godišnje koncentracije klorida vrlo su niske, podjednake i daleko ispod granične vrijednosti od 100 $\mu g/m^3$ (Slika 2).



Slika 2. Srednje godišnje koncentracije klorida u zraku

3. Dušik dioksid

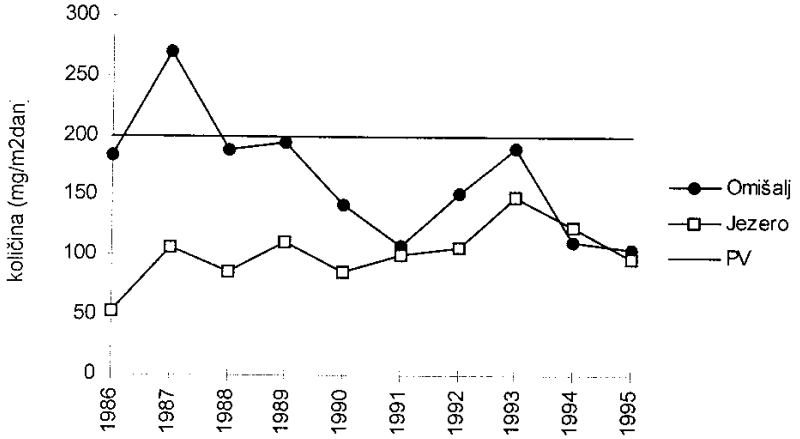
Srednje godišnje koncentracije dušik dioksida na dokovima DINE tijekom promatranog razdoblja zadovoljavaju preporučene vrijednosti od 40 $\mu g/m^3$ i približno su podjednake od 1987.god. (Slika 3).



Slika 3. Srednje godišnje koncentracije dušik dioksida u zraku

4. Taložna tvar

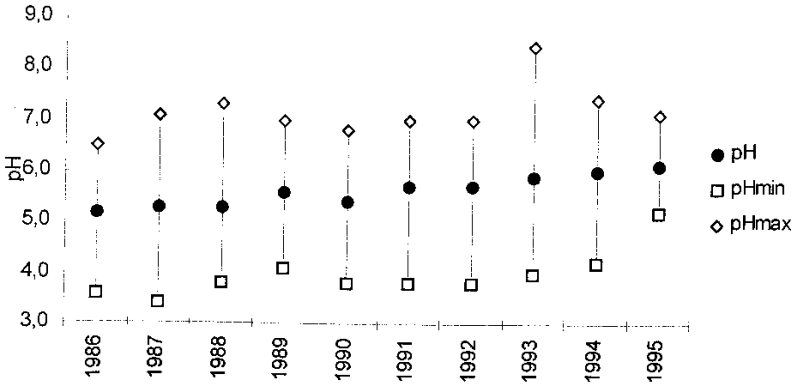
Prosječne godišnje količine taložne tvari zadovoljavaju preporučenu vrijednost od 200 $\mu g/m^2$dan, osim u Omišlju 1987.god. kada je dobivena nešto povišena vrijednost. Dok srednje godišnje količine taložne tvari pokazuju trend pada u Omišlju, na Jezeru kod Njivica uočava se lagani trend porasta u promatranom razdoblju (Slika 4).



Slika 4. Prosječne godišnje količine taložne tvari

5. Kiselost oborina

Prosječna pH vrijednost kišnice na Jezeru kod Njivica pokazuje lagani porast, tj. smanjenje kiselosti u promatranom desetgodišnjem razdoblju. Analiza dnevnih uzoraka oborina ukazuje na sve manju učestalost kiselih kiša tijekom godina ispitivanja, odnosno smanjenje prosječne kiselosti oborina. Taj trend je prisutan i na području Europe kao posljedica korištenja čišćih goriva s manjim sadržajem sumpora (Slika 5)



Slika 5. Prosječne godišnje te najniže i najviše pH vrijednosti

Zaključak

Na temelju rezultata ispitivanja kakvoće zraka, s obzirom na promatrane onečišćujuće tvari, područje mogućeg utjecaja DINE Petrokemije Omišalj svrstava se prema stupnju onečišćenosti zraka u I kategoriju kakvoće zraka.

Literatura

1. Izvještaj o praćenju utjecaja DINE Omišalj na okoliš od 1986. do 1996., ZZJZ, Rijeka,
2. "Air Quality Guidelines for Europe", WHO Regional publication, European Series No 23, WHO Copenhagen, 1987.,
3. - Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka NN br. 101/96.,- Ispravak Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka NN br. 2/97.,
4. Fugaš M.: Zašt. atm., 14, 1986, 26.,
5. Tehnička uputstva za očuvanje čistoće (TA Luft 1986.) SDČVJ, Sarajevo,
6. Seinfeld, J. H.: "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution", John Wiley, New York, 1986.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Sijerković M. i Pandžić K.[1]

Klimatske promjene i njihovi uzroci

Sažetak: *Klima Zemlje mijenjala se neprestance, o čemu svjedoče podaci vremenskih opažanja u instrumentalnom razdoblju, ali i brojna paleontološka i druga istraživanja. Prije otprilike milijun godina Zemlju je zahvatilo ledeno doba. Nakon toga izmjenjivala su se ledena i međuledena doba. Zadnje ledeno doba završeno je prije otprilike 10 tisuća godina. Tijekom tekućeg međuledenog doba klima se također mijenjala, a dugotrajnije promjene događale su se na vremenskoj ljestvici duljine nekoliko stoljeća, pa i tisućljeća. Zadnja velika promjena klime bilo je zahladnjenje od sredine 15. do sredine 19. stoljeća, što je poznato kao "malo ledeno doba". Od sredine 19. stoljeća, kad je počelo instrumentalno razdoblje istraživanja klime, do sada na Zemlji je zamijećen porast srednje godišnje temperature oko 0,5°C.Najdugotrajnije i najveće promjene klime obično se povezuju s promjenama Zemljina položaja u svemiru, zatim s promjenama oblika, visine i razmještaja kopnenih i oceanskih površina, s promjenama morskih struja, ledenog pokrivača i drugih geološko-geografskih čimbenika. Uzrok takvim klimatskim promjenama mogu biti promjene sastava atmosfere i atmosferske cirkulacije. Promjene koncentracije ugljik-dioksida u atmosferi, plina koji ima veliki "učinak staklenika", očituju zamjetnu sukladnost s promjenama temperature na Zemlji u proteklih stotinjak tisuća godina. Klimatske promjene kraćih trajanja i manjeg intenziteta posljedica su promjena atmosferske cirkulacije i međudjelovanja različitih komponenata klimatskog sustava.*

Climate Changes and their Causes

Summary: *Climate of the Earth changes continuously, what is indicated by paleoclimatic study as well as by data from instrumental period. At about million years ago, a glacial period appeared on the Earth. After that, glacial and interglacial periods have been interchanged. The last glacial period has finished ata about ten thousand years ago. During this interglacial era, climate has also changing with time scale from several decades to century or even millennium. The last famous change, called as "small glacial period", happened from 15-th to 19-th century. Since middle of the ninth century, when instrumental observations of climate started, an increase of global surface temperature appeared in account of 0.5 degree of Celsius. The long-range climate changes can be explained by: the Earth position in the space, the shape of its mantle including distribution of land and sea, the ocean streams, ice cover and many other geological-geographical*

1 Milan Sijerković, Krešo Pandžić, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb

factors. The couses of the changes can also be locked for inside composition of the atmosphere or its circulation. An evident similarity between changes of the carbondioxide concentration in the atmosphere, which is one of the most important "greenhouse gases", and temperature changes on the Earth has also been observed during last hundred thousand years, but it is difficult to say whether a change in carbondioxide concentration has been influenced by temperature change or conversely. Climate changes on a shorter time scale are mainly influenced by atmospheric circulation or other components of climate system

1. Uvod

Klima je definirana (Penzar i suradnici, 1996) kao sinteza vremenskih prilika ili skup svih vremenskih stanja na nekom području u višegodišnjem razdoblju. Dok se vrijeme odvajkada smatralo promjenljivim, što je i razumljivo, jer se mijenja svakodnevno i često vrlo zamjetno, klima se doskora držala nepromjenljivom. Njezine su promjene obično postupne i spore, tako da se tijekom ljudskog života nisu mogle zamijetiti ili pouzdano prepoznati. Tek s početkom instrumentalnih mjerenja vremena, koja su postala rasprostranjena od sredine 19. stoljeća, ostvareni su uvjeti i poticaji za znanstveno istraživanje klime i njezinih promjena. Promjena klime (WMO, 1983) najopćenitiji je naziv koji obuhvaća sve oblike klimatske nepostojanosti, bez obzira na njihovu statističku prirodu ili fizičke uzroke. U zadnjih nekoliko desetljeća povećano je zanimanje za istraživanje klime, njezinih promjena i uzroka tim promjenama. To je, jednim dijelom, posljedica povezivanja neprestanog povećavanja prirodnih katastrofa, kao što su to poplave i suše, s klimatskim anomalijama (Howard, 1980; Smith, 1989). Uz to, podudarnost tekućeg globalnog zatopljenja klime s povećanim onečišćavanjem atmosfere kao posljedice ljudskih djelatnosti skrenulo je pozornost javnosti i znanstvenika na tzv. učinak staklenika, njegov utjecaj na klimu i klimatske promjene (WMO, 1990b).

Svrha je ovoga rada predočavanje sažetog opisa promjena globalne klime Zemlje u bliskoj i daljnjoj prošlosti, kao i znanstvenog tumačenja njihovih uzroka. On bi trebao biti doprinos boljem razumijevanju sadašnjeg stanja klime, ali i njezinih mogućih budućih promjena, uključujući i one koje bi mogle biti posljedica promjena sastava atmosfere i povećanog "učinak staklenika" zbog daljnjeg onečišćavanja atmosfere.

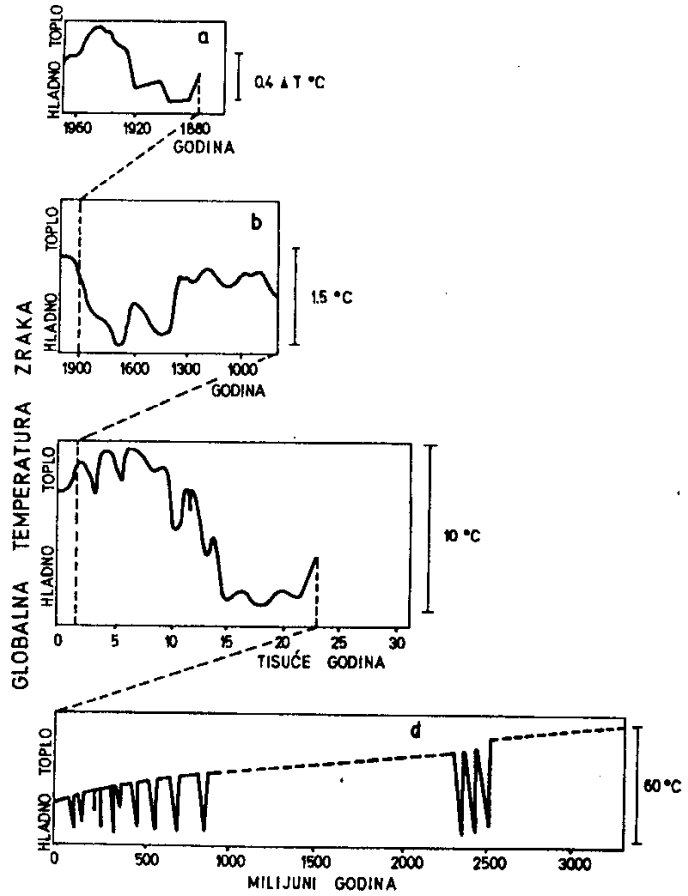
2. Promjene klime u prošlosti i njihovi uzroci

2.1. Najvažnije dosadašnje promjene klime

Instrumentalni i paleoklimatološki podaci svjedoče o tome da se u prošlosti klima Zemlje neprestano mijenjala. Promjene klime događale su se u nejednako dugim razdobljima, od nekoliko godina do nekoliko milijuna godina (sl. 1).

U dalekoj geološkoj prošlosti (paleozoik, mezozoik) klima je na Zemlji bila pretežito topla (Shapley, 1951; Ruhin, 1959), pri čemu je temperaturna razlika

između ekvatora i polova bila zamjetno manja nego sada, kad za srednju godišnju temperaturu iznosi više od 50°C. Povećavanje temperaturne oprečnosti počelo je prije otprilike 70 milijuna godina, u tercijaru, starijem odsjeku kenozoika. Taj se proces događao razmjerno sporo i do početka kvartara, do prije otprilike milijun godina, temperaturna razlika između niskih i visokih zemljopisnih širina bila je znatno manja od sadašnje.



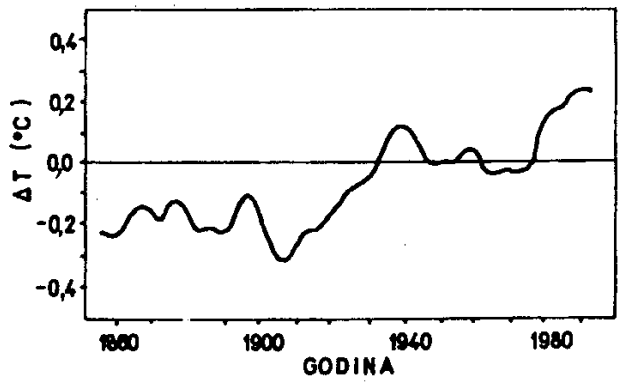
Slika 1. Promjene površinske temperature zraka na Zemlji u različitim vremenskim razdobljima (White, 1989).

U kvartaru temperatura visokih širina znatno se sniziła, što je bilo povezano i s nastankom polarnog leda. Tada je Zemlju zahvatilo ledeno doba. Od tada, međutim, klima na Zemlji nije bila postojana. Neprestance su se izmjenjivala ledena i međuledena doba, u vremenskim razdobljima reda veličine 100 tisuća

godina. Razlika globalne temperature na Zemlji između ledenih i međuledenih doba iznosila je 5-7°C. Takve klimatske promjene bile su udružene s velikim promjenama količine leda i razine oceanske vode. U proteklih 600 tisuća godina Zemlja je imala četiri ledena doba (Brooks, 1951). Zadnje među njima završeno je prije otprilike 10 tisuća godina. I nakon toga, tijekom tekućeg međuledenog doba, klima se mijenjala, a dugotrajnije promjene događale su se na vremenskoj ljestvici duljine nekoliko stoljeća, pa i tisućljeća. Pri tome se globalna temperatura zraka na Zemlji mijenjala do 2°C. Od takvih velikih promjena klime valja istaknuti tzv. holocenski ili atlantski optimum, prije 5-6 tisuća godina, zatim tzv. mali optimum, između 400. i 1200. godine, premda on nije bio globalni. Od hladnih razdoblja posebnu pozornost zaslužuje tzv. malo ledeno doba. Drži se da je ono trajalo od oko 1430. do 1850. godine, s maksimumima hladnoće oko 1550. i u razdoblju 1700.-1850. godine (Lamb, 1961).

Promjene klime najbolje su poznate u instrumentalnom razdoblju, u kojem postoje mjerenja temperature zraka i drugih sastojaka vremena na meteorološkim postajama. Tek sredinom 19. stoljeća broj i raspored meteoroloških postaja omogućavaju određivanja globalne temperature zraka. Od tada do 1989. zamijećen je porast srednje godišnje temperature 0,45 ± 0,15°C (WMO, 1990b). Globalno zatopljenje utvrđeno je pomoću tri neovisne mreže podataka: temperature zraka na kopnu, temperature zraka na oceanima i temperature površinske vode na oceanima (sl. 2). U istome razdoblju zamijećeno je i povlačenje većine planinskih ledenjaka u svijetu.

Pretpostavlja se da je opći porast temperature zraka počeo oko 1840. ili čak prije. Osobito je bio zamjetan od godine 1910. i dosegao je vrhunac oko 1940. Istraživanja su pokazala da na sjevernoj polutki Zemlje zatopljenje nije svuda počelo istovremeno, a ni maksimum zatopljenja nije dosegnut u istom razdoblju



Slika 2. Promjene površinske temperature zraka na Zemlji u razdoblju 1856.-1989. (WMO, 1990 b)

(Lamb,1967). Na Arktiku je maksimum zatopljenja bio oko 1930. Zatopljenje je bilo najveće u polarnom području, zbog čega se ta klimatska promjena obično naziva "zatopljenjem Arktika", zatim općenito u oceanskim područjima, a bilo je najizrazitije zimi (Alissow et al., 1956). Međutim, bilo je područja, poglavito kontinentskih, u kojima je u istom razdoblju zamijećeno sniženje temperature zraka.

U razdoblju nakon 1940. uočavaju se dvije klimatske promjene koje pripadaju skupini tzv. klimatskih fluktuacija (WMO, 1983). Najprije je nastupilo zahladnjenje, a zatim zatopljenje. Pri tome su zamjetne razlike između sjeverne i južne polutke Zemlje. Na sjevernoj polutki zahladnjenje je počelo u 40-im godinama, završeno u 70-im i iznosilo je 0,2 - 0,3°C u usporedbi s prethodnim toplim razdobljem. Na južnoj polutki u istom je razdoblju temperatura bila gotovo konstantna.

Otprilike od godine 1970. na južnoj polutki, a od 1975. na sjevernoj, u mnogim je krajevima nastupilo zatopljenje, koje je početkom 80-ih godina poprimilo globalne razmjere. U razdoblju nakon toga (Hansen and Lebedeff, 1987; Hansen and Lebedeff, 1988; WMO, 1997a) bilo je čak 18 uzastopnih godina s pozitivnom anomalijom globalne temperature i nekoliko godina koje pripadaju skupini najtoplijih godina u instrumentalnom razdoblju. Među njima bile su i dosad dvije najtoplije godine: 1995., s anomalijom 0,38°C, i 1990., s anomalijom 0,36°C. Zadnja godina 1996. imala je temperaturnu anomaliju 0,22°C i osma je u redoslijedu najtoplijih godina od 1860.

U drugih klimatskih elemenata nisu u instrumentalnom razdoblju uočene slične promjene globalnih ili hemisferskih razmjera. Međutim, u pojedinim dijelovima svijeta bilo je karakterističnih promjena količine oborine. Tako je, primjerice, u istočnoj Europi nastupilo progresivno povećanje količine oborine, a u subsaharskom području Afrike uočava se od 50-ih godina zamjetno smanjivanje sezonskih ljetnih količina oborine (Putzer, 1957).

Treba još istaknuti da je u proteklih sto godina zamijećen i porast razine svjetskog mora, prosječno 1,5-2,5 mm godišnje. To se povezuje prije svega s toplinskim širenjem oceanske vode, a djelomice s otapanjem planinskih ledenjaka i rubnog ledenog pokrivača Grenlanda (Sijerković i Pandžić, 1991). U razdoblju prosinac 1992.-ožujak 1995. izračunan je, na osnovi satelitskih mjerenja, porast razine mora 4,1±2,5 mm godišnje, što je više od dugogodišnjeg trenda (WMO, 1997b).

2.2. Uzroci dosadašnjim klimatskim promjenama

Postoje mnogobrojne teorije koje pokušavaju protumačiti klimatske promjene, kako one u geološkoj prošlosti Zemlje, tako i suvremene. Kad su posrijedi globalne promjene klime dugog trajanja, kao što su to ledena i međuledena doba, tada bi se sve teorije, s obzirom na uzroke takvim promjenama, mogle svrstati u dvije skupine. To su astronomske i zemaljske (terestrične).

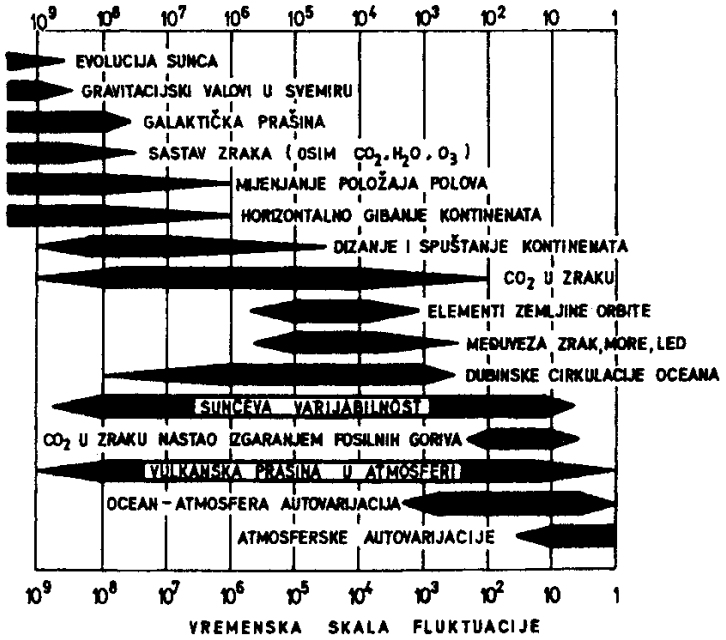
Među astronomskim teorijama koje tumače uzroke ledenim dobima u svijetu najviše je prihvaćena ona koja se zasniva na precesiji tzv. proljetne točke, promjenama nagnutosti Zemljine osi i ekscentričnosti Zemljine putanje oko

Sunca, dakle na promjenama elemenata Zemljina položaja u svemiru (Milanković, 1941).

Terestrične teorije uglavnom su geološko-geografske i atmosferske. Prve tumače promjene klime u geološkoj povijesti Zemlje kao posljedicu promjena oblika, visine i razmještaja kopnenih i oceanskih površina, zatim promjena morskih struja, ledenog pokrivača i slično. Atmosferske teorije povezuju klimatske promjene s promjenama sastava atmosfere i atmosferske cirkulacije.

Mogući uzroci klimatskim promjenama i njihovi vjerojatni rasponi vremenske ljestvice predočeni su na sl. 3.

U atmosferskim teorijama koje se zasnivaju na promjenama sastava atmosfere najvažnije su one koje promjene klime povezuju s promjenama količine aerosoli i ugljik-dioksida. Velike količine aerosoli, koje dospijevaju u atmosferu pri mnogobrojnim i jakim vulkanskim erupcijama, smanjuju količinu Sunčeva zračenja koje dolazi na Zemljinu površinu i time snižavaju temperaturu zraka (Brooks, 1951). Nasuprot tome, povećana količina ugljik-dioksida uzrokuje porast temperature zraka na Zemljinoj površini, što je poznato kao "učinak staklenika". Ugljik-dioksid i još nekoliko atmosferskih plinova (vodena para,

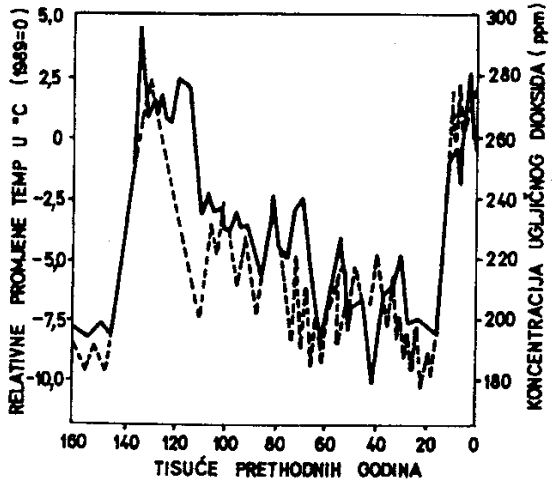


Slika 3. Potencijalni uzroci klimatskim promjenama i vjerojatni rasponi vremenske ljestvice (u godinama) na kojoj djeluju (Mitchell, 1968).

metan, ozon itd.) imaju svojstvo da apsorbiraju veliki dio Zemljinog dugovalnog zračenja, čime se povećava protuzračenje atmosfere prema tlu i povisuje temperatura na Zemljinoj površini, što je slično učinku staklenika na zračenje (Penzar i suradnici, 1996).

Mjerenja sadržaja "plinova staklenika" u ledenom pokrivaču Zemlje, u razdoblju dugom oko 160 tisuća godina, pokazuju dobru povezanost između koncentracije ugljik-dioksida u atmosferi i temperature na Zemlji (sl. 4). Njegova je koncentracija bila zamjetno manja u ledenim nego međuledenim dobima. Stoga se može pretpostaviti da su promjene koncentracije ugljik-dioksida u atmosferi (uz vodenu paru najvažnijeg "plina staklenika") barem donekle pridonijele velikim temperaturnim razlikama između ledenih i međuledenih doba. Međutim, moguća su i drukčija tumačenja uzroka i posljedica u toj vezi.

Klimatske promjene kraćeg trajanja, kakve su najbrojnije, uključujući i uobičajene klimatske anomalije (WMO, 1983), posljedica su prije svega promjena atmosferske cirkulacije i međudjelovanja različitih dijelova klimatskog sustava. Njega, uz atmosferu, čine još hidrosfera, litosfera, kriosfera (led i snijeg) i biosfera. Glede toga posebno su važni oceani, promjene cirkulacije u njima i količina topline pospremljena u njihovim dubljim slojevima. U vezi s naznačenim klimatskim čimbenicima, promjene globalne ili hemisferske temperature iznosa nekoliko desetinki Celzijeva stupnja od jednog do drugog desetljeća prilično su uobičajene (Sijerković i Pandžić, 1991).



Slika 4. Usporedba relativne promjene globalne površinske temperature na Zemlji (isprekidana crta) i koncentracije ugljik-dioksida u atmosferi (puna crta) u proteklih 160 tisuća godina (Schneider, 1990).

3. Zaključak

Klima na Zemlji mijenjala se odvajkada, pri čemu su se te promjene događale na vremenskoj ljestvici od nekoliko godina do nekoliko milijuna godina.
U proteklih milijun godina Zemlja je imala nekoliko velikih klimatskih promjena, koje su se očitovale pojavom ledenih i međuledenih doba. Zadnje ledeno doba završeno je prije otprilike 10 tisuća godina.
I tijekom sadašnjeg međuledenog doba bilo je nekoliko velikih klimatskih promjena, od kojih je zadnje bilo "malo ledeno doba", globalno zahladnjenje koje je završeno sredinom 19. stoljeća.
Od tada do sada srednja je godišnja temperatura na Zemlji porasla oko 0,5°C. U tome je razdoblju posebno zamjetan bio porast temperature na sjevernoj polutki do otprilike svršetka četvrtog desetljeća ovoga stoljeća ("zatopljenje Arktika"), a od početka 80-ih godina prisutno je globalno zatopljenje.
Uzroci velikim promjenama klime u prošlosti Zemlje povezuju se s promjenama njezina položaja u svemiru, s promjenama geološko-geografskih čimbenika na Zemlji, kao i s promjenama sastava atmosfere i njezine cirkulacije. Pri tome se povećanje količine aerosoli povezuje s klimatskim zahladnjenjima, a ugljik-dioksida i drugih plinova sa "stakleničkim učinkom" sa zatopljenjima.
Promjene koncetracije ugljik-dioksida u atmosferi, plina koji ima veliki "učinak staklenika", očituju zamjetnu sukladnost s promjenama temperature na Zemlji u proteklih stotinjak tisuća godina.
Klimatske promjene kratkog trajanja i slabog intenziteta posljedica su promjena atmosferske cirkulacije i međusobnog djelovanja različitih komponenata klimatskog sustava.

Literatura

1. Alissov, B.P. et al., 1956: Lehrbuch der Klimatologie, Berlin
2. Brooks, C.E.O., 1951: Climate change. Amer. Met. Soc., Boston
3. Butzer, K., 1957: The recent climate fluctuation in the lower latitudes and the general circulation of the Pleistocene. Geograf. Analler, 39
4. Hansen, J. and S. Lebedeff, 1987: Global trends of measured surface air temperature. J. Geophys, Res., 92, 13345-13372
5. Hansen, J. and S Lebedeff, 1988: Global surface air temperatures: update through 1987. Geophys. Res. Lett., 15, 323-326
6. Howard, D., 1980: Man and climatic variability. WMO-No. 543, Geneva
7. Lamb, H.H., 1961: Fundamentals of climate. Descriptive paleoclimatology. Nairn, New York
8. Lamb, H.H., 1967: Britain' s changing climate. Geographical J., 133
9. Milanković, M., 1941: Kanon der Erdebestrahlung und seine Anwendung auf das Eiszeitenproblem, Beograd
10. Mitchell, J.M., 1968: Causes of climatic change. Amer. Met. Soc., Boston

11. Pandžić, K., Čapka, B. i M. Sijerković, 1993: Uzroci klimatskih promjena i klimatski modeli. Izvanr. meteorol. hidrol. prilike Hrvat., Vol. 16, 117-125
12. Penzar, B. i suradnici, 1996: Meteorologija za korisnike. ©kolska knjiga, Zagreb
13. Ruhin, L.R., 1959: Osnovy obščcj paleografiji. Gostoptehizdat, Leningrad
14. Schneider, S.H., 1990: The global warming debate heats up: An analysis and perspective. Bull. Amer. Met. Soc., Vol. 71, 1292-1304
15. Shapley, H., 1951: Climate change. Evidence, causes and effect, Cambridge.
16. Sijerković, M. i K. Pandžić, 1991: Efekt staklenika i njegov utjecaj na klimatske promjene. Pomorski zbornik, 29, Rijeka, 523-547
17. Smith, D.K., 1989: Natural disaster reduction: How meteorological and hydrological services can help. WMO-No. 722, Geneva.
18. White, J.C., 1989: Global climate change linkages. Elsevier, New York
19. WMO, 1983: Guide to climatological practices. No. 100, Geneva.
20. WMO, 1990a: The global climate system in 1989. Bull. WMO,Vol. 39, Geneva, 173-177.
21. WMO, 1990b: Scientic assessment of climate change. Report prepared for IPCC, Geneva
22. WMO, 1997a: WMO statement on the status of the global climate in 1996. WMO-No. 858, Geneva
23. WMO, 1997b: World climate news. No. 10, Geneva.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

P. B. Stockwell[1], W. T. Corns[1], Z. Špirić[2], J. Vađunec[2] i L. Dugonjivec[2]

Atomski fluorescentni spektrofotometar za mjerenje žive u zraku

Sažetak: *Radi jedinstvenih i vrlo specifičnih svojstava, te mogućeg štetnog utjecaja žive na ekosustave (i u vrlo malim količinama), specifična analitička oprema i tehnika za uzorkovanje i precizno određivanje sadržaja žive u zraku, ali i u drugim plinskim strujama (pa i u prirodnom plinu), u posljednje se vrijeme intenzivno razvija i usavršava.[1] Suočen s mogućnošću onečišćenja okoliša živom tijekom složenog tehnološkog procesa i postupaka proizvodnje i oplemenjivanja prirodnog plina, ali i zbog istovremeno stalno povećavanog interesa i zabrinutosti stručne i svekolike javnosti za moguće posljedice uticaja žive na okoliš, INA-Naftaplin je osigurao i usvojio suvremenu "state of the art" tehniku i tehnologiju uzorkovanja i analitičkog određivanja žive u procesnim strujama i zraku okoliša.*
Nakon izgradnje suvremenog procesnog postrojenja za obradu prirodnog plina na postrojenju CPS Molve, sa zatvorenim tehnološkim sustavom za uklanjanje žive iz prirodnog plina u dva stupnja (aktivnim ugljenom impregniranim sumporom), INA-Naftaplin je definirao, i provodi, kontinuirani monitoring i određivanje sadržaja žive u zraku okoliša plinskog polja Molve.[2] U ovome radu je prikazan princip rada i način uporabe atomskog fluorescentnog spektrofotometra (AFS) PSA Sir Galahad, te dio rezultata ostvarenih tijekom višegodišnjeg istraživanja i mjerenja žive, tj. kontrole i utvrđivanja sadržaja žive u zraku okoliša plinskih polja Podravine.
Rezultati istraživanja zraka u okolišu proizvodnih postrojenja potvrduju opravdanost odabira mjerne tehnike i njenu visoku učinkovitost (osjetljivost, preciznost i pouzdanost), a dokazuju (i) prisutnost vrlo niskih koncentracija žive, koje nisu opasne za ljude i okoliš i znatno su niže od maksimalno dopuštenih.

Atomic Fluorescence Spectrometry - Ambient Air Mercury Detection

Summary: *INA-Naftaplin, confronted with always increasing need for accurate measurement of mercury in ambient air and/or environment, selected the proper,* state of the art, *analytical technique.*
For this purpose, as a consequence of constantly decreasing allowable levels of toxic ma-

[1] P. B. Stockwell, W. T. Corns, PS Analytical Ltd., Kent, BR 5 3 HP, UK
[2] Z. Špirić, J. Vađunec, L. Dugonjivec, INA-Naftaplin, Zagreb, HRVATSKA

terial (along with mercury) present in our surroundings, the sophisticated method of sampling has been adopted. It comprises sampling of process gas streams and ambient air on Amasil traps which are made from gold impregnated onto silica, followed by analysis of collected samples by atomic fluorescence spectrometry* (AFS), *using the PS Analytical's* Sir Galahad *instrument.*
Sensitivity and precision of this instrument enable not only the reliable control of mercury removal from natural gas in process units, but also determination of levels of mercury present in ambient air surrounding the production plant(s).
This paper deals with data obtained by research and by application of the AFS while measuring low concentrations of mercury in ambient air during production and enhancement of natural gas at the Gas Treatment Plant Molve.

* Amasil is the trade name for PSAnalytical adsorbent traps which are made from gold impregnated onto silica.

Atomski fluorescentni spektrofotometar

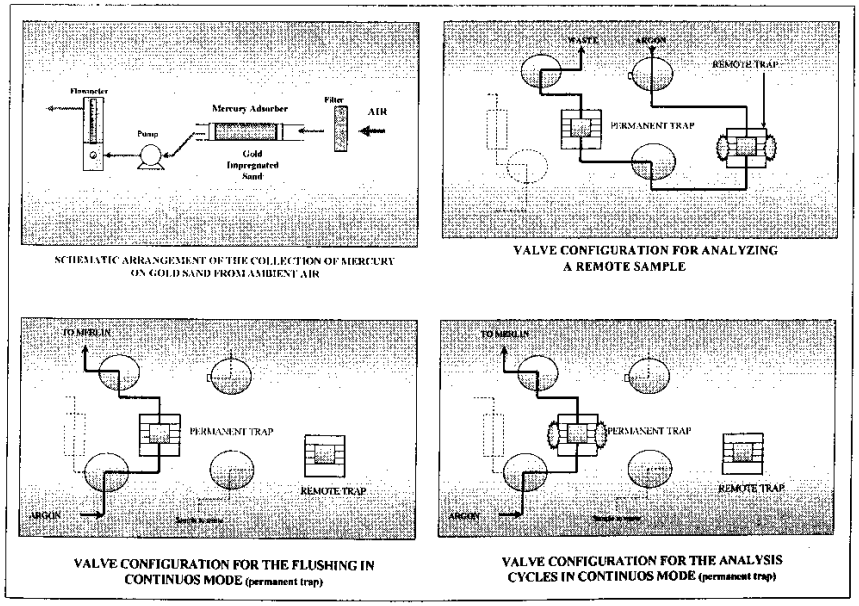
Stockwell je sa suradnicima[3] među prvima na svjetskom tržištu predstavio i učinio dostupnim instrument koji se temelji na, ne kao dotad uobičajenom pristupu i načelu atomarne apsorpcije, već na principima atomarne fluorescencije. Fluorescenciji je svojstveno davanje znatno osjetljivijeg signala, a značajne su prednosti analitičkog sustava brzina i automatiziran rad. Sustav je našao široku primjenu, naročito kod mjerenja niskih razina žive, ne samo u zraku urbanih sredina, nego i u drugim plinskim strujama onečišćenim živom, pa tako i u vodiku i u prirodnom plinu.[4]
PS Analytical uspio je kombinirati dvojne tehnologije razrađene u vlastitoj tvrtki i na Sveučilištu u Gentu, Belgija, tj. detektorski sustav fluorescencije, MERLIN (koji radi po načelu fluorescencije), te adsorpcijski sustav sa zlatnim pijeskom, kako bi se selektivno skupljala atomarna živa i podvrgla kvantifikaciji ponovnim isparivanjem - desorpcijom.[5] Kombinacijom takvog detektora sa specifičnim adsorpcijskim mehanizmom sa zlatnim pijeskom, kako su opisali Temmerman i dr.[6] dobiva se ključ za realizaciju kompletnog i pouzdanog sustava monitoringa žive u mikrotragovima. Nastala fluorescencija mjeri se pomoću konvencionalne Photo Multiplier Tube (PMT). Živa se apsorbira i fluorescira na istoj valnoj dužini, što omogućuje maksimalnu osjetljivost. Kao plin nositelj, argon (iako znatno skuplji) ima prednost pred dušikom i zrakom, budući da oni prigušuju signal fluorescencije.
Dumarey sa suradnicima[7] razradio je sustav koji radi na bazi zlatom impregniranog pijeska za skupljanje žive iz zraka (plina). Iz svjetske prakse, a to i naše iskustvo potvrđuje, evidentno je da su glavni problemi precizne detekcije niske razine žive povezani s uzorkovanjem.[8] Intenzivna istraživanja i suvremena praktična iskustva u tom području dovela su do usavršavanja i razvoja pogodnog adsorbensa, te kao rezultat toga i primjene zlatom impregniranog kvarcnog pijeska, tzv. Amasil traps. Prednosti su ovog adsorbensa, osim komercijalnih efekata, znatno veća pouzdanost, posebice u određivanju niskih i vrlo niskih

koncentracija žive. Osim toga, a to je i najznačajnije, istraživanja su pokazala da specifični Amasil traps skupljaju ne samo živu u parnoj fazi, elementarnu, već i njene organometalne spojeve.

Sam proces uzorkovanja plina moguće je, u načelu, provesti na dva načina:

- skupljanjem u teflonizirani plinsku bocu
- direktno pomoću trapa (zamke) za uzorkovanje

Višegodišnje iskustvo stručnjaka INA-Naftaplina sa skupljanjem uzoraka u teflonizirani bocu vrlo je negativno, posebice pri uzorkovanju ("mokrog") prirodnog plina, te je radi brojnih poteškoća i nekonzistentnosti rezultata mjerenja odbačeno.
Postupak analiziranja AFS - tehnikom odvija se u četiri faze. Slika 1. Prvo se plin (zrak) "opterećen" živom propušta preko trapa sa zlatnom impregniranim kvarcnim pijeskom (adsorbenta) utvrđenim protokom i trajanjem, i gdje zlatom impregnirani pijesak "skuplja" - adsorbira (niske) razine žive prisutne u plinu (zraku). Nakon uzorkovanja, adsorbent se "ispire" inertnim plinom (druga faza) da bi se uklonila nečistoća koje ometa ispravan i pouzdan rad detektora. Treća je faza zagrijavanje trapa na 500 °C, da bi se živa desorbirala sa zlatnog pijeska i nošena strujom plina nosioca transportirala prema sustavu detektora. Četvrta je faza hlađenje.



Slika 1. princip rada instrumenta PSA
***Figure 1.** principle of PSA operation*

Da bi sustav idealno djelovao, potrebna je metoda baždarenja, regulacije i proračuna. PSA je razradio specifičan softver- program, a postupak baždarenja temelji se na aktivnostima i radu koji su osigurali Dumarey i dr.[7], a koji pretpostavlja injektiranje živine pare na određenoj temperaturi na adsorbent sa zlatnim pijeskom. Ovim jednostavnim, ali učinkovitim načinom, dobiva se primarni standard, pouzdaniji i učinkovitiji od alternativnih pristupa (sa "diffusion tube"), a koji je i znatno jeftiniji. Baždarenje uređaja temelji se na činjenici da je na određenoj temperaturi tlak zasićenih para konstantan, tj. određeni volumen živinih para sadrži poznatu - konstantnu i jednoznačno definiranu količinu žive.

Poznati volumen živine pare na danoj temperaturi (primarni standard - elementarna živa), unosi se u struju argona pomoću septuma izrađenog od teflona (Omnifit Ltd., Cambridge, UK). Tako unesena živa se adsorbira na zlatnom pijesku, zagrijavanjem desorbira te na detektoru izmjeri fluorescencija. Koncentracija zasićenja izračunava se formulom:

$$C = \frac{3216522{,}61}{T} \times 10^{-(A+(B/T))}$$

gdje C označava koncentraciju žive u zraku u ng/ml,
A je konstanta -8,134459741,
B je konstanta jednaka 3240,871534;
T je apsolutna temperatura u stupnjevima Kelvina.

Specifikacija instrumenta navodi granicu detekcije od 0.5 pikograma (apsolutna vrijednost) za bilo koji volumen istraživanog uzorka.

Zahvaljujući velikoj osjetljivosti, sustav nudi korisniku niz prednosti, prvenstveno redukciju volumena plina potrebnog da se ostvare točna i pouzdana mjerenja. U kombinaciji sa softver-sustavom TouchStone, omogućena je apsolutna kalibracija i proračunavanje koncentracije žive na temelju kalibracijske krivulje. Rezultate je moguće softverski vrlo pouzdano i precizno izračunati, te preračunati i prikazati unutar područja jedinica kakvo želi korisnik. Osim toga, postupak ne predvida nikakav kemijski (pred)tretman uzorka, što je velika prednost u odnosu na druge komercijalno dostupne tehnike. Prednosti su AFS metode očite, što je razlogom da i drugi proizvođači nude nove verzije analitičkih instrumenata (npr. Tekran Instruments iz SAD i neke tvrtke iz Rusije).

Višegodišnja primjena opisane AFS-tehnike uzorkovanja i detektiranja žive osigurala je stručnjacima INA-Naftaplina pouzdane rezultate i kontrolu žive u procesnim strujama i zraku okoliša i omogućila siguran rad tijekom proizvodnje prirodnog plina. Rezultati istraživanja zraka u okolišu proizvodnih postrojenja potvrđuju opravdanost odabira mjerne tehnike i njenu veliku učinkovitost (osjetljivost, preciznost i pouzdanost), a dokazuju (i) prisutnost vrlo niskih koncentracija žive, Tablica 1.[9], koje nisu opasne za ljude i okoliš i znatno su niže od maksimalno dopuštenih.

Tablica 1. Rezultati mjerenje sadržaja žive u zraku okoliša na Molvama, u razdoblju XII '95 do VI '97 godine Atomskim fluorescentnim spektrofotometrom PSA Sir Galahad [9]

	CPS	Mol-9	Mol-10	Mol-11	Mol-12	Mol-14
Broj uzoraka	171	32	79	25	23	20
Min. vrijednost (ng/m^3)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Max. vrijednost (ng/m^3)	56,2	14,7	26,9	36,1	18	6,6
Srednja vrijednost (ng/m^3)	**10,6**	**5,7**	**5,0**	**5,4**	**3,7**	**2,3**

Literatura

1. Špirić Z.: Osiguranje i kontrola kvalitete pri analitičkom određivanju žive, Okoliš, god.VII, broj 71., (26-27), Zagreb, 1997.
2. Špirić Z.: Mercury removal from natural gas with sulfur impregnated activated carbon - our experience, 4th International Conf. on Mercury as a Global Pollutant, Hamburg, 1996.
3. Stockwell P.B., Henson A., Thompson K.C., Temmerman E. and Vandecasteele C.: Int. Labmate, 14, 45. 1989.
4. Stockwell P.B. and Corns W.T.: Atomic fluorescence technique to analyse mercury in natural gas and petrochemicals, Hydrocarbons Asia, 36-41, October 1993.
5. Stockwell P.B., Rabal P. and Paffrath M.: Monitoring Elemental Mercury in an Urban Environment, Process control and quality, 1 (293-298) 1991.
6. Temmerman E, Vandecasteele C., Venmeir G., Leyman R. and Dams R., Anal. Chim. Acta., 236, 1990.
7. Dumarey R., Temmerman E., Dams R.and Hoste J., Anal. Chim. Acta., 170 (337) 1985.
8. Bloom, N.S. Sampling and Analysis for Mercury in Environmental Media of Importance to the Natural Gas Industry. Gas Research Institute, GRI-94/ 0033, 67 p, 1994.
9. Špirić Z. and Stockwell P.B.: Ambient Air Mercury measurements during Natural Gas Processing, The Analyst, 1997. (u pripremi)

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Šišović A.[1]

Omjeri policikličkih aromatskih ugljikovodika kao pokazatelji izvora emisija

Sažetak: *Analizirane su razine i omjeri policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) u uzorcima lebdećih čestica, sakupljenim iz malih volumena zraka (uzorci dima) na četiri mjesta u Zagrebu: dva uz prometnice i dva pod pretežitim utjecajem kućnih ložišta. Razine PAU su bile više uz prometnice, posebno benzo-ghi-perilena, kojeg je i omjer prema benzo-a-pirenu bio statistički značajno viši uz prometnicu, što potvrđuje da ovaj omjer može poslužiti kao pokazatelj porijekla PAU od prometa.*

Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Indicators of Emission Source

Summary: *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are products of thermal degradation of organic matter. Usually, they result from incomplete combustion of fossil fuels. Some of them have been proven as carcinogens and mutagens. The PAH concentration levels in the air depended on the heating practice, traffic density and the type of industrial emissions. They tend to vary with season and meteorological conditions. The main sources of PAH in Zagreb are household heating and traffic.*
This paper studies the levels and profiles of (PAH) in samples of suspended particulate matter collected from low volumes of air (smoke samples) at four locations in Zagreb. Two sampling sites were close to traffic lanes and two were under dominant influence of domestic heating. The BghiP and BaP ratio was statistically higher at traffic sites confirming that this profile may serve as an indicator of PAH provenience from traffic.

Uvod

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) nastaju pri nepotpunom sagorijevanju fosilnih goriva i drugih organskih materijala. Prirodni izvori PAU su vulkanske erupcije i šumski požari, dok su glavni izvori PAU ljudske aktivnosti. U gradovima su glavni izvori PAU kućna ložišta i ispušni plinovi automobilskih motora. Koncentracije PAU su višestruko niže ljeti nego zimi (1,2), ne samo zbog prestanka loženja, već i zbog nestabilnosti nekih PAU pri višim temperaturama. PAU s manjim brojem prstenova (dva do tri) nalaze se obično u plinovitoj fazi, dok su oni sa većim brojem prstenova vezani na lebdeće čestice (3,4). PAU koji su

1 Anica Šišović, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

vezani na čestice imaju češće izraženo kancerogeno djelovanje, njihovo je uzorkovanje jednostavnije, pa se stoga ovi PAU češće određuju. Najčešće mjereni PAU je benzo(a)piren (BaP), a njegove se koncentracije kreću od 0,01-0,5 ng/m^3 u čistom seoskom području, oko 10 ng/m^3 u gradskom području, dok u jako zagađenom industrijskom području dosežu i do 40 ng/m^3 (5). Omjeri drugih PAU i BaP (profili PAU) mogu ukazivati na porijeklo PAU.

Koncentracije PAU u zraku relativno su niske, pa je za njihovo određivanje potreban veliki uzorak ili osjetljiva metoda određivanja. Zato su se u početku koncentracije PAU mogle određivati samo u uzorcima lebdećih čestica velikih volumena zraka. Pronalazak osjetljivih metoda za analizu PAU omogućio je njihovo određivanje i u uzorcima sakupljenim iz malih volumena zraka.

U ovom su radu PAU određivani u uzorcima iz malih volumena zraka (uzorci dima) sakupljenim na četiri lokacije u gradu: dvije iz prometnice, a dvije podalje od prometa, pa su analizirane razine PAU i omjeri PAU/BaP.

Eksperimentalni dio

Sakupljanje uzoraka

Sakupljanje uzoraka provedeno je pomoću standardnog britanskog uređaja za sakupljanje uzoraka dima. Uzorci su sakupljani tijekom 24h ili 48h na filtar papir Whatman No.1, a protok zraka bio je oko 2 L/min.

Položaj mjernih postaja

Uzorci su sakupljani tijekom zimskog razdoblja, istovremeno na četiri lokacije u gradu:

Mjerno mjesto A - rijeđe naseljeni dio grada uz prometnicu srednjeg intenziteta, prevladavaju obiteljske kuće s individualnim grijanjem na fosilna goriva.

Mjerno mjesto B - isti dio grada, ali pedesetak metara udaljeno od prometnice.

Mjerno mjesto C - gusto naseljeni stambeno-poslovni centar grada, uz benzinsku postaju.

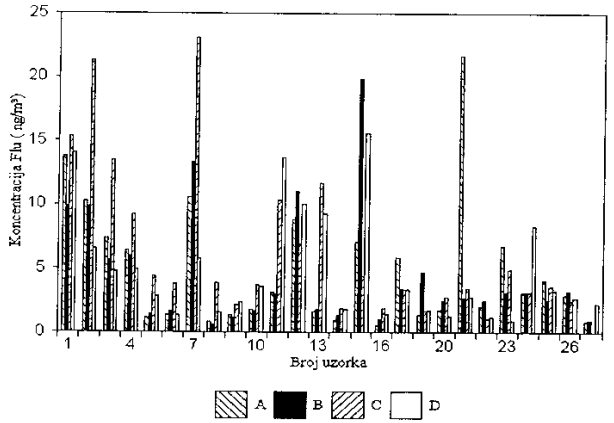
Mjerno mjesto D - isti dio grada, tridesetak metara od prometnice, pod pretežitim utjecajem dimnjaka centralnih i etažnih grijanja.

Analiza uzoraka

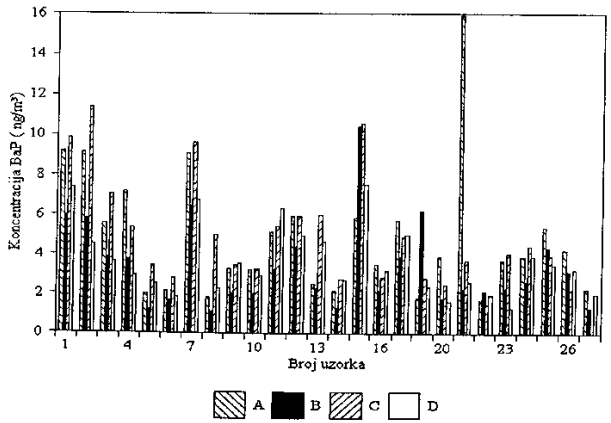
Uzorci malih volumena zraka ekstrahirani su sa cikloheksanom u ultrazvučnoj kupelji. Analiza je rađena na visokoučinskom tekućinskom kromatografu s fluorescentnim detektorom, kod valnih dužina pobuđivanja λ_{ex} = 300 nm i emisije λ_{em} = 434 nm fluorescencije. Detaljan opis analize objavljen je ranije (6). Određivani su ovi PAU: fluoranten (Flu), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), benzo(b)krizen (BbKr), benzo(ghi)perilen (BghiP) i antantren (Ant).

Rezultati i diskusija

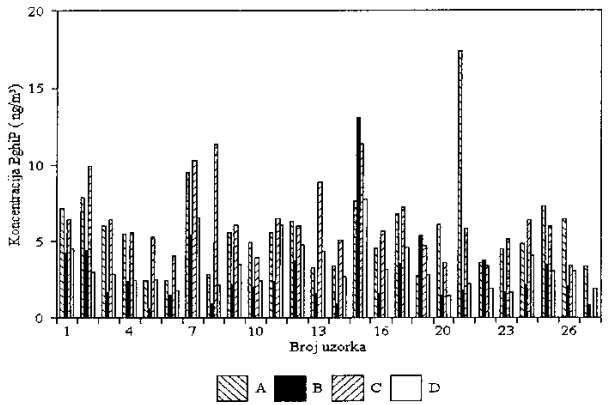
Na slikama 1, 2 i 3 prikazane su dnevne varijacije koncentracija tri tipična predstavnika PAU: Flu, BaP i BghiP. Iz slika 1 i 2 vidi se da koncentracije Flu i BaP pokazuju vrlo slične dnevne varijacije koncentracija na sva četiri mjerna mjesta. Međutim, koncentracija BghiP je na mjestima A i C gotovo u svim uzorcima veća od one na mjernim mjestima B i D (slika 3). Osim toga, na slikama su uočljivi dani kada su koncentracije svih PAU bile značajno veće na svim mjernim mjestima, što je vjerojatno posljedica nepovoljnih vremenskih prilika.



Slika 1. Dnevne varijacije koncentracije fluorantena na 4 mjerna mjesta



Slika 2. Dnevne varijacije koncentracija benzo(a) na 4 mjerna mjesta



Slika 3. Dnevne varijacije koncentracija benzo(ghi)perilena na 4 mjerna mjesta

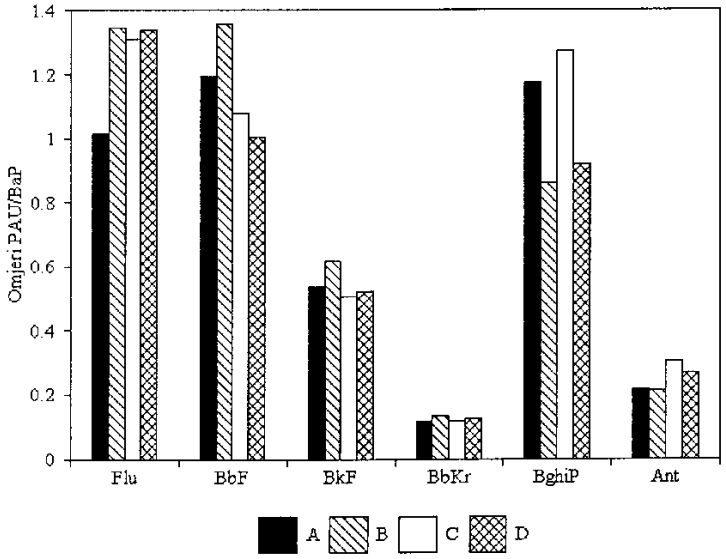
Tablica 1. Sumarni rezultati koncentracija PAU (ng/m³) na četiri mjerna mjesta u Zagrebu

Mjerno mjesto		Flu	BbF	BkF	BaP	BbKr	BghiP	Ant
A	N	26	26	26	26	26	26	26
	X	4.92	5.79	2.61	4.86	0.56	5.70	1.04
	STD	4.89	4.79	1.64	3.16	0.51	2.97	0.55
	SE	0.959	0.940	0.322	0.620	0.099	0.582	0.108
	X_{min}	0.55	1.80	1.00	1.69	0.19	2.43	0.36
	X_{max}	21.70	27.16	9.34	15.91	2.83	17.38	2.57
	V%	99.4	82.7	63.0	65.1	90.6	52.1	52.8
B	N	26	26	26	26	26	26	26
	X	4.55	4.59	2.08	3.38	0.45	2.89	0.72
	STD	4.53	3.48	1.23	2.11	0.36	2.43	0.41
	SE	0.889	0.683	0.241	0.414	0.070	0.477	0.080
	X_{min}	0.66	1.43	0.77	1.12	0.12	0.60	0.24
	X_{max}	19.92	18.02	6.69	10.40	1.84	13.08	1.87
	V%	99.6	75.8	59.1	62.5	79.5	84.2	56.9
C	N	25	25	25	25	25	25	25
	X	6.56	5.38	2.53	5.00	0.58	6.35	1.52
	STD	5.96	2.56	1.12	2.67	0.28	2.28	0.75
	SE	1.192	0.511	0.224	0.535	0.056	0.457	0.151
	X_{min}	1.07	1.94	1.02	1.49	0.20	3.40	0.46
	X_{max}	23.12	10.81	5.40	11.34	1.21	11.38	3.45
	V%	90.9	47.6	44.4	53.5	47.6	36.0	49.6
	N	26	26	26	26	26	26	26
D	X	4.91	3.68	1.90	3.68	0.46	3.37	0.99
	STD	4.24	1.85	0.79	1.72	0.23	1.55	0.51
	SE	0.831	0.363	0.155	0.338	0.045	0.305	0.100
	X_{min}	0.92	1.33	0.81	1.29	0.15	1.47	0.36
	X_{max}	15.64	8.58	3.82	7.50	0.95	7.75	2.13
	V%	86.3	50.3	41.4	46.9	49.9	46.1	51.9

N - broj uzoraka
X - srednja vrijednost
STD - standardna devijacija
SE - standardna pogreška
X_{min} - najniža izmjerena vrijednost
X_{max} - najviša izmjerena vrijednost
V% - k oeficijent varijabilnosti

U tablici 1 prikazani su sumarni rezultati mjerenja koncentracija svih PAU na 4 mjerna mjesta u gradu. Iz tablice se vidi da su koncentracije svih mjerenih PAU na lokacijama uz promet (A i C) bile više od onih na ostale dvije lokacije. Međutim, statistički značajna razlika dobivena je samo za BghiP ($P<0,01$) , za kojeg se smatra da može poslužiti kao pokazatelj porijekla PAU od prometa (7,8).

Na slici 4 prikazani su omjeri PAU/BaP. Omjer Flu /BaP je na tri mjerna mjesta (B, C, D) gotovo identičan. Ovo se slaže sa zaključcima Mascleta i sur. (8,9) da Flu nastaje kao posljedica izgaranja drva i ugljena. Nešto niži omjer Flu/BaP na mjernom mjestu A mogao bi se pripisati većoj udaljenosti mjernog mjesta od dimnjaka okolnih kuća. Iz slike se vidi da su omjeri BghiP/BaP na mjestima A i C, dakle onima uz prometnicu, veći od onih na mjestima udaljenim od prometnice, što je u skladu s pretpostavkom da BghiP potječe pretežito od prometa.



Slika 4. Omjeri PAU/BaP

Zaključci

Koncentracije svih mjerenih PAU nešto su veće na mjernim mjestima uz prometnicu (A i C). Statistički značajna razlika u koncentraciji dobivena je za BghiP, a i profili BghiP/BaP ukazuju na povećan omjer BghiP prema BaP na ovim mjernim mjestima. Profili Flu/BaP nisu se bitno razlikovali. To potvrđuje pretpostavku da BghiP može poslužiti kao pokazatelj porijekla PAU od prometa, a Flu od kućnih ložišta.

Literatura

1. Lahman VE, Seifert B, Zhao L, Bake D. Immissionen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Berlin (West). Staub-Reinhalt. Luft 1984;44:149-157.
2. Funcke W, König I, Balfanz E, Romanowski T, Grossmann I. Analyse von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Immissionsstäuben aus dem Ruhrgebiet und einer ländlishen Kleinstadt. Staub Reinhalt Luft 1982;42:192-197
3. Baek SO, Goldstone ME, Kirk PWW, Lester IN, Perry R. Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom. Sci. Total Environ. 1992;111:169-199.
4. Thrane KE, Mikalsen A. High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using glass fibre filters and polyurethane foam. Atmos. Environ. 1981;15:909-919.
5. Air Quality Guidelines for Europe, Copenhagen WHO No. 23, 1987.
6. Šišović A, Fugaš M. Comparative Evaluation of Procedures for the Determination of PAH in Low Volume Samples. Environ Monitoring and Assessment. 1991;18:235-241
7. Kebbekus B, Greenberg A, Horgan L, Bozzelli J, Darack F, Eveleens C, Stangeland L. Concentration of selected vapor and particulate-phase substances in the Lincoln and Holland tunnels. JAPCA 1983;33:328-330.
8. Masclet P, Mouvier G, Nikolau K. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. Atmos. Environ. 1986;20:439-446.
9. Masclet P, Pistikopoulos P, Beyne S, Mouvier G. Long range transport and gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at a remote site in the Mediterranean Sea. Atmos. Environ. 1988;22:639-650.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Špirić Z.[1]

Istraživanje žive u ekološkim, tehnološkim i geološkim sustavima Republike Hrvatske

Sažetak: *S odobrenjem Državne uprave za zaštitu okoliša i drugih nadležnih državnih tijela Republike Hrvatske, INA-Naftaplin je tijekom listopada 1996. proveo kompleksno istraživanje žive u ekološkim, tehnološkim i geološkim sustavima na gotovo cjelokupnom prostoru Republike Hrvatske.*

U ekološkom dijelu Projekta, istraživanje je prvenstveno imalo cilj utvrditi stvarnu razinu žive u okolišu (background ambient air concentration), te locirati i definirati područja s povišenim koncentracijama žive, neovisno o njenom porijeklu (prirodno i/ili antropogeno).

U ovome radu iznose se preliminarni razultati istraživanja, koje, u očekivanju nastavka daljnjih preciznih i sustavnih mjerenja i istraživanja, možemo nazvati i smatrati snimkom "nultog stanja".

Exploration of Mercury in Ecological, Technological and Geological Systems in Republic of Croatia

Summary: *With permission of State Administration on Environmental Protection and other authorized governmental bodies of Republic of Croatia, INA-Naftaplin carried out, in course of October 1996, a complex research on status of mercury in ecological, technological and geological systems, covering almost the total area of Croatian Republic.*

In its ecological part, the Project was primarily intended to determine the actual background ambient air mercury concentration, to locate and define the area with increased levels of mercury of both origins, natural and/or human induced.

The level of mercury content during the exploration in scope of this Project ranged in largest part of Croatian territory between 1 to 4 nanogram/m^3. As to the whole nonurbanized area of Croatia, the average value (background pollution) for mercury amounted to 1 to 2 nanogram/m^3.

Apart from several gas or oil treatment plants pertaining to INA (in Zagreb, Ivanić Grad, Sisak, Kutina, Molve and Đeletovci), where elevated (not significantly harmful to environmental system) instantaneous mercury concentrations (120 nanogram/m^3, the maximal content in air for open working area surrounding the plant, and up to > 1 microgram/m^3 for the closed space of a chemicals storage) were found, the increased concentrations

1 Zdravko Špirić, INA-Naftaplin, Zagreb

of mercury in ambient air (above 5 nanogram/m³, with the highest reaching 95 nanogram/m³ in Zagreb) had been established also on certain locations with developed urbane and industrial surroundings (Zagreb, Karlovac, Kaštela, Šibenik, Zadar, Đakovo).
The results produced during realization of this Project are of a preliminary and informative character and they shall be used in the first place as the firm starting point and guideline in process of future exploration planning.
However, this research succeeded to definitely confirm the statement that the environmental system of Croatia is not actually confronted with a significant danger. There are no serious risks of mercury pollution (apart from particular anticipated and already familiar sites). And yet, the potential danger of mercury pollution from across the borders and from distant area and sources beyond Croatian territory, but also the necessity of utterly reliable and accurate data involving the tendencies, levels and intensity of pollution from the proper sources have to be considered. Results of these explorations are unequivocally indicating that the elaborate, systematic and organized research of mercury present in our environment represents an imperative. The multi-scientific approach, along with an integrated and continuous measurement and monitoring, is the appropriate device to determine the actual levels, i.e. concentration of mercury in ambient air. Moreover, it would help locate the origins of emission and the serious pollutant sources, as well as establish and evaluate the extent of its harmful and other effect in our region. Only such an approach would enable the real and impartial appreciation (avoiding to overrate, or even to underrate) of this significant and complex ecological situation. It would allow us to control and timely undertake the measures and activities required to protect the human health, preserve and improve the working and living environment. Accomplishment of this task is done by full consideration of superior global practice and of the most elaborate expert, scientific and technological achievement, but also requires recognition of existing needs and possibilities of the society.

Živa u zraku okoliša Hrvatske

Poznato je da je koncentracija žive u zraku nezagađenih prostora - područja izuzetno niska, što je velik problem i često nezaobilazna prepreka kod preciznog mjerenja (čak i za vrlo sofisticirane instrumente i opremu) posvuda u svijetu. [1,2] To je sigurno i razlogom što do sada nije bilo sustavnijeg istraživanja ovakve vrste na našim prostorima.[3] No također, poznato je da je živa, zbog svojih specifičnih svojstava i izuzetne toksičnosti, vrlo opasna za ljude i okoliš, čak i u vrlo malim količinama. Razvitak vrlo preciznih i učinkovitih metoda i tehnika[4], koje su u posljednje vrijeme razvijene i usavršavane radi detekcije, te preciznog (kvalitativnog i kvantitativnog) identificiranja i određivanja žive i njenih spojeva, znatno pridonosi osiguravanju realnih, vrlo kvalitetnih informacija o zagađenju živom i opasnostima koje od nje prijete ljudima i okolišu.[5,6] Problem žive i onečišćenja okoliša živom na taj je način prepoznat i definiran je kao globalni svjetski problem. Upravo zbog toga problem prisutnosti žive u ekosustavu zaslužuje posebnu pozornost i ozbiljnost, a zahtijeva i pronalaženje optimalnih rješenja radi osiguranja kvalitetnog monitoringa, ali i sprječavanja i/ili smanjenja unošenja žive u ekosustav, odnosno njezina kompletnog, sigurnog i učinkovitog uklanjanja, te trajnog i bezopasnog odlaganja. To je razlogom

da znanstvenici posvuda u svijetu pokušavaju svojim istraživanjima pridonijeti rješavanju ili barem smanjenju još uvijek brojnih nepoznanica, problema i posljedica kojima je uzrok živa.

Za potrebe ovoga Projekta i provedbu planiranih istraživanja, osigurana je uporaba višenamjenskog prijenosnog instrumenta, živina analizatora PA-915, spektrofotometra koji se temelji na principu atomske apsorpcije i Zeemanovog efekta sa "background" i temperaturnim korekcijskim faktorom. Živa se u atmosferi okoliša određuje direktnim mjerenjem koncentracije žive u struji ispitivanog zraka, dobavom zraka izravno u radnu ćeliju detektora pomoću (u instrument ugrađene) pumpe, odabranim optimalnim protokom, bez posebne i dodatne procedure uzorkovanja i obrade reprezentativnog uzorka. Instrumentom se može vrlo precizno i pouzdano (granica detekcije 1.5 ng/m³) kontinuirano mjeriti sadržaj žive u zraku okoliša,[7,8] Tablica 1. Za unos, obradu, analizu i prikaz te prijenos podataka i rezultata mjerenja, podržavan je IBM kompatibilnim računalom, integratorom, te RS-223 interfaceom. Vrlo je primjenjiv u svim uvjetima terenskih ispitivanja, a učinkovito je uporabljiv čak i za mjerenja u dinamičkim uvjetima, tijekom vožnje u pogodnom prijevoznom sredstvu (automobilu, brodu, avionu, helikopteru, vlaku). Instrument je dizajniran i proizveden u Institutu ORIMI - Chim, St. Petersburg, Rusija, a od 31. listopada 1994. ima certifikat N 1201 i uvršten je u ruski državni registar certificiranih mjernih instrumenata.

Tablica 1. Tehničke karakteristike analizatora žive PA-915

Raspon mjerenih koncentracija	0- 200000 nanograma/m³
Granica detekcije	1.5 ng/m³ uz vrijeme odziva od 5 sec
Vrijeme odziva	Od 1-255 sec
Pouzdanost mjerenja	20%
Vrijeme zagrijavanja instrumenta	20 minuta
Kontinuirano mjerenje	Više od 24 sata
Protok zraka (uzorkovanje)	0.3 - 30 l/min
Glavni izvor napajanja	a.c. 220 V, 50 Hz
Ugrađeni izvor – el. baterija	d.c. 12 V
Potrošnja	10 W
Dimenzije	625x114x218 cm
Težina	10 kg
Vrijeme rada prije očekivane greške	2000 sati

Kako je koncentracija žive u zraku okoliša mjerodavno definirana i meteorološkim pokazateljima, tijekom realizacije ovih istraživanja osigurano je i meteorološko motrenje i višekratno svakodnevno mjerenje najznačajnijih mikrolokacijskih parametara (smjer i brzina vjetra, temperatura suhim i vlažnim termometrom, tlak i vlaga zraka). Za tu je svrhu od Državnog hidrometeorološkog zavoda Republike Hrvatske osigurana potrebna oprema i mjerni instrumenti

(psihometar, aneroid i ručni anemometar). Meteorološki su uvjeti tijekom istraživanja bili povoljni za mjerenja.
Projekt je trebalo ostvariti istovremenim uvažavanjem i istraživanjem triju međusobno kompatibilnih segmenta: ekološkog, tehnološkog i geološkog. Radi potrebe jedinstvenog, ali i selektivnog i neovisnog pristupa, definirano je i sedam potprojekata, predviđenih realizirati u 10 etapa, Slika 1. Zbog tehničkih razloga samo posljednja, deseta etapa, nije uspješno okončana.
Ciljeve ekoloških istraživanja, kojima se željelo u relativno kratkom vremenu ostvariti što je moguće više korisnih informacija o sadržaju žive u istraživanim sustavima, ograničavalo je kratko vremensko razdoblje za koje je oprema osigurana i u kojemu je bila na raspolaganju. Tako je, primjerice, tijekom izvedbe Projekta, a radi želje za potpunim ispunjenjem plana od 1. do 15. listopada pređeno 4026 km, tj. ostvareno u prosjeku od 10 do 12 sati svakodnevnog kontinuiranog mjerenja, ili oko 300 - a često i dvostruko više - kilometara snimljenog profila po danu. To je onemogućilo dugotrajnije zadržavanje na pojedinim interesantnim i značajnim lokacijama, pravovremeno otklanjanje nedoumica, te krajnje precizno definiranje izvora, stanja, rizika i mogućih posljedica utvrđenih povećanih koncentracija.

Rezultati istraživanja

Razina koncentracije žive u zraku na najvećem prostoru Hrvatske bila je tijekom istraživanja u ovome Projektu od 1 do 4 nanograma/m^3. Prosječna vrijednost (background pollution) za cjelokupno područje Hrvatske je koncentracija žive od 1 do 2 nanograma/m^3.
Neka industrijska i energetska postrojenja, u kojima se mogu pretpostaviti i očekivati povećane koncentracije žive u zraku, kao posljedica procesa i aktivnosti koji se u njima obavljaju, nisu bila obuhvaćena ovim istraživanjima. To je jedan od većih propusta i nedostataka ovih istraživanja i potrebno ga je što prije ispraviti.
Uz nekoliko Ininih procesnih tehnoloških postrojenja (u Zagrebu, Ivanić Gradu, Sisku, Kutini, Molvama, Đeletovcima), na kojima je utvrđena (za ekološke sustave ne jako opasna) povećana trenutačna koncentracija žive (maksimalno u zraku otvorenog prostora radilišta od 120 nanograma/m^3, do čak >1 mikrograma/m^3 u zatvorenom prostoru skladišta kemikalija), povećana je koncentracija žive u zraku okoliša (iznad 5 nanograma/m^3) utvrđena i u pojedinim urbanim i industrijski razvijenim središtima: Zagreb, Karlovac, Kaštela, Šibenik, Zadar, Đakovo (najviše 95 nanograma/m^3 u Zagrebu).
Geološkom porijeklu pripisujemo (neznatno) povećanje koncentracije žive u zraku utvrđeno na pojedinim dionicama u Istri (Motovun - Pazin) i Gorskom kotaru (Delnice – Skrad – Vrbovsko : rudokop kraj Tršća iz kojega se svojedobno rudarila živina ruda ?!), koje, međutim, s ekološkog stajališta nije signifikantno i zabrinjavajuće, jer je znatno ispod maksimalno dozvoljene razine.
Posebice su interesantna povećanja i oscilacije u koncentracijama žive u zraku utvrđene na trusnim, u posljednje vrijeme seizmički vrlo aktivnim područjima



Slika 1

Dinarida. To je naročito bilo izraženo na području Stona (sjeverozapadno od Dubrovnika), gdje se tijekom 1996. dogodila serija potresa, i razornog intenziteta (najjači oko 6,5° Richterove ljestvice, samo nekoliko mjeseci prije ovih istraživanja). Utvrđeno i locirano je povećanje koncentracije žive, a određeni su i rasjedni sistemi koji propuštaju živu, odnosno koji su najaktivniji za vrijeme potresa. Takve zone locirali smo na nekoliko mjesta uzduž jadranske obale, a pored Stona, naročito na središnjem dijelu (Vodice,Vransko jezero). Mjerenja smo provodili i 9. listopada, samo nekoliko sati prije nove serije slabijih potresa (do 3,7° Richterove ljestvice), koji su se dogodili upravo na istraživanim područjima. Na temelju opažanja i mjerenja, izrađen je model mobilnih i relativano stabilnih tektonskih sklopova Dinarida, te upozoreno na mogućnost postojanja korelacije između povišenih koncentracija žive u zraku i potresa. [9]
Svi rezultati tijekom realizacije ovoga Projekta samo su preliminarni i informativni i poslužiti će samo kao temelj i smjerokaz u planiranju budućih istraživanja.

Iako je tijekom Projekta ostvareno preko 400000 pojedinačnih rezultata određivanja žive u zraku, uzorkovano i analizirano stotinjak uzoraka vode (riječne, morske, procesne, tehnološke, otpadne), nafte, plina, tla, urina, i drugih ekoloških uzoraka, skupljeni i obrađeni podaci i rezultati nedostatni su za temeljitu i nepogrešivu interpretaciju i konačne zaključke. No, istraživanje je potvrdilo da u ovome trenutku ekološkim sustavima Hrvatske ne prijeti značajnija opasnost, te da ne postoje ozbiljniji rizici od onečišćenja živom (osim na pojedinim očekivanim i od prije poznatim lokalitetima). Ali, zbog mogućnosti prekograničnog onečišćenja živom i iz udaljenijih područja i izvora izvan Hrvatske, te i potrebe za krajnje pouzdanim i preciznim podacima o trendu, razini i intenzitetu onečišćenja iz vlastitih izvora, rezultati ovih istraživanja nedvosmisleno upućuju na potrebu nastavka kompleksnog, sustavnog i organiziranog istraživanja žive u ekološkim sustavima. Jedino multidisciplinarnim istraživanjima, cjelovitim i kontinuiranim mjerenjem i monitoringom, mogu se utvrditi stvarne razine, tj. koncentracija žive u zraku, zatim izvori emisija i značajnijih onečišćivača, te utvrditi i procijeniti njezin utjecaj i rizike po okoliš u našim prostorima. Samo tako se ova značajna i vrlo složena ekološka problematika može realno i objektivno prosuditi (ne precijeniti, ali niti ne podcijeniti) te kontrolitati i pravodobno poduzimati sve što je potrebno i radi zaštite ljudskog zdravlja i radi zaštite i unapređivanja radnog i životnog prostora, uz uvažavanje najbolje svjetske prakse, najkvalitetnijih stručnih, znanstvenih i tehnoloških dostignuća, ali i realnih potreba i mogućnosti okruženja.

Literatura

1. Horvat M.: Mercury analysis and speciation in environmental samples, in Baeyens W. et al (eds), Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances, 1-31, Kluwer Academic Publishers 1996.
2. Bloom N.S.: Sampling and Analysis for Mercury in Environmental Media of Importance to the Natural Gas Industry. Gas Research Institute, GRI-94/0033, 67 p., 1994.
3. Špirić Z.: Živa u eko-sustavima Hrvatske, Okoliš, VI., br. 63 (10-12), Zagreb, 1996.
4. Fitzgerald W.F: and Gill G.A.: Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas phase detection applied to atmospheric analysis, Anal. Chem., 51, 1714, 1979
5. Petersen G., Iverfeldt A. and Munthe J.: Atmospheric mercury species over central and northern Europe. Model calculations and comparison with observations from the Nordic air and precipitation network for 1987 and 1988. Atmospheric Environment, vol. 29., 1, 47-67, 1995
6. Ebinghaus R. and Kruger O.: Emission and Local Deposition Estimates of Atmospheric Mercury in North Western and Central Europe in: Baeyens W., Ebinghaus R. and Vassiliev O (eds): Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances. NATO-ASI-Series, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, 1996.
7. Dreval T.V., Mashyanov N.R. et.al.: Mercury in the atmosphere of St.Petersburg - distribution, origins and influence on human health, Fourth Int. Conference on Mercury as a Global Pollutant, Hamburg, 1996.
8. Mashyanov N.R. and Reshetov V.V.: Geochemical and ecological monitoring by using the remote sensing technique, Sci. of the total Environment, 159 (169-175), 1995.
9. Dragaš M. and Špirić Z.: Correlation between elevated concentrations of mercury in air and the Dinaride Earthquake in 1996, 9th European Union of Geosciences, Strasbourg - France, 23-27 March 1997.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Špirić Z.[1], Mashyanov N.R.[2], Ryzhov V.V.[2] i Pogarev S.E.[2]

Mjerenje niskih koncentracija žive u zraku prijenosnim živinim sprektrofotometrom – PA 915

Sažetak: *Tijekom realizacije projekta Istraživanje žive u ekološkim, tehnološkim i geološkim sustavima Republike Hrvatske, korišten je prijenosni višenamjenski živin analizator, PA-915, Ruske proizvodnje. Instrument radi na načelu atomske apsorpcijske spektrofotometrije i Zeemanovog efekta, te pozadinskog (tzv. "background") i temperaturnog korekcijskog faktora, a podržavan je računalom i softverom. Jednostavan je za rukovanje i osigurava točno mjerenje žive u plinovitim, tekućim i krutim uzorcima, te je zbog toga često korišten za specijalna geokemijska i ekološka terenska mjerenja i istraživanja.*

U ovome radu prikazan je dio istraživanja i rezultata mjerenja niskih koncentracija žive u zraku radnog okoliša tehnološkog postrojenja. Kontinuiranim višesatnim mjerenjem na bušotini Molve-10 INA-Naftaplina, uz definirane meteorološke uvjete, snimljen je profil i dinamika distribucije onečišćenja zraka živom u promatranom vremenu, tj. izmjerena je stvarna koncentracija žive na istraživanoj lokaciji. Analizatorom PA-915 utvrđena je prosječna (srednja) vrijednost od 2,45 nanograma žive/m^3, pri čemu je izmjerena maksimalna trenutna vrijednost iznosila 67 ng/m^3 i minimalna <1 ng/m^3. Izračunata srednja vrijednost u suglasju je sa višegodišnjim rezultatima koje na istoj lokaciji, uporabom živina analizatora PSA Sir Galahad, a temeljenog na atomskoj fluorescentnoj spektrofotometriji, registriraju stručnjaci INA-Naftaplina.

Determination of Low Mercury Concentrations in Ambient Air with Portable Mercury spectrometer - PA 915

Summary: *Realization of the Project: Exploration of mercury in ecological, technological and geological systems in Republic of Croatia involved application of the portable multipurpose mercury analyzer, PA-915, made in Russia. The instrument uses the principle of atomic absorption spectrophotometry and the Zeeman's effect, as well as the background and temperature correction factor, and is being supported by an appropriate computer software. It is easy to handle, insures an accurate measurement of mercury in gaseous, liquid and solid samples, and is therefore frequently applied in scope of particular geochemical and environmental on-site measurement and research.*

1 Zdravko Špirić, INA-Naftaplin, Zagreb, HRVATSKA
2 Mashyanov N.R., Ryzhov V.V., Pogarev S.E., St. Petersburg State University, RUSSIA

This paper deals with a fraction of results covering the measurement of low level mercury content in ambient air surrounding the operating process plant. During several hours of continuous metering at INA-Naftaplin's Mol-10 well, under defined meteorological conditions, the profile and dynamics of distribution of ambient air mercury pollution during observed time were taken, i.e. the actual concentration at the investigated location had been measured. The intermediate value for Mol-10 environment, obtained with the PA-915 analyzer on October 3 and 4, 1996, amounted to 2.35 nanogram of mercury per cubic meter of air, with the highest instantaneous concentration of 67 ng/m³ and the lowest one of < 1 ng/m³ (Figure 1). The calculated average value shows an excellent match with result of 4.6 ng/m³ produced by PSA's Sir Galahad mercury analyzer. Both acquired results are also conforming with data recorded during several years on the same location, not only by INA-Naftaplin's experts (Figure 2[11]), but also by other specialists applying different techniques[12].

Mjerenje niskih koncentracija žive u zraku

Živa je vrlo značajan onečišćivač okoliša. Iz brojnih izvora onečišćenja živa se nekontrolirano ispušta u atmosferu, gdje složenim procesima difuzije i disperzije započinje njezin kompliciran, ali i vrlo štetan biokemijski ciklus, te se nošena zračnim strujanjima razrjeđuje i raznosi i na vrlo velike udaljenosti. [1,2] Dokazano je da je većina žive u biosferi antropogenog porijekla, posljedica ljudskih aktivnosti.[3] U prilog tome govori i činjenica da je u posljednjih stotinu godina razina žive u okolišu dramatično porasla, što je potvrđeno analizama rađenim na uzorcima ledenjaka, sedimenta, bioloških i drugih ekoloških materijala. [4] Ponajviše zahvaljujući brojnim istraživanjima žive, svjetska je ekološka terminologija i nomenklatura bogatija za nekoliko specifičnih pojmova i izraza, kao što su npr. prekogranično onečišćenje i globalni zagađivač.

Sve do nedavno, i u svijetu je precizno i pouzdano mjerenje vrlo niskih koncentracija žive u zraku predstavljalo gotovo nerješiv problem. To postaje shvatljivije kada se ima na umu da se radi o doista neznatnim vrijednostima. Primjerice, koncentracija žive u zraku većine nenaseljenih prostora je vrlo često ("samo") 1 nanogram/m³ i to je "nulto" stanje razine onečišćenja (background ambient air mercury level) sjeverne hemisfere, a što zapravo odgovara 125 ppq !!! (pars per quadrillion = $1x10^{-15}$). Pojava i potreba detekcije žive i u ovim, izuzetno niskim razinama koncentracije, koja je za nekoliko redova veličine niža od koncentracija pojedinih elemenata i spojeva koji interferiraju sa živom, uzrokom je brojnih, niti danas potpuno ne riješenih analitičkih problema i nedoumica. No, zbog velike toksičnosti, ali i svojstva žive da se inkorporira i akomulira u gotovo sve organizme[5], i ove, gotovo zanemarljive i donedavno nemjerljive koncentracije, kroz duža vremenska razdoblja postaju vrlo znakovite, pa ih treba precizno i pouzdano utvrditi, tj. detektirati i kvantificirati.

Kada je riječ o "state of the art" analitičkoj mjernoj tehnici za određivanje žive u zraku, treba naglasiti da je u posljednjih nekoliko godina na ovome području došlo do neočekivanog napretka i vrlo kvalitetnih rješenja i postignuća. Ono što

je do prije samo nekoliko godina bilo nezamislivo, ali i daleko od stvarnih potreba i prihvatljivog tehničkog poimanja problema detekcije i identifikacije žive, danas je realnost. Štoviše, ta sada tako (vrlo) niska granica detekcije spušta se još niže. Donedavno su rezultati u mikrogramima predstavljali savršenstvo, dok danas tehnološka dostignuća omogućuju izvedbu instrumenata i takva praktička rješenja koja osiguravaju osjetljivost i preciznaost u pikogramima.

Sve suvremene analitičke tehnike za mjerenja žive u zraku u niskim i vrlo niskim koncentracijama, kao i instrumenti dostupni na svjetskom tržištu, rade na principu jedno ili višestruke prekoncentracije i amalgamacije žive na pogodnom adsorberu (zlatni prah, zlatni pijesak, zlatom presvučeni kvarc), te obrade i analize na taj način skupljenih uzoraka istraživanog zraka poznatog volumena. Rezultat analize je srednja vrijednost, pri čemu je stvarna (minimalna i maksimalna) trenutna vrijednost koncentracije žive u zraku nepoznata (nedostupna). Smatramo da im je to i najveći nedostatak, ali ponekad i značajno ograničenje. U budućnosti, pored ispunjenja zahtjeva na osiguranju kakvoće mjernih instrumenata i opreme, podizanja razine preciznosti i kvalitete samih analiza, izrade i implementacije programa, protokola i procedura QA/QC kod analitičkog određivanja žive u zraku, učinkovitog smanjenja interferencija i drugih mogućih izvora pogrešaka u analitičkim postupcima, osiguranje uvjeta za mjerenje trenutnih vrijednosti koncentracije žive u zraku okoliša predstavlja prioritetni zadatak. U nekim specifičnim vrstama istraživanja (ekološka, medicinska, toksikološka i sl.) poznavanje tih veličina je od presudnog značenja i životne važnosti. Mogući odgovor i put u daljnjim aktivnostima u tom smjeru je koncept na kojemu je temeljen instrument PA-915, razvijen i usavršavan u Rusiji [6]. Radi specifične izvedbe i radnih karakteristika (analiza bez uzorkovanja, niska granica detekcije, jednostavno rukovanje, mrežno i akomulatorsko napajanje), instrument PA-915 naročito je pogodan za kontinuirano mjerenje niskih koncentracija žive u zraku u stacionarnim i/ili u dinamičkim uvjetima. Vrlo je "nezgodan" za onečišćivača, jer dizajniran je tako da može mjeriti i registrirati trenutne (stvarne) vrijednosti istraživanog onečišćenja (mjeri i registrira svaku sekundu), koje su, često radi dinamičkih meteoroloških uvjeta koji se ne mogu predvidjeti niti kontrolirati (npr. nagla promjena smjera i/ili intenziteta vjetra), neočekivano visoke.

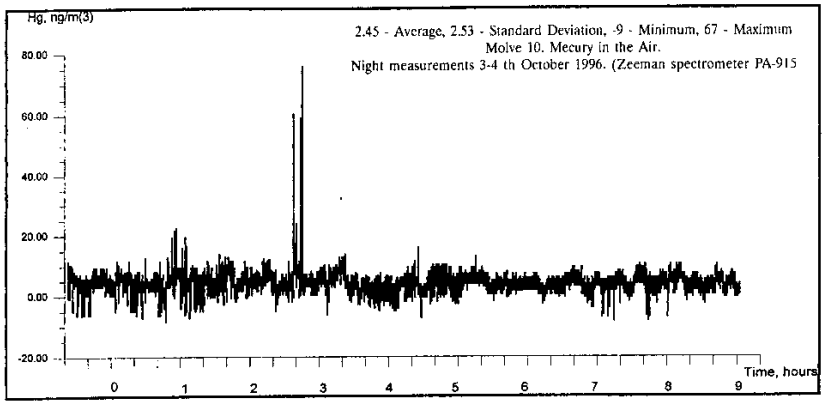
Rezultati istraživanja

Znanstvenici Sveučilišta u St. Petersburgu imaju dugogodišnje i vrlo bogato iskustvo u primjeni višenamjenskog živinog analizatora PA-917 kod terenskih ekoloških [7] i geokemijskih istraživanja, naročito u području naftnog rudarstva (tijekom istraživanja i razrade naftnih i plinskih ležišta)[8], kao i u određivanju sadržaja žive u različitim petrokemijskim proizvodima i ekološkim uzorcima[9].

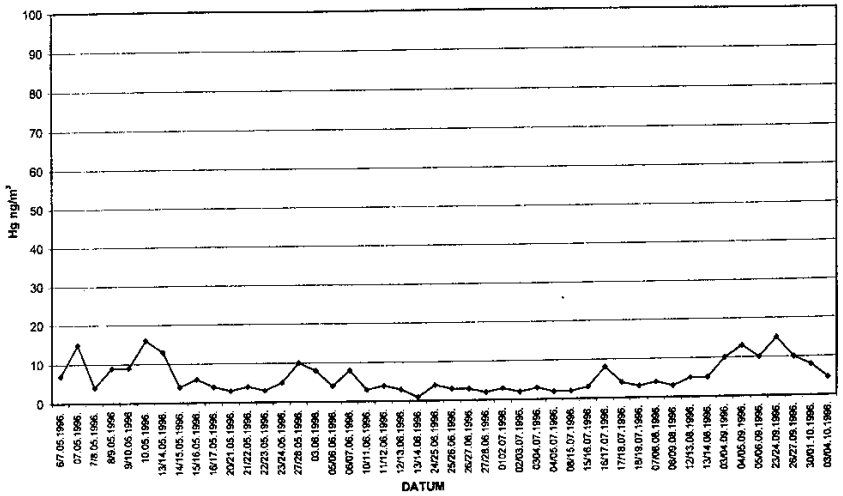
I stručnjaci INA-Naftaplina, pored sveobuhvatnog kontrolnog monitoringa ekosustava, koji uz postrojenje za proizvodnju prirodnog plina CPS Molve redovito provodi niz vrlo uvaženih znanstvenih i stručnih ustanova, uz koordinativnu funkciju Instituta za medicinska istraživanja, u sklopu svog

operativnog programa praćenja, zaštite i očuvanja radnog okoliša, organizirano i sustavno provode monitoring koji, među ostalim, obuhvaća i istraživanje žive[10]. Stoga je i cilj zajedničkih usporednih mjerenja bio interkomparacija različitih suvremenih mjernih tehnika koje se primjenjuju za određivanje niskih koncentracija žive u zraku.

U zraku okoliša na Molvama 10, 3. i 4. listopada 1996., analizatorom PA-915 utvrđena je prosječna (srednja) vrijednost od 2,45 nanograma žive/m^3, pri čemu je izmjerena maksimalna (trenutna) vrijednost iznosila 67 ng/m^3. Slika 1.



Slika 1. Živa u zraku na bišotini Molve 10



Slika 2. Rezultati mjerenja sadržaja žive na MOL-10 instrument PSA SIR GALAHAD

Izračunata srednja vrijednost pokazuje izvanredno slaganje s rezultatom od 4,6 ng/m^3, izmjerenom na uzorku koji je istodobno uzorkovan 24 sata (u istim uvjetima) i analiziran uporabom živina analizatora PSA Sir Galahad (temeljena na atomskoj fluorescentnoj spektrofotometriji). Oba rezultata podudaraju se s višegodišnjim rezultatima koje na istoj lokaciji registriraju stručnjaci INA-Naftaplina, Slika 2.[11], ali i drugi stručnjaci s različitim tehnikama [12].

Literatura

1. Schroeder W.H. and Lane D.A.: The fate of toxic airborne pollutants, Environmental Science and Technology, 22 (3): 240-246, 1988.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).: Case studies in environmental medicine. Mercury toxicity. Atlanta, GA: U.S. Departm. of Health and Human Services, Public Health Service. 1992.
3. Mason R.P., Fitzgerald W.F. and Morel F.M.M.: The biogeochemical cycling of elemental mercury: Antrophogenic influences, Geochimica et Cosmochimica Acta, 58 (10), 3191-3198, 1994.
4. Fergusson J.E., The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Pergamon Press, Oxford, 533-567., 1990.
5. Horvat M.: Študije in razvoj analiznih metod za določanje nizkih koncentracij živega srebra in njihova uporaba pri analizi bioloških vzorcev iz okolja, dizerta., Ljubljana, 1989.
6. Sholupov S.E. and Ganeyev A.A.: Zeeman Absorption Spectrometry Using High Frequency Modulated Light Polarization, Spectrochim. Acta, V. 50B. 1227-1236, 1995.
7. Dreval T.V., Mashyanov N.R. et.al.: Mercury in the atmosphere of St.Petersburg - distribution, origins and influence on human health, Fourth Int. Conf. on Mercury as a Global Pollutant, Hamburg, 1996.
8. Ozerova N.A., Mashyanov N.R. et. al.: Mercury in Gas and Oil Deposits, Fourth Int. Conf. on Mercury as a Global Pollutant, Hamburg, 1996.
9. Ganeyev A.A., Mashyanov N.R., Sholupov S.E. and Sveshnikov G.B.: High Selectivity Atomic Absorption Analyzers for Determination of the Mercury Concentration in Gas, Liquid and Solid Samples, Proc., Third International Joint Symp. IAGG and AEG, 111-112, Prague, 1990.
10. Špirić Z. and Vađunec J.: Protection of Process Plant and Environment against Mercury during Natural Gas Production, 12-th International Congress of Chemical and Process Engineering - CHISA' 96, Prag 1996.
11. Špirić Z. and Stockwell P.B.: Ambient air mercury measurements during Natural Gas Processing, The Analyst, u tisku (1997)
12. Horvat M.: Total mercury at the INA-Naftaplin Gas Treatment Plant Molve, Ljubljana, 1997.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

Vidič S., Šojat V. i Đuričić V. i Borovečki D.[1]

Monitoring kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere na području Hrvatske

Sažetak: *Jedan od elemenata praćenja kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere čini organizirani sustav mjerenja relevantnih parametara–monotoring. Za mjerenja fizikalnog sastava atmosfere i opažanje atmosferskih pojava uspostavljen je meteorološki monitoring, kao dio svjetskog sustava praćenja vremena i klime. Za potrebe praćenja promjena kemijskog sastava atmosfere uspostavljaju se ciljani sustavi mjerenja. Najopćenitije možemo ih podijeliti na sustave za mjerenja u urbanim, gusto naseljenim sredinama, mjerenja u industrijski razvijenim područjima i mjerenja u ruralnim sredinama sa svrhom utvrđivanja temeljne razine onečišćenja i utvrđivanje različitog doprinosa lokalnih, regionalnih i globalnih izvora onečišćenja.*
Kemijski i fizikalni sastav atmosfere čine nedjeljivu cjelinu – interpretacija podataka kemijskog sastava atmosfere i analiza uzročno-posljedičnih veza na relaciji emisija onečišćenja i koncentracija, odnosno taloženje na tlo, nemoguća je bez poznavanja meteoroloških uvjeta pod kojima su se ti procesi odvijali. Upravo zbog te činjenice, još prije više od 30 godina, Svjetska meteorološka organizacija promovirala je uspostavljanje sustava praćenja fizikalnog i kemijskog sastava atmosfere - Global atmosphere watch - u okviru meteoroloških službi.
Sustav praćenja kemijskog sastava zraka i oborine na odabranim meteorološkim postajama u Hrvatskoj funkcionira već više od 20. godina. Tijekom toga razdoblja uspostavljeno je 20-30 lokacija mjerenja, a nizovi podataka na nekim postajama dovoljno su dugi za ocjenu trendova pojedinih parametara, kao što su sulfati i nitrati u oborini, ali i za utvrđivanje glavnih pravaca prijenosa onečišćenja na područje Hrvatske.
U okviru nacionalne mreže mjerenja dvije postaje uključene su u međunarodni EMEP program mjerenja (temeljem Konvencije o prijenosu onečišćenja na velike udaljenosti), tri postaje uključene su u MED POL program za očuvanje Mediterana (temeljem Barcelonske konvencije) a osam ih je u programu GAW Svjetske meteorološke organizacije (kao dio Globalnog klimatskog sustava opažanja).
Osnovni cilj ovako koncipiranog monitoringa je da služi kao sustav za rano upozoravanje i prognoziranje promjena kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere koje imaju neposredan ili posredan učinak na klimu, kratkovalno UV-B zračenje, ozonski omotač, oksidacijski

1 Sonja Vidič, Višnja Šojat, Vesna Đuričić, dipl.inž.fizike-meteorolog, Dunja Borovečki, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb

kapacitet atmosfere, te terestrijalne i primorske ekosustave. Njegova svrha je da zabilježi, dokumentira i objasni te promjene kako bi se u skladu s tim osigurala pravovaljana politika regulacije čovjekovih aktivnosti i zaštite prirodnih i materijalnih dobara.

Ključne riječi: *atmosfera, kemijski i fizikalni sastav, sustav monitoringa kakvoće zraka i oborine, međunarodna suradnja i programi mjerenja, sustav za rano upozoravanje na promjene sastava atmosfere i klimatske promjene.*

Monitoring of atmospheric chemical and physical composition in Croatia

Abstract: *Assessment of atmospheric chemical and physical composition change can be provided if organised, comprehensive monitoring system is established. It includes both, meteorological and climate monitoring, as well as air chemical composition monitoring. Generally, we can recognised three target monitoring subsystems: urban monitoring, monitoring of industrially developed areas and background composition - rural area monitoring.*

Measurements of background air and precipitation chemical composition have been initiated in Croatia some 20 years ago, within the activities of Meteorological and Hydrological Service of Croatia. During this period, 20-30 stations have been equipped and operated providing data records long enough to obtain trends in major ion, especially sulphate and nitrate concentrations in precipitation. Two of monitoring stations are included in the EMEP monitoring programme and three in MED POL programme for the protection of Mediterranean sea. Number of stations are participating in WMO GAW programme and Global Climate Observing System programme. The major purpose of the programme is to serve as an early warning and forecasting system for changes in background chemical composition of the atmosphere which have direct or indirect effects on climate, ultraviolet – B radiation, the ozone layer, the oxidising capacity of the atmosphere and terrestrial and marine ecosystems, and to document, detect and understand such changes. Hence the establishment of a proper environmental observation systems with clearly defined measurement criteria, co-ordinated data processing and quality assurance, and the distribution and provision of available information to the identified users is comprehensive task needed for policy actions to be undertaken to cope with environmental issues on the basis of high-quality, strategically oriented observations and research related to the particular issues.

Key words: *atmosphere, chemical and physical composition, monitoring system of air and precipitation quality, international co-operation and monitoring programs, early warning system for detection of atmospheric composition change and climate change*

Uvod

Svako razdoblje u razvoju ljudske vrste imalo je neko posebno obilježje. Iako je čovjek od industrijske revolucije do danas doživio veće promjene u tehnološkom razvitku i načinu života nego u prijašnjim razdobljima za tisuće godina, zaputio

se u svemir i osvajanje prostora izvan granica planeta, ovo će razdoblje zasigurno obilježiti razvoj čovjekove svijesti i njegove spoznaje o mogućem opstanku života na planeti Zemlji samo uz održanje prirodne ravnoteže u okolišu. Postavši svjestan činjenice da je i sam dio biosfere, u kojoj za njega vrijede iste zakonitosti kao i za sve druge vrste u ekosustavu, okoliš je postao jedno od najznačajnijih područja djelovanja suvremenoga čovjeka. Iako upozorenja da je opstanak na Zemlji za čovjekovu vrstu moguć samo u skladu s cjelokupnom prirodom, a ne u stalnoj borbi protiv nje odnosno njezinu porobljevanju, datiraju još iz prošlog stoljeća, potpuno osvještavanje na razini država i međunarodne zajednice, koje je za sobom imalo posljedicu i usuglašeno djelovanje nastupilo je tek u sedamdesetim godinama ovoga stoljeća. Zbog vrlo složenih i do danas nedovoljno poznatih zakonitosti koje djeluju u ekosustavima teško je odrediti veličinu narušavanja kvalitete okoliša u odnosu prema stabilnosti ekosustava i njegove sposobnosti za samoobnovu, te točno predvidjeti sve posljedice koje iz toga mogu proizaći. Nevjericu i sporost u djelovanju najvećim dijelom uzrokovalo je nerazumijevanje problema i procesa kao i teškoće u procjenama mogućih posljedica. Prve ozbiljne posljedice čovjekova nemarnog i bahatog odnosa prema okolišu uzele su svoj danak najprije u osjetljivim ekosustavima skandinavskih zemalja: pomor riba, flore i faune u jezerima i rijekama zbog povećane kiselosti uzrokovane kiselim kišama, taloženjem sulfata i nitrata u vodama i tlu, pokrenuo je i internacionalizirao probleme okoliša i njegove zaštite. Primijećene globalne promjene pojedinih dijelova okoliša postale su stvarnost u onim zemljama gdje je, sustavom mjerenja kemijskih i fizikalnih parametara u atmosferi, vodam i tlu, to i dokazano.

Monitoring kemijskog i fizikalnog stanja atmosfere, ali i ostalih dijelova biosfere postao je neophodnim pratiocem društvenoga razvitka. Nakon konferencije Ujedinjenih naroda o problematici zaštite čovjekova okoliša, održane 1972. godine u Stockholmu, koja je prema ocjeni sudionika bila do sada najuspješnija konferencija Ujedinjenih naroda o nekoj problematici, u naprednim zemljama postala je praksa da se politika razvoja planira na osnovi spoznaja o kvaliteti okoliša određenoga prostora. S obzirom na mogućnost prijenosa onečišćenja na velike udaljenosti potpisuju se međunarodni ugovori o praćenju stanja okoliša, uspostavljanju programa mjerenja, ograničavanju emisija sumpornih i dušičnih spojeva koje uzrokuju zakiseljavanje okoliša s jedne strane i njegovu eutrofikaciju s druge, ograničavanju emisija spojeva koje narušavaju ozonski omotač Zemlje i onih koje uzrokuju klimatske promjene.

Svijest i spoznaja da je svojim djelovanjem, ne samo onečišćavanjem zraka, voda i tla, nego i proizvodnjom i potrošnjom svih trenutno raspoloživih dobara i prirodnih bogatstava, pojačanom fragmentacijom zemljišta i prirodnih staništa zbog izgradnje infrastrukture, urbanizacije, iskorištavanja poljoprivrednog i šumskog zemljišta, čovjek uspio dovesti do ugrožavanja okoliša na njegovoj elementarnoj razini – na razini biološkog prehrambenog lanca, bioloških zaliha genetske raznolikosti vrsta, dovela je i do potpisivanja međunarodnog ugovora o održanju biološke raznolikosti.

Zaštita zdravlja čovjeka danas i osiguravanje životnih uvjeta budućim naraštajima osnovni je pokretač i svrha svih aktivnosti vezanih uz zaštitu okoliša i pojedinih njegovih dijelova. Na neposredan i posredan način očuvanje zdravlja i zdravog života čovjeka kao vrste povezano je sa svim opisanim aspektima ugrožavanja okoliša. Na izravan način zdravlje čovjeka ugrožava i vanjska i unutarnja onečišćena atmosfera, ispušni plinovi automobila, troposferski ozon, pojačano UV-B zračenje zbog narušenog stratosferskog ozonskog omotača, smanjena biološka i hranidbena vrijednost hrane, loša kvaliteta i nedostatak pitke vode, nagle i skokovite promjene vremena, ekološke i prirodne katastrofe, te elementarne nepogode. S druge strane, sve što ugrožava ekosustav i njegovu ravnotežu, na posredan način ugrožava zdravlje čovjeka a dugoročno ugrožava i održanje vrste.

Zemlja kao planet zatvoren je sustav, a atmosfera kao njezin zračni omotač nenadoknadiva je i jedina pretpostavka opstanka života. Promjenama koje unosi svojim aktivnostima, čovjek prijeti narušavanju odnosa u kemijskom i fizikalnom sastavu atmosfere, s posljedicama koje se već danas mogu s daleko većom pouzdanošću nego prije, predvidjeti. Zbog toga je praćenje stanja okoliša, i to svih njegovih elemenata, kao i predviđanje promjena jedan od važnih čimbenika i nužan pratilac razvoja svake društvene zajednice.

U nastavku rada opisat ćemo postojeći monitoring kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere na području Hrvatske koji se provodi u okviru djelatnosti Državnog hidrometeorološkog zavoda, razloge njegovoga uspostavljanja, te značaj i svrhu njegovoga održavanja.

Atmosfera i okoliš

Atmosfera je zračni omotač Zemlje približno konstantnog sastava. Njezin kemijski sastav mijenjao se tijekom vremena dok se nije uspostavilo ravnotežno stanje koje danas održava život na Zemlji. Atmosfera u takozvanom "neporemećenom" stanju sastoji se uglavnom od dušika, kisika, argona i vodene pare (99.9 % volumnog sastava). Onečišćujuće tvari – različiti kemijski spojevi, iako se u globalnom smislu pojavljuju u zanemarivo malim količinama, mogu značajno poremetiti uspostavljenu ravnotežu i nepovoljno utjecati na ekosustave, klimatske uvjete na Zemlji i zdravlje čovjeka.

Dugo se vjerovalo da će se onečišćenje ispušteno u zrak, nakon dovoljno dugog vremena provedenog u atmosferi, razrijediti do zanemarivih koncentracija. Mjerenja su pokazala da je ovo vjerovanje netočno i nepotpuno i to zbog nekoliko razloga:

1. Nisu svi dijelovi troposfere "sposobni" da razrijede i raspršе ispušteno onečišćenje. Ovisno o meteorološkim uvjetima može doći do gomilanja i visokih koncentracija onečišćenja uz pojavu smoga, na razmjerno malenom području. Prvi pokušaj rješavanja ovog problema bio je izgradnja visokih dimnjaka ali se to pokazalo vrlo kratkovidnim rješenjem koje je donijelo olakšanje lokalnoj sredini ali je zato problem onečišćenja prebacilo na druga područja i veće udaljenosti.

2. Kemijski spojevi i čestice, nakon ispuštanja u atmosferu, izloženi su procesima taloženja i kemijskim reakcijama pri čemu se i čestice i novonastali spojevi ponovno talože na tlo, vegetaciju i vode. Taloženje se manifestira u dva oblika: kao mokro–oborinsko i suho–gravitacijsko. Mokro taloženje je vrlo učinkovito ali predstavlja epizodni mehanizam pročišćavanja atmosfere i za plinove i za čestice. Čestice mogu biti "zarobljene" u kapima kiše ili snježnim pahuljama još u procesu kondenzacije u oblacima, ali i pri njihovom padanju kroz atmosferu. Čestice se talože mehanizmima sudara, sedimentacije ili filtracije. Većinu plinova biljke direktno preuzimaju sporama u lišću ili apsorbiraju na vlažnim površinama. Suho taloženje je kontinuirani proces koji ovisi o karakteristikama podloge i komponenti koja se taloži. Utjecaj ovih procesa na ekosustav i narušavanje njegove ravnoteže ovisi o atmosferskim i klimatskim uvjetima.
3. Vrijeme koje plinovi i čestice provode u atmosferi mijenja se u rasponu od nekoliko sati (reaktivni organski spojevi) do nekoliko dekada (klorofluorougljici i freoni; 50-150 godina). Svi se ovi spojevi lako prenose vjetrom na velike udaljenosti i to u sloju od tla do 1000-2000 metara visine u troposferi. Na taj način razine onečišćenja na europskom kontinentu ovisne su najvećim dijelom o emisijama polutanata na tom području. Sve zemlje Europe "preuzimaju" dio tog onečišćenja ovisno o prijenosu i procesima u atmosferi, ali i o karakteru podloge, vegetaciji, sunčevom zračenju itd.

   Kemijske transformacije pretvaraju primarne - direktno emitirane polutante (kao što su sumpor (IV) oksid ili dušični oksidi) u sekundarne (kao što su kiseline i čestice kiselih svojstava). Najznačajnije procese koji sudjeluju u transformaciji čine: oksidacija s vrlo reaktivnom hidroksilnom OH skupinom u atmosferi, ozonom ili nekim drugim oksidansom; foto oksidacija - oksidacija uzrokovana Sunčevim zračenjem - pri čemu se uz prisustvo dušikovih oksida odvija fotokemijska degradacija organskih spojeva i formiraju foto oksidansi kao što je ozon ili peroksiacetilnitrat (PAN). Procesi kemijske transformacije ne uklanjaju polutante iz atmosfere, oni stvaraju nove, drugačijih svojstava taloženja i drugačijih učinaka.

Sudbina onečišćenja u atmosferi je najvećim dijelom određena visinom njihova ispuštanja i meteorološkim uvjetima. Na taj način područje i učinci distribucije polutanata kreću se od lokalne (do nekoliko desetaka kilometara), preko regionalne (do nekoliko stotina kilometara) i kontinentalne (do nekoliko tisuća kilometara) do globalne (planetarne) skale. Koncentracije onečišćenja u skladu s tim mogu jako varirati vremenski (u dnevnom, tjednom, mjesečnom i sezonskom ciklusu) i prostorno.

O atmosferskim uvjetima i klimi ovisi trajanje, intenzitet i učestalost pojavljivanja nepovoljnih – stresnih uvjeta u okolišu. Oni otvaraju nekoliko kategorija problema, pri čemu su svi ovi problemi internacionalizirani i postali predmetom koordinirane međunarodne akcije na osnovi potpisanih i potvrđenih ugovora–konvencija:

- problem zakiseljavanja okoliša taloženjem kiselih spojeva,
- problem eutrofikacije – prekomjerno taloženje dušičnih i fosfornih spojeva,
- problem stvaranje troposferskog ozona i drugih fotokemijskih oksidanata,
- problemi uslijed promjena klime,
- problem razgrađivanja i uništavanja zaštitnog ozonskog omotača Zemlje,
- problem pojačanog štetnog kratkovalnog zračenja (UV-B)

Navedeni procesi direktno utječu na stanje ekosustava – onesposobljavajući njegove prilagodbene i reproduktivne funkcije, smanjujući proizvodnju biomase i narušavajući hranidbene lance. Općeniti mehanizmi degradacije ekosustava poznati su. Međutim, s obzirom na to da svi oni ovise o lokalnim uvjetima svakog pojedinog područja i na činjenicu da je odgovarajući monitoring sustav koji bi pratio sve relevantne elemente ekosustava, uključujući praćenje kemijskog i fizičkog stanja atmosfere te dinamičke promjene u atmosferi samo djelomično uspostavljen, međuovisnost svih ovih procesa i učinaka u nas nije dovoljno istražena.

Monitoring kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere u Hrvatskoj

Koncepcija monitoringa kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere određena je njegovom svrhom i ciljevima koji se žele postići. Najopćenitije, možemo reći da je svrha monitoring sustava da zabilježi, dokumentira i objasni promjene kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere kako bi se u skladu s tim osigurala pravovaljana politika regulacije čovjekovih aktivnosti, zaštite prirodnih i materijalnih dobara te zdravlja čovjeka.

U skladu sa svrhom mogu se definirati različiti podsustavi monitoringa. Jedan od monitoring sustava jest sustav za praćenje stanja atmosfere u gusto naseljenim, urbanim i/ili industrijskim sredinama. Istraživanje i utvrđivanje ovisnosti zdravlja ljudi o stupnju onečišćenja i izgradnja sustava upravljanja kakvoćom zraka u svrhu zaštite zdravlja ljudi osnovni je cilj ovog monitoringa. Monitoring postrojenja kemijske, petrokemijske, farmaceutske, prehrambene, industrije, energetskih objekata ili objekata koji predstavljaju rizik za neposredni okoliš, ciljani je monitoring koji bi trebao omogućiti regulativno, preventivno i pravovaljano djelovanje za potrebe zaštite stanovništva u slučaju akcidenta, najave izrazito nepovoljnih meteoroloških uvjeta i slično.

Treći sustav monitoringa čini monitoring ruralnih sredina–regionalni monitoring, odnosno monitoring onih područja koja nisu pod izravnim utjecajem izvora onečišćenja. Ovaj sustav služi za utvrđivanje osnovne razine onečišćenja na regionalnoj skali, razumijevanje procesa i njihove ovisnosti o meteorološkim, topografskim i klimatskim uvjetima, te karakteristikama i prijenosu onečišćenja na velike udaljenosti. Istovremeno, ovaj sustav služi i za praćenje i utvrđivanje doprinosa od lokalnih, regionalnih i globalnih izvora onečišćenja. Zbog toga

kemijski i fizikalni sastav atmosfere čine nedjeljivu cjelinu – interpretacija podataka kemijskog sastava atmosfere i analiza uzročno–posljedičnih veza na relaciji emisija onečišćenja i koncentracije pri tlu, odnosno taloženje na tlo, nije moguća bez poznavanja meteoroloških uvjeta pod kojima se ti procesi odvijaju.

Svrha regionalnog monitoringa je da služi i kao sustav za rano upozoravanje i prognoziranje promjena kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere koje imaju neposredan ili posredan učinak na klimu, kratkovalno Sunčevo (UV-B) zračenje, poremećaje u ozonskom omotaču, oksidacijskom kapacitetu atmosfere, kao i na terestrijalne, vodene i primorske ekosustave. Nadalje, svrha mu je da zabilježi, dokumentira i objasni te promjene kako bi se u skladu s tim osigurala pravovaljana politika regulacije čovjekovih aktivnosti te zaštite prirodnih i materijalnih dobara. Na podacima regionalnog monitoringa zasniva se i djelovanje na međunarodnoj razini kroz definiranje obveza spram međunarodnih ugovora, kao što su: Konvencija o daljinskom i prekograničnom prijenosu onečišćenja s pripadnim protokolima, Konvencija o promjeni klime, Konvencija o zaštiti Mediterana.
Program monitoringa kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere i negovih promjena trebao bi se zasnivati na mjerenjima i analizi:

- meteoroloških parametara,
- troposferskog ozona i njegovih preteča (lakohlapivih ugljikovodika i dušičnih spojeva),
- kratkovalnog štetnog zračenja Sunca iz UV-B dijela spektra i globalnog Sunčevog zračenja,
- kemijskog sastava zraka i čestica (aerosola),
- kemijskog sastava oborine, a osobito
- koncentracije teških metala u česticama i oborini i
- koncentracije dugoživućih organskih spojeva (persistent organic pollutants).

Program mjerenja parametara regionalnog onečišćenja zraka i oborine na području Hrvatske osnovan je u okviru mreže meteoroloških postaja Državnog hidrometeorološkog zavoda i provodi se već više od 20. godina na oko dvadesetak postaja. Zbog ograničenih financijskih sredstava on obuhvaća samo djelomični program mjerenja predviđen za postaje regionalnog značaja. To su mjerenja:

- meteoroloških parametara,
- kemijskog sastava zraka (SO_2, NO_2, dim),
- kemijskog sastava oborine (pH, $SO_4^{=}$, NO_3^{-}, Cl^{-}, NH_4^{+}, Na^{+}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^{+} i provodljivost) te
- kratkovalnog UV-B zračenja (na jednoj lokaciji)

Na slici 1. dan je prikaz lokacija na kojima su se obavljala mjerenja u periodu 1981–1997. godine.



Slika 1. Monitoring fizikalnog i kemijskog sastava atmosfere na području Hrvatske

Dvije postaje monitoringa Državnog hidrometeorološkog zavoda uključene su u međunarodni program praćenja regionalnog i prekograničnog onečišćenja u Europi (EMEP)–*Zavižan i Puntijarka*; dok su tri postaje uključen u MED POL program praćenja prijenosa onečišćenja u Sredozemno more putem atmosfere–*Dubrovnik, Zadar i Rijeka*. U suradnji sa Svjetskom meteorološkom organizacijom deset postaja s područja Hrvatske uključeno je u program *"Global Atmosphere Watch (GAW)"* i u *"Global Climate Observing System (GCOS)"* program praćenja klime i klimatskih promjena.

U okviru realizacije navedenih programa podaci mjerenja korišteni su za (vidi popis literature):

1. Utvrđivanje vremenske promjenljivosti kemijskog sastava zraka i oborine i taloženja kiselih spojeva na području Hrvatske (sulfata, nitrata),

2. Utvrđivanje dugogodišnjih trendova pojedinih komponenata kemijskog sastava oborine,
3. Utvrđivanje stupnja mokrog taloženja, te kontrola prijenosa kiselih komponenata na velike udaljenosti (ulazno-izlazni fluksevi onečišćenja);
4. Djelovanje u okviru međunarodnih konvencija (Konvencija o daljinskom i prekograničnom prijenosu onečišćenja, Konvencija o zaštiti Sredozemnog mora, Konvencija o klimi i klimatskim promjenama);
5. Bolje razumijevanje kemijskih i fizikalnih procesa u atmosferi;
6. Praćenje i ocjenu učinaka atmosferskog onečišćenja na ekosustav;
7. Testiranje i verificiranje modela za prostornu distribuciju onečišćenja i daljinski prijenos.

Korisnici podataka, informacija i rezultata istraživanja monitoringa kemijskog i fizikalnog stanja atmosfere su u pravilu:

1. Vlada, pojedini sektori gospodarstva, društveno-političke zajednice na razini županija: praćenje izloženosti okoliša onečišćenju i kontrola neželjenih učinaka u okolišu–osobito poljoprivrednih, šumskih i vodnih gospodarstava, osjetljivih ekosustava, nacionalnih parkova i parkova prirode;
2. Vlada - Državna uprava za zaštitu okoliša: u planiranju i provođenju politike zaštite okoliša, na nacionalnoj i međunarodnoj razini;
3. Svjetska meteorološka organizacija (GAW), EMEP program mjerenja prekograničnog onečišćenja, MEDPOL program praćenja prijenosa onečišćenja u Sredozemno more putem atmosfere, Klimatski program i program praćenja promjena klime zbog onečišćenja;
4. Javnost

Zaključak

Postojeći sustav regionalnog i djelomično regionalnog monitoringa kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere uspostavljen je u obliku u kojem ga danas provodimo još davne 1981. godine. On je nedostatan s obzirom na zahtjeve koje problemi u okolišu danas nameću. Zbog toga je njegova nadogradnja i kontinuirano unapređuvanje nuždan preduvjet planiranja i razvitka gospodarstva koje svojim rješenjima neće doprinijeti daljnjem ugrožavanju okoliša. S druge strane, kada se radi o analizi rezultantne bilance onečišćenja s obzirom na ostale europske zemlje, Hrvatska je jedna od rijetkih zemalja koja preko granice prima više onečišćenja nego što ga sama emitira. To je još jedan dodatni razlog za pojačanu aktivnost na praćenju onečišćenja kojega "uvozimo" i koje značajno doprinosi narušavanju prirodne ravnoteže našega ekosustava.

Literatura

1. Vidič S: Meteorological and Air Pollution Monitoring Design at Rijeka Coastal Urban Area, Bolletino Geofisico, Rivista dell'Associazione Geofisica Italiana, 16 (1993) pp. 671-682.
2. Vidič S, V. Jelavić and B. Prpić: Croatian Observational Network Design for Background and Regional Air Pollution Control, Boll. Geofisico, Rivista dell'Associazione Geofisica Italiana, 15, pp. 27-37.

3. Đuričić V. and S. Vidič: Acid precipitation at the Northern Adriatic, Report and proceedings of the Second WMO/UNEP Workshop on Airborne Pollution of the Mediterranean Sea, Monaco, MAP Techn. Reports No. 64, 1992, 137-155.

4. Vidič S.and V. Šojat: Precipitation chemistry at selected coastal sites in Croatia, Extended Abstracts of Papers WMO Region VI Conference on the Measurement and Modelling of Atmospheric Composition Changes Including Pollution Transport, Sofia, 1993, pp. 103.

5. Butković V., T. Cvitaš, L. Klasinc, S. Vidič and V. Đuričić: Analysis of Ozone data from the TOR Station Puntijarka, The Proceedings of EUROTRAC Symposium ž94 on Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere, Garmisch-Partenkirchen, 11-15 April, 1994; pp 271–274.

6. Vidič S, V. Đuričić and A. Bajić: Acid Rain Events at the Lošinj Island, Croatian Meteorological Journal, Vol. 29, ed. Croatian Met. Soc., Zagreb, 1994 pp.75–77.

8. Vidič S: Deposition of Sulphur and Nitrogen Compounds in Croatia. Water, Air and Soil Pollution, Vol. 85, No.4, December(IV), 1995, pp. 2179–2184..

9. Vidič S: Precipitation Composition at GAW Regional Station Zavižan (1981-1994). WMO–IGAC Conference on the Measurement and Assessment of Atmospheric Composition Change, Beijing, China, 9–14 October 1995, Extended Abstracts of Papers, pp. 20-24.

10. Bajić A, S. Vidič: Temporal Changes of Precipitation Chemistry in the Forested Part of Croatia. WMO–IGAC Conference on the Measurement and Assessment of Atmospheric Composition Change, Beijing, China, 9–14 October 1995, Extended Abstracts of Papers, pp. 36-40.

11. Vidič S. and V. Šojat: Precipitation Chemistry Monitoring in Croatia (1981–1994)–Data Qality Evaluation. EMEP Workshop on Quality Assurance of Measurements, Berlin, Germany, 20–23 November 1995.

12. Randić A, A. Abramić, D. Balenović, B. Biondić, R. Cimerman, G. Dorčić, E. Draganović, F. Gašparović, N, Karajić, N. Kozelički, M. Mastrović, K. Pandžić, M. Rukavina, N. Smodlaka and S. Vidič (1996): Climatic Change and the Mediterranean, Vol.2. Editors: L. Jeftić, S. Kečkeš and J.C. Parnetta, UNEP, 1996, pp. 431–548., (Ch.7: *Implications of Expected Climatic Changes for the Cres–Lošinj Islands*)

13. Šojat V., Vidič S., Hrabak-Tumpa G., Borovečki D. (1996): Acid precipitation in Kvarner area region, International Congres - ENERGY AND THE ENVIRONMENT 15th Scientific Conference on Energy and the Environment, Opatija - Croatia, October 23 - 25, 1996, pp. 471-478

14. Vidič S: Trends in Deposition of Major Ions in Precipitation in Croatia (1981–1994), EUROTRAC Symposium '96 on Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere, Garmisch-Partenkirchen, 25-29 March, 1996.

15. V. Butković, L. Klasinc and S.Vidič: Ozone Transport at the Adriatic East Coast, EUROTRAC Symposium ž96 on Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere, Garmisch-Partenkirchen, 25-29 March, 1996.

16. Vidič S: Trends in Sulphur and Nitrogen Deposition in Croatia, Fifth International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Seattle, USA, 18-20 June 1996.

PRVI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '97.
Crikvenica, 16. - 18. listopada 1997.

LJ. Wilder[1], S. Švel-Cerovečki[1], M. Pejčić[1], V. Bobić[1] i D. Pančocha[2]

Mjerenje SO_2 i dima u atmosferi industrijske zone Žitnjak u Zagrebu

Sažetak: *U ovom radu su prikazani rezultati kontinuiranog mjerenja koncentracije sumpor dioksida i dima u zraku industrijskog područja Žitnjak kroz vremenski period od devetnaest godina. Rezult ati mjerenja uspoređeni su s preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka za urbano-industrijska područja[1]. Izmjerene vrijednosti koncentracije sumpor dioksida i dima pokazuju trend stalnog pada i svrstavaju ovo područje u I kategoriju.*

Measure of SO_2 and Smoke in the Industrial Atmosphere of Žitnjak Area in Zagreb

Summary: *SO_2 and smoke concentrations in the Žitnjak industrial area were shown in this paper.*
Measurement of SO_2 and smoke included three measuring points for Polimeri and one measuring point for Zagreb Refinery during april 1978 and march 1997.
For SO_2, British standard measurement method (The Measurement of atmospheric Pollution, Department of Scientific and Industrial Research, H.M. Stationary Office, London 1957) was used. Smoke quantity was determined through reflectometry.
Results were compared with values in the Act of recommendable and limited values of air quality. Concentration values of SO_2 and smoke indicate continously decresing range and classify the Žitnjak industrial area in 1st category of air quality.

Uvod

Onečišćenje zraka sumpornim dioksidom i dimom predstavlja ozbiljan problem s dalekosežnim posljedicama na prirodne resurse i ljudsko zdravlje.
U INI se očuvanju čistoće zraka poklanja posebna pažnja. Sustavna mjerenja pojedinih značajnih onečišćenja u zraku započela su još 1978. godine. Kontinuirano se mjeri koncentracija SO_2, dima i ugljikovodika (pojedinačnih i ukupnih) u zraku okruženja industrijskih postrojenja INE u Zagrebu na lokaciji industrijske zone Žitnjak, a rezultati se prikazuju u godišnjim izvješćima o čistoći

1 LJ. Wilder, S. Švel-Cerovečki, M. Pejčić, V. Bobić, INA-Industrija nafte d.d. Zagreb, Istraživanje i razvoj
2 D. Pančocha, INA-Industrija nafte d.d. Zagreb, SPC Rafinerija Zagreb

zraka. Vodi se sustavna briga o ispunjavanju zahtjeva i normi zakonodavstva vezanog uz zaštitu okoliša, kako nacionalnog tako i međunarodnog.

Rezultati i diskusija

Mjerenjima su obuhvaćene lokacije INE u Zagrebu (bivše i sadašnje), a uključuju prostore Polimera (tri mjerna mjesta) i Rafinerije Zagreb, kroz vremenski period od travnja 1978. g. do ožujka 1997.g.

Za mjerenje koncentracije sumpornog dioksida u zraku korištena je standardna britanska metoda[2]. Metoda je relativno jeftina i jednostavna, a princip je slijedeći: uzorak zraka poznatog volumena propušta se tijekom 24 sata kroz ispiralicu s razrijeđenom otopinom vodik peroksida, pri ćemu se sumpor dioksid oksidira u sumpornu kiselinu, čija se koncentracija određuje titracijom natrij tetraboratom uz indikator, koji mijenja boju pri pH 4.5. Na istom uređaju sakupljaju se i čestice dima na filter papiru Whatman br.1 standardnog promjere, stvarajući tamnu mrlju. Reflektometrom se, mjereći optičku gustoću, dobiva odgovarajuća težinska koncentracija dima.

Svi rezultati dobiveni mjerenjem uspoređuju se s preporučenim (PV) i graničnim (GV) vrijednostima kakvoće zraka prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka[1], koje su prikazane u tablici 1.

Tablica 1. Preporučene (PV) i granične (GV) vrijednosti kakvoće zraka za sumpor dioksid (SO_2) i dim

	Razdoblje praćenja	Parametar	SO_2 ($\mu g/m^3$)	DIM ($\mu g/m^3$)	Vrijeme usrednjavanja
PV	Cijela godina	PV (C_{srvr})	50	50	24 sata
		PV (C_{max})	125	125	24 sata
			350		1 sat
GV	Cijela godina	GV (C_{50})	80	40-80	24 sata
			120	<40	
		GV (C_{98})	250	150-250	24 sata
			350*	<150	
	Razdoblje loženja (1.10.-31.1.)	GV (C_{50})	130	60-130	24 sata
			180	<60	

C_{srvr} = aritmetička sredina vrijednosti zagađenja na području koje se ocjenjuje u razdoblju vrednovanja
C_{max} = najveća izmjerena koncentracija
C_{98} = koncentracija od koje je samo 2% izmjerenih vrijednosti veće
C_{50} = koncentracija od koje je 50% izmjerenih vrijednosti veće
* = ne smije se prekoračiti uzastopno više od 3 dana

Preporučene vrijednosti kakvoće zraka (PV) su one ispod kojih se, prema dosadašnjim saznanjima, ne očekuje utjecaj na zdravlje ljudi i okoliš, niti pri trajnoj izloženosti, pa predstavljaju prihvatljive vrijednosti za naseljena područja, dok se u prirodnim i zaštićenim područjima ne smiju nikada doseći.

Granične vrijednosti kakvoće zraka (GV) su one ispod kojih se ne očekuje štetno djelovanje na zdrave osobe, ali pri dugotrajnoj izloženosti ovim razinama koncentracija, postoji rizik mogućeg utjecaja na zdravlje osjetljivih skupina (npr. mala djeca, kronični bolesnici), biljke i materijalna dobra, a predstavljaju privremeni cilj za područje treće kategorije kakvoće zraka (čl. 25. Zakona o zaštiti zraka[2]). U području gdje se prekoračuje GV, treba pristupiti radikalnim sanacijskim mjerama.

Prema zakonu o zraku, područja se po stupnju onečišćenosti mogu svrstati u tri kategorije:

I kategorija - područja u kojima nisu prekoračene PV;
II kategorija - područja u kojima nisu prekoračene GV (kakvoća zraka između PV i GV);
III kategorija - područja u kojima su prekoračene GV;

U područjima I kategorije treba poduzimati mjere sprečavanja, kako zbog izgradnje i razvoja područja ne bi došlo do prekoračenja PV. U područjima II kategorije potrebno je izgraditi registar izvora onečišćenja zraka, katastar emisija, utvrditi kritične izvore, te razraditi program za postepeno unapređivanje kakvoće zraka. Konačni cilj za ova područja je postizanje PV. U područjima III kategorije treba odmah identificirati dominantne izvore, hitno razraditi i početi s provođenjem sanacijskog programa, dajući prednost onim akcijama koje će imati najveći učinak, kao i onima koje se mogu najlakše, najbrže ili s najmanje troškova provesti. U

Tablica 2. Srednje i visoke koncentracije SO_2 ($\mu g/m^3$) u Polimerima Zagreb, za razdoblje od 1978. do 1997.g.

Mjerna godina	INSTITUT		DOKI		ETILEN	
	C_{srvr}	C_{max}	C_{srvr}	C_{max}	C_{srvr}	C_{max}
1978/79	37	350				
1979/80	31	391				
1980/81	32	161	35	117	34	108
1981/82	26	117	35	105	31	90
1982/83	23	160	31	446	24	79
1983/84	23	168	28	203	31	106
1984/85	38	253	45	286	53	228
1985/86	23	85	39	84	43	68
1986/87	21	38	28	45	62	99
1987/88	27	68	28	42	48	174
1988/89	28	100	26	155	29	134
1989/90	25	69	20	65	19	60
1990/91	17	44	18	44	18	49
1991/92	30	121	24	60	28	123
1992/93	19	104	23	59	18	48
1993/94	13	48	17	66	10	43
1994/95	8	35	12	35	10	34
1995/96	8	69	8	30	6	20
1996/97	4	13	8	31	9	46
			PV (C_{srvr}) 50µg/m³			
			PV (C_{max}) 125µg/m³			

područjima gdje su postojeće ili postignute razine onečišćenja zraka ≤ GV, mogu se donijeti strože granične vrijednosti i odrediti rok do kojeg se imaju postići.
Mjerenje koncentracije SO_2 i dima u Polimerima Zagreb, obavlja se na tri mjerna mjesta unutar tvorničkog kruga. Jedno mjerno mjesto nalazi se pokraj zgrade Instituta Istraživanja i razvoja INE, drugo u Tvornici polistirena i treće u Etilenu. U SPC Rafineriji Zagreb mjerenja ovih onečišćenja u zraku obavljaju se na jednom mjernom mjestu unutar tvorničkog kruga.
U tablicama 2, 3 i 4 prikazani su rezultati izmjerenih koncentracija SO_2 i dima na svim mjernim mjestima, tijekom 19-godišnjeg perioda mjerenja, a na slikama 1 i 2 grafički je prikazan trend kretanja tih onečišćenja u zraku u istom razdoblju (1978.-1997.g.).

Tablica 3. Srednje i visoke koncentracije dima ($\mu g/m^3$) u Polimerima Zagreb, za razdoblje od 1978. do 1997.g.

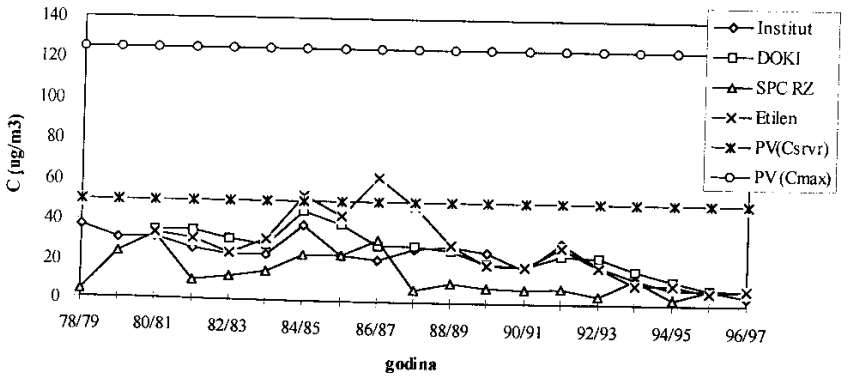
Mjerna godina	INSTITUT		DOKI		ETILEN	
	C_{srvr}	C_{max}	C_{srvr}	C_{max}	C_{srvr}	C_{max}
1978/79	37	350				
1979/80	31	391				
1980/81	32	161	35	117	34	108
1981/82	26	117	35	105	31	90
1982/83	23	160	31	446	24	79
1983/84	23	168	28	203	31	106
1984/85	38	253	45	286	53	228
1985/86	23	85	39	84	43	68
1986/87	21	38	28	45	62	99
1987/88	27	68	28	42	48	174
1988/89	28	100	26	155	29	134
1989/90	25	69	20	65	19	60
1990/91	17	44	18	44	18	49
1991/92	30	121	24	60	28	123
1992/93	19	104	23	59	18	48
1993/94	13	48	17	66	10	43
1994/95	8	35	12	35	10	34
1995/96	8	69	8	30	6	20
1996/97	4	13	8	31	9	46
			PV (C_{srvr})	50µg/m³		
			PV (C_{max})	125µg/m³		

Iz analize podataka mjerenja koncentracije sumpor dioksida i dima u zraku petrokemijskih i rafinerijskih postrojenja na lokaciji industrijskog područja Žitnjak može se zaključiti slijedeće:
Prosječne godišnje koncentracije sumpor dioksida tijekom razdoblja mjerenja od 1978. do 1997. godine, niže su od norme za preporučenu vrijednost kakvoće zraka na svim mjernim mjestima. U mjernoj godini 86/87. dostignuta je vrijednost od 60 $\mu g/m^3$, ali prema tada važećoj smjernici[4] to je bila dozvoljena vrijednost.

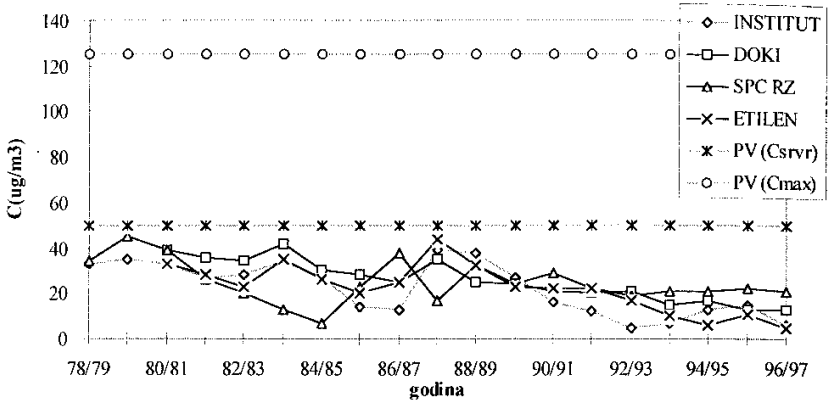
Tablica 4. Srednje i visoke koncentracije SO_2 i dima (u $\mu g/m^3$) u SPC Rafineriji Zagreb, za razdoblje od 1978. do 1997. g.

Mjerna godina	SO_2 (µg/m³)			DIM (µg/m³)		
	C_{srvr}	C_{95}	C_{max}	C_{srvr}	C_{95}	C_{max}
1978/79	4	19	412	34	82	193
1979/80	24	126	834	45	128	638
1980/81	33	103	141	39	105	306
1981/82	10	52	112	26	67	133
1982/83	12	59	103	20	57	136
1983/84	15	53	143	13	31	52
1984/85	23	98	263	7	18	49
1985/86	23	82	416	23	65	95
1986/87	31	123	270	38	112	235
1987/88	6	23	38	17	46	90
1988/89	10	31	119	32	76	160
1989/90	8	36	54	24	78	238
1990/91	7	43	79	29	79	168
1991/92	8	43	94	22	60	183
1992/93	4	19	52	19	57	121
1993/94	13	47	116	21	66	109
1994/95	3	12	59	21	64	98
1995/96	8	31	73	22	53	168
1996/97	8	49	102	21	53	114
			PV (C_{srvr}) 50µg/m³			
			PV (C_{max}) 125µg/m³			

Prosječne vrijednosti koncentracije dima tijekom mjernog razdoblja znatno su niže od vrijednosti norme dozvoljene za preporučenu vrijednost od 50 $\mu g/m^3$.



Slika 1. Trend kretanja SO_2 u zraku industrijske zone Žitnjak



Slika 2. Trend kretanja dima u zraku industrijske zone Žitnjak

Vidljiv je trend smanjenja koncentracije ovih onečišćenja u zraku svih INI-nih pogona na lokaciji industrijske zone Žitnjak tijekom posljednjih godina mjerenja.

Zaključak

U skladu sa Zakonom o zaštiti zraka i Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka ovo se područje prema koncentraciji sumpor dioksida i dima u zraku može svrstati u I kategoriju.

Ovo je samo sumarni prikaz rezultata, dok se bolji uvid u svakodnevno stanje čistoće zraka može dobiti iz dnevnih i mjesečnih koncentracija SO_2 i dima. Uslijed nedostatka vremena i prostora nije sve tako detaljno prikazano, već je namjera autora kroz ovakav prilog pokazati da INA već dugi niz godina radi na određivanju čistoće zraka na lokaciji industrijske zone Žitnjak i da nastoji svim raspoloživim tehničkim sredstvima održati koncentracije SO_2 i dima u granicama ispod preporučenih vrijenosti a koje ne mogu uzrokovati nikakve smetnje ni kod najosjetljivijih osoba pri kontinuiranom djelovanju tijekom cijelog života.

Literatura

1. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, N.N. br. 101/1996
2. The Measurement of atmospheric Pollution, Department of Scientific and Industrial Research, H.M. Stationary Office, London 1957
3. Zakon o zaštiti zraka, N.N. br. 48/1995
4. Granične vrijednosti zagađenosti zraka (GVZ), Prva smjernica Saveza društva (SDČVJ), 1987.

GRAD CRIKVENICA

Ni vrijeme stvaranja Planeta, kopna i mora, vjetrova i klime nije predaleko jer su upravo to činitelji koji su u samim temeljima vrijednosti što Crikvenicu čine draguljem, ne samo zdravstveno-lječilišnog, nego i turizma, koji se obogaćuje svakim narednim stoljećem otkako su Rimljani ovuda protezali svoje prve putove - do Hrvata, koji su njezina istinska povijest. U onom neodređenom vremenu kada su prvotne Stvoriteljeve nakane uskladile vjetrove,temperaturu i duh vlage koji dolazi s mora - a što su ovovjeki znanstvenici imenovali indeksom TWH - počela je budućnost Crkvenic kao turističkog kraja. Rimljani u doba procvata svoga carstva grade u provinciji Vallis vinearija cestu koja povezuje Trsatiku s mjestom nazvanim Seniaie i posebno obilježuju postaju Ad Turres.

Utvrdivši se na području današnje Crikvenice Hrvati u 8. st. spomenute toponime preimenuju u Vinodol, Trsat, Senj, Kotor (Kot-tor). Postajući u 13. st. vlasnicima Vinodola obitelj Frankopan sredinom 14. st. na utoku rječice Dobračine u more grade "crikvu" Blaženoj Djevici Mariji, a stoljeće kasnije Nikola Frankopan uz nju i zadužbinu - pavlinski samostan, u kojem naobrazbu stječe i jedan od najvećih renesansnih minjaturista uopće, Julije Klović.

Pavlini napuštaju potkraj 19. st. samostan, a na njihovo mjesto dolazi Kastelanat. Neposredno prije tog razdoblja Crikvenica je bila središte čitavog Vinodola. I tako, malo-pomalo, povijest ovo mjesto s dominantnim crkveno-obrazovno-umjetničkim značajkama pretvara u turističko središte. Potkraj 19. st. u povijesti svijeta počinje ubrzanje događaja i otkrića u svim područjima ljudskih djelatnosti. U svojim mjerama i posebnostima sljedi i Crikvenica. Gradska se luka gradi 1871., što je bio i preduvjet za otvaranje parobrodske linije Rijeka - Senj.

Slijedi (1888.) uređenje prvog javnog kupališta na Petaku, pa otvaranje prve ljekarne, 1889. godine. Braća Skomerža graditelji su prvog hotela "Nadvojevotkinja Klotilda", što će biti popraćeno prvim turističkim vodič i prvom crikveničkom razglednicom (1898.). Tih godina stari franjevački Kaštel postaje vojno odmaralište, u kojem poslije slušbuju i Vladimir Nazor i Gustav Krklec. Iste godine (1895.) kada je otvoren i hotel "Nadvojevoda Josip" (kasnije "Therapija") i službeno počinje doba zdravstveno-lječilišno-rekreativnog turizma, pa se "Kaštel" pretvara u danas jedan od najljepših crikveničkih hotela. U Crkikvenicu počinju pristizati gosti "plave krvi", tražeći tu zdravlje i užitak, šireći dobar glas o njoj. Stručnjaci u marketingu primijetiti će da je tada 50% gostiju dolazilo u Crikvernicu po preporuci onih koji su tu već jednom boravili.

I tako, putujući od "velikog opraska" i stvaranja svijeta do današnjih dana u kojima pokušavamo sačuvati ono što su nam preci namirili, a ono što su dohodili i prohodili, s različitim nakanam, ostavljali ili uzimali, obilježavajući nas ili obogaćujući, bivajući trenutak ili postajući konstanta - malo je prostora i malo vremena za zaustavljanje i proučavanje krasota čakavštine, značenja glagoljice, mirisa svih "delicija" prirode i ljudskog umjeća. Ostaje uvjerenje da će svaki bjelosvjetski putnik dobrih namjera otići iz Crikvenice s okusom Frankopanske torte na nepcu, koja se našla i na jednoj od prvih srednjeeuropskih gastronomskih vodiča iz 1686. godine i samo riječima hvale na jeziku o ugodi življenja i plemenitosti ljudi Crikvenice.

Crikvenička rivijera - moglo bi kratko stajati u njezinoj osobnoj karti - niska je gotovo spojenih turističkih mjesta: Jadranova, Dramlja, Crikvenice i Selca, s prosječnom nadmorskom visinom od 300 m. Blizina Grada Rijeke (35 km) - prometnog križišta i krčkog aerodroma nužna je pretpostavka kvalitete turističke usluge. Prosječna godišnja temperatura je 14,2 C, a ljetna 23,6 C te s više od 2500 sunčanih sati na godinu.

Prirodne mogućnosti, želja ljudi da žive bolje, crpeći iskustva - dobra i loša, uvjeti su da Crikvenica svoje visoko mjesto na ljestvici hrvatske turističke ponude ne samo zadrži već i podigne, vraćajući stari sjaj za budućnost generacijama koje će ovdje postajati i ostajati, odlazeći samo da bi se vratili zadovoljni bogatstvom i ljepotom koju čuvaju i stvaraju.

Ulazeći u drugo stoljeće organiziranog turizma, temeljne gospodarske grane, Crikvenica je danas na preokretnici u kojoj je već čvrsto definiran odgovor na ključno pitanje - što i kako u budućnosti. Posebnost klimatskih uvjeta, osebujna priroda, obala, već izgrađeni hotelsko-ugostiteljski, zdrastveni i sportski kapaciteti, turistička tradicija te profesionalno iskustvo nameću samo jedan mogući i logičan put - turizam kao glavnu granu gospodarskoga i općeg razvitka uz dalnje unapređenje nužne infrastrukture i kvalitetne ponude i usluge, što znači da Crikvenicu očekuje nužnost preorijentacije sa masovnog turizma, u kojemu je broj noćenja i broj gostiju imao prednost nad kvalitetom i konačnim profitom, na visokokvalitetan turistički proizvod i uslugu. No, ma koliko se naglašavalo da Crikvenicu čine njezini prirodni potencijali najveće su joj bogatstvo ljudi koji će postojeće mogućnosti razvijati i usavršavati na opću i vlastitu dobrobit. Samo svojim sposobnostima i radom stanovnici velikog grada Crikvenice su uspjevali utrostručiti u punoj turističkoj sezoni broj stanovnika grada i kvalitetno ih opslužiti.

Ostvarenje razvojnih programa u funkciji produžetka turističke sezone, koja je sada praktički svedena na dva do tri mjeseca poslovanja, nužnost je da bi se održala i povećala zaposlenost stanovnika našeg grada odnosno da bi se ostvarila visoka kvaliteta života i visok životni standard. Ono što gradska uprava u funkciji prije navedenog čini, nakon što smo locirali nedostatke jest, prije svega, stabilizacija infrastrukturekoja mora biti primjerena potrebama gotovo 40.000 stanovnika koliko ih Grad Crikvenica ima u jeku turističke sezone, u odnosu na domicilnih 11.000. U tom se smislu sanira i izgrađuje novi kanalizacijski sustav, koji mora zadovoljiti najviše ekološke standarde, i koji je nužnost u zaštiti mora kao našeg najvrijednjeg resursa bez čega nema potrebne kvalitete u turizmu, a aktivno se radi i na uređenju prometnica, šetnica, parkirališta, parkova i unapređenju komunalnog standarda.

Ukratko ne manjka nam optimizma, ali realnog optimizma, jer nam se čini da smo krizu kroz koju je prolazio turizam u nas uopće, prošli, te da smo je iskoristili da stare zablude ispravimo, ali i svim snagama krenemo u promoviranje kvalitete na svim razinama. Sigurni smo da će to biti na opću korist, ne samo našeg grada i Županije, već i ukupnoga hrvatskog turizma i gospodarstva, ali i kvalitetnjeg života svakog građanjina.

Ivica Malatestinić

gradonačelnik Grada Crikvenice