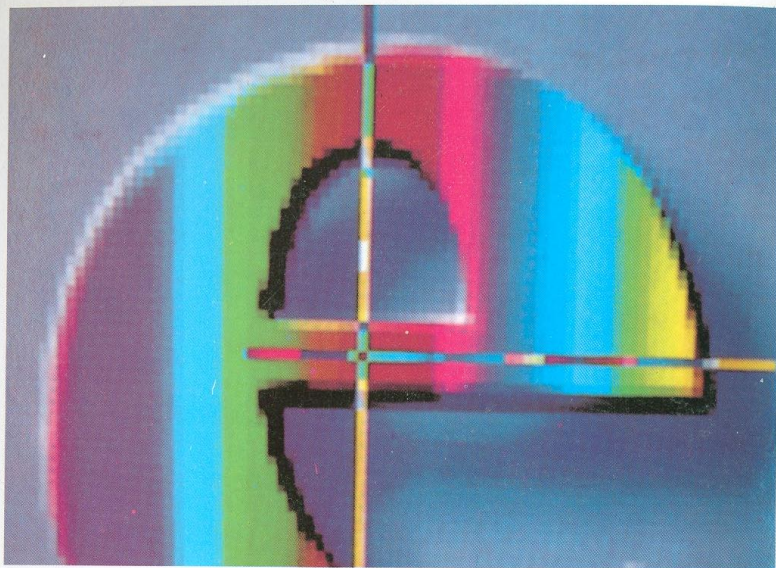




# EKONERG

ISBN 953-6609-02-9



9 789536 609024

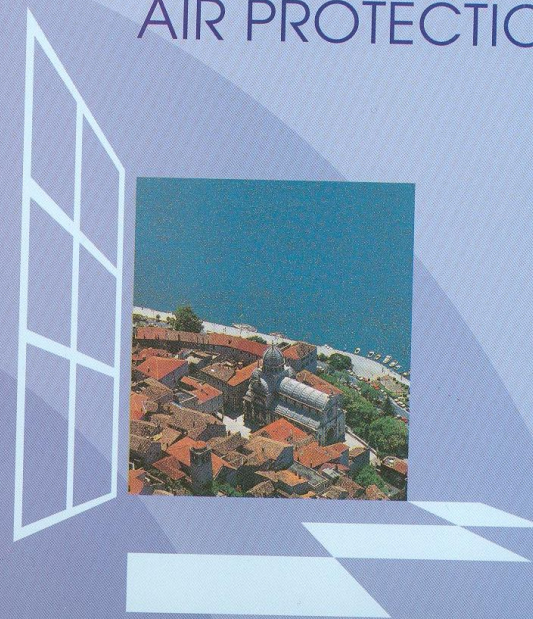
ZAŠTITA ZRAKA • AIR PROTECTION '01



HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA  
CROATIAN AIR POLLUTION PREVENTION ASSOCIATION

## TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP ZAŠTITA ZRAKA '01

THIRD CROATIAN SCIENTIFIC AND PROFESSIONAL ASSEMBLY  
AIR PROTECTION '01



*Zbornik radova  
Proceedings*

ŠIBENIK - SOLARIS, 26. - 29. rujan 2001.  
ŠIBENIK - SOLARIS, CROATIA, september 26-29, 2001

*Izdavač*  
HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA  
Zagreb, Ksaverska cesta 2

*Za izdavača*  
Dr.sc. Vladimira Vadić

*Urednici*  
Prof.dr. Fedor Valić  
Dr.sc. Krešimir Šega

*Tehnički urednik*  
Franjo Vančina

*Recenzenti*  
Prof.dr. Marko Šarić  
Dr.sc. Mirka Fugaš

*Likovno rješenje omota*  
Antun Paunović

*Kompjutorski slog*  
Duško Kosanović  
Nikica Visković

*Tisak*  
mfg-topgraf - Velika Gorica  
Naklada: 300 primjeraka

ISBN 953-6609-02-9

**CIP - Katalogizacija u publikaciji**  
**Nacionalna i sveučilišna knjižnica, Zagreb**

UDK 504.3.06 (063)

HRVATSKI znanstveno stručni skup Zaštita  
zraka (3 ; 2001 ; Šibenik)

Zaštita zraka '01 : zbornik radova / Treći hrvatski  
znanstveno-stručni skup, Šibenik-Solaris 26. - 29. rujna  
2001. ; <urednici Fedor Valić . . . et al.>. - Zagreb :  
Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 2001.

ISBN 953-6609-02-9

I. Zaštita zraka - Zbornik

410919033

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

TREĆI HRVATSKI  
ZNANSTVENO - STRUČNI SKUP

ZAŠTITA ZRAKA '01

ZBORNIK RADOVA

Objavljeni radovi izvorno su autorski te nisu podlijevali lekturi.

Šibenik - Solaris 26.-29. rujna 2001.

## KAZALO

### **Pokrovitelji:**

- ♦Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja
- ♦Ministarstvo znanosti i tehnologije
- ♦Ministarstvo zdravstva
- ♦Hrvatska gospodarska komora

### **Znanstveno-stručni odbor:**

Fedor Valić-predsjednik; Krešimir Šega-dopredsjednik;  
Alica Bajić; Nikola Barbalić; Anđelka Bedrica; Mirka Fugaš;  
Janko Hršak; Vladimir Jelavić; Jasenka Nećak; Milan Sijerković;  
Vladimira Vadić

### **Savjetodavni odbor:**

Božo Kovačević; Jasna Mesarić; Nikola Čabrajec;  
Sanja Milković-Kraus; Branko Gelo; Zdravko Mužek

### **Organizacijski odbor:**

Vladimira Vadić-predsjednica; Mira Šolić-Gavranović-dopredsjednica;  
Vladimir Jelavić; Nataša Kalinić; Živana Lambaša-Belak; Dunja Lipovac;  
Alen Škrbec; Višnja Šojat; Svea Švel-Cerovečki; Franjo Vančina

|                    |    |
|--------------------|----|
| Uvodna riječ ..... | 11 |
|--------------------|----|

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka između<br>drugog i trećeg znanstveno-stručnog skupa ..... | 13 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|

---

### **Uvodna predavanja**

---

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Vadić, V.<br>Organizacija praćenja kakvoće zraka na primjeru grada Zagreba ..... | 17 |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Šega, K., Bešlić, I., Šimić, D.<br>Procjena i modeliranje zdravstvenih učinaka<br>onečišćenja zraka u gradu Zagrebu ..... | 35 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Nećak, J., Jelavić, V.<br>Prvo nacionalno izvješće o promjeni klime u Republici Hrvatskoj ..... | 43 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| Sučić, H.<br>Proračun emisije stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj ..... | 61 |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| Valić, F.<br>Trebali se pripremiti za probleme izazvane vlaknima u zraku? ..... | 73 |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|

---

### **Upravljanje kakvoćom zraka, inspekcija i nadzor**

---

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Šolić Gavranović, M.<br>Upravljanje kakvoćom zraka na lokalnoj razini - primjer grada Siska .... | 89 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Lebincec, I., Barnjak, D., Švel-Cerovečki, S.<br>Interna norma o obveznom izvješćivanju pri ispuštanju opasnih i/ili štetnih<br>tvari u okoliš u funkciji zaštite zraka u INA-Industriji nafte..... | 95 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Švel-Cerovečki, S., Pavlinić, Z.<br>INA – treće desetljeće upravljanja kakvoćom zraka ..... | 101 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Teparić, Z., Barbalić, N., Svedrović, Lj., Bandalović, M.<br><b>Zaštita i poboljšanje kakvoće zraka – bitna značajka djelatnosti<br/>Sektora za termoelektrane HEP-a</b> ..... | 109 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Jakovljević, Ž., Stanić, Z., Surko, D.<br><b>Zaštita zraka kao dio Plana zaštite okoliša termoelektrane Sisak</b> ..... | 119 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ferenčić, M., Vađunec, J., Vadić, V.<br><b>Monitoring stanja okoliša CPS Molve</b> ..... | 127 |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## **Emisije**

|                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Stanić, Z., Glamuzina, H.<br><b>Provedba projekata energetske učinkovitosti Hrvatske elektroprivrede<br/>i mogući utjecaji na smanjenje emisija u zrak</b> ..... | 137 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fijan - Parlov, S., Mesić, M.<br><b>Prethodni rezultati proračuna emisije stakleničkih plinova iz poljoprivrede</b> ... | 143 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Butković, G., Šoštarec, D., Kovačević, Z.<br><b>Smanjivanje emisije SO<sub>2</sub> primjenom uređaja za ispiranje plinova</b> ..... | 153 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Aurer Jezerčić, I., Čolja, D.<br><b>Usporedba rezultata procjene emisije štetnih tvari<br/>iz uređaja za loženje na temelju mjerenja, proračunom<br/>iz masene bilance te s pomoću emisijskih faktora</b> ..... | 159 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Jurić, Ž., Slipac, G.<br><b>Analiza energetskog sektora sa stajališta emisije stakleničkih plinova</b> ... | 167 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Strelar, I.<br><b>Utjecaj oštećenih i dotrajalih dimnjaka<br/>na emisijske karakteristike stacionarnih izvora</b> ..... | 177 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Sudarević, N., Crnčević, M., Buljan, H., Barišić, F.<br><b>Izrada Katastra emisija u zrak na području grada Dubrovnika 1997. - 2000.</b> ... | 183 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Bandalović, M., Barbalić, N., Škrinjar, K., Marijan, G.<br><b>Izvršenje programa uspostave kontinuiranog mjerenja emisije<br/>onečišćujućih tvari u zrak u HEP-ovim termoelektranama</b> ..... | 191 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Pašalić, G., Hršak, J.<br><b>Mjerenje kakvoće zraka na odlagalištu otpada</b> ..... | 199 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Barbalić, N., Marijan, G.<br><b>Nužnost provedbe istraživačkih postupaka pri slijeđenju<br/>svjetskih/europskih uzora u području zaštite kakvoće zraka</b> ..... | 203 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tomašić, V.<br><b>Nove tehnologije za smanjenje emisija u atmosferu</b> ..... | 215 |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Matijašević, Lj., Beer, E., Maren, M., Fabek, R., Cikač, Z.<br><b>Apsorpcija otpadnih plinova pri procesu proizvodnje uree</b> ..... | 223 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## **Onečišćenje vanjske atmosfere - imisije**

|                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Šišović, A., Vadić, V., i Škrbec, A.<br><b>Usporedba masenih koncentracija PAU mjerenih<br/>istovremeno u gradskom i seoskom području</b> ..... | 233 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Šojat, V., Borovečki, D., Gliha, Z. 241<br><b>Usporedba taloženja onečišćenja iz atmosfere metodom otvorenog i<br/>automatskog uzorkovača oborine na meteorološkoj postaji Zadar</b> ..... | 241 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Alebić-Juretić, A., Matković, N.<br><b>Prvi podaci o radu automatske stanice za mjerenje<br/>onečišćenja zraka na području Riječkog zaljeva</b> ..... | 249 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Čačković, M., Šega, K., Vadić, V., Bešlić, I., Šoljić, Z.<br><b>Sezonski utjecaj na sadržaj kiselih komponenti<br/>u respirabilnoj frakciji lebdećih čestica u zraku</b> ..... | 255 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Jaković, L., Vađunec, J.<br><b>Daljnja mjerenja sadržaja žive u zraku na plinskom polju Molve</b> ..... | 261 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Herceg Romanić, S., Krauthacker, B.<br><b>Sezonske varijacije razina polikloriranih bifenila u zraku</b> ..... | 267 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Pavlinić, Z., Korunić-Košćina, S., Smajila, S.<br><b>Kakvoća zraka u okruženju industrijskog<br/>postrojenja INA-rafinerije nafte Rijeka</b> ..... | 273 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

Avirović, G., Božičević, K., Džajo, M.

**Imisijske koncentracije dušikovog dioksida na kutinskom području . . . . . 283**

Marović, G., Senčar, J., Šega, K., Bešlić, I.

**Lebdeće čestice - doprinos ukupnoj beta aktivnosti  
zraka i brzini ekpozicijske doze . . . . . 291**

Hršak, J.

**Razine teških metala u zraku Zagreba u razdoblju 1981-2000. godine . . . . 297**

Čuljak, Z., Palijan, A., Santo, V., Bertić, N., Gorjanski, D.

**Praćenje koncentracije peludi alergogenih biljaka u zraku . . . . . 303**

Kalinić, N., Hršak, J., Šišović, A., Šega, K., Vadić, V.

**Koncentracije ukupnih fenola u zraku izmjerenih  
u okolini kemijske industrije . . . . . 307**

---

## **Razvoj i provjera metoda**

---

Pehnec, G., Vadić, V., Hršak, J.

**Usporedba metoda mjerenja ozona u zraku . . . . . 315**

Bešlić, I., Šega, K.

**Gravimetrijsko određivanje koncentracija  
lebdećih čestica - zahtjevi točnosti mjerenih parametara . . . . . 323**

Bešlić, I., Šega, K.

**Pouzdanost uređaja za sakupljanje uzoraka PM10  
vlastite izrade - usporedba s europskim standardom EN 12341 . . . . . 329**

Borovečki, D., Gliha, Z., Šojat, V.

**Međulaboratorijska provjera metoda za analizu iona u oborini . . . . . 335**

Vasilić Ž., Drevenkar V., Bešlić I., Šega K.

**Organoklorovi pesticidi i poliklorirani bifenili  
u uzorcima lebdećih čestica sakupljenim u Zagrebu . . . . . 339**

---

## **Procjena izloženosti i učinci**

---

A. Škrbec, J. Hršak, V. Vadić, I. Balagović

**Prisutnost talija u tlu kao posljedica  
emisije čestica kod proizvodnje cementa . . . . . 349**

Šimić, D., Pavlović, M., Šega, K., Hršak, J., Vadić, V., Šojat, V.

**Povezanost mortaliteta u starijoj dobi i onečišćenja zraka u Zagrebu . . . . 355**

Miščević, Lj., Hrabak-Tumpa, G., Sijerković, M.

**Meteorološki čimbenici i ekološka gradnja . . . . . 363**

---

## **Kakvoća zraka u funkciji turizma**

---

Špirić, Z.

**Bio-monitoring – Potpora razvoju turizma u Hrvatskoj . . . . . 375**

Vadić, V., Hršak, J., Kalinić, N., Mihelčić, V., Lambaša-Belak, Ž.

**Kategorizacija zraka u Nacionalnom parku Kornati . . . . . 383**

## UVODNA RIJEČ

Ovo je treći hrvatski znanstveno-stručni skup o zaštiti zraka nakon “Zaštite zraka 97” i “Zaštite zraka 99”. Ovo je treći puta da okupljamo gotovo sve znanstvenike i stručnjake koji se aktivno bave problemima onečišćavanja zraka i predlaganjem rješenja koja će doprinjeti smanjenju tih problema u Hrvatskoj, a u nekim slučajevima i šire. I ovoga puta objavljujemo Zbornik radova, a prva dva su ocijenjena kao vrlo kvalitetni i suvremeni, te su prihvaćeni kao nastavni materijali za neke visokoškolske programe.

Za Skup “Zaštita zraka 2001” prihvaćeno je više od 40 priloga od 90 autora i koautora. Kao i za prijašnje znanstveno-stručne skupove, tako i za Skup “Zaštita zraka 2001” izabrane su teme koje su najznačajnije za održavanje zadovoljavajuće kakvoće zraka i za učinkovitu primjenu odgovarajućeg zakonodavstva: Upravljanje kakvoćom zraka, inspekcija i nadzor; Emisije; Onečišćenja vanjske atmosfere – imisije; Procjena izloženosti i učinci; Razvoj i provjera metoda. Za ovaj sastanak predviđena je i nova aktualna tema: Kakvoća zraka u funkciji turizma. Skup započinje s pet uvodnih izlaganja pozvanih istaknutih stručnjaka.

Broj autora, a isto tako i broj drugih prijavljenih sudionika, pokazuje razinu interesa za tematiku Skupa, a vjerojatno i na povoljnu ocjenu do sada održanih skupova. Na istoj liniji je i imenovanje našeg Hrvatskog udruženja za zaštitu zraka za domaćina i organizatora iduće Međunarodne konferencije o zaštiti zraka (IUAPPA – International Union of Air Pollution Prevention and Environmental Protection Associations) koja će biti održana u rujnu 2003. godine u Dubrovniku. To je bez sumnje značajno priznanje Međunarodne Unije za zaštitu zraka našem Udruženju za dosadašnje sve istaknutije djelatnosti. Vjerujemo da ćemo i za ovaj do sada najteži zadatak imati svesrdnu podršku svih naših članova i prijatelja.

*Prof.dr.sc. Fedor Valić*

Predsjednik Hrvatskog udruženja za zaštitu zraka

i

Znanstveno-stručnog odbora Skupa

## **HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA IZMEĐU DRUGOG I TREĆEG ZNANSTVENO-STRUČNOG SKUPA**

Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka (Udruženje) kao dobrovoljna, stručna, znanstvena i društvena nevladina organizacija, koja se bavi razvijanjem, unapređenjem i popularizacijom zaštite zraka od onečišćenja danas broji 157 članova.

Članovi Udruženja i u ovom su razdoblju pružali stručnu pomoć pri izradi podzakonskih propisa, te nastavili s radom u TO-146 "Kakvoća zraka" pri Državnom zavodu za normizaciju i mjeriteljstvo.

Tijekom protekle dvije godine održano je više sastanaka Upravnog odbora Udruženja na koje su uvijek pozivani i članovi Nadzornog odbora i Suda časti. Na tim sastancima rješavani su svi tekući poslovi važni za normalno poslovanje Udruženja.

Na skupštini 1997. godine dogovoreno je da ćemo svake druge godine održavati veliki znanstveno-stručni skup (kongres), a u godini u kojoj ne održavamo kongres biti će organiziran stručni seminar. Tako smo u 2000. godini od 15-17. lipnja organizirali, u suradnji s Institutom za medicinska istraživanja i medicinu rada te firmom HORIBA GmbH, seminar "Unapređenje metoda mjerenja i harmonizacija mreža za praćenje onečišćenja zraka (emisije i imisije) u Tullnu, Austrija.

U okviru seminara bila su prvi dan organizirana predavanja o automatskom imisijskom monitoringu u Grazu uz obilazak jedne mjerne postaje. Drugi dan sudionici seminara posjetili su pogon firme HORIBA, a zatim je bio organiziran obilazak termoelektrane Durnrohr, te upoznavanje s praćenjem emisija na postrojenju. U okolišu termoelektrane radi i 6 imisijskih postaja, a provode se i pokusi biomonitoringa na kulturi kelja. Treći dan bio je organiziran izlet brodom po Dunavu. Seminaru su prisustvovala 34 sudionika, svi članovi našeg Udruženja.

Županija Istarska, županija Primorsko-goranska - grad Pula, općina Vodnjan, Urbis 72 Pula i Hrvatsko udruženje za promicanje skrbi o prostoru organizirali su na Brijunima od 18-21. listopada 2000. stručni skup "Prostorno uređenje, građenje i zaštita okoliša u Republici Hrvatskoj na lokalnoj razini". Skup je bio organiziran u suradnji s Hrvatskim udruženjem za zaštitu zraka. Skupu je prisustvovalo nekoliko članova našeg Udruženja. U lipnju 2000. godine tiskan je tematski broj časopisa "Arhiv za higijenu rada i toksikologiju" posvećen zaštiti zraka, a gost urednik bila je tajnica Udruženja dr.sc. Vladimira Vadić. U časopisu je tiskano 8 tematskih članaka na engleskom jeziku.

U prosincu 1999. i u siječnju 2000. godine izašli su tematski brojevi časopisa "Gospodarstvo i okoliš" posvećeni zaštiti zraka. Gost urednik je također bila tajnica Udruženja dr.sc. Vladimira Vadić, a u časopisima je tiskano i više tematskih članaka.

Od međunarodnih aktivnosti u Madridu je od 3. do 6. ožujka 1999. godine održana 2nd International Conference "Urban Air Quality", Measurement, Modelling and Management na kojoj su sudjelovala 2 sudionika (članovi Udruženja) s 2 referata.

U Edinburgu je od 8. do 13. kolovoza 1999. održan svjetski kongres “Indoor Air 99” na kojem su također sudjelovala 2 sudionika (članovi Udruženja) s 2 referata.

Od 25. do 28. listopada 1999. godine, u Brightonu, Velika Britanija, održana je internacionalna konferencija “Environmental Protection 1999” u okviru koje je svečano proslavljena 100 godišnjica postojanja i rada NSCA (National Society for Clean Air) Velike Britanije, najstarijeg i najdjelotvornijeg udruženja na svijetu. Također su tom prilikom održani godišnji sastanci Executive Committee IUAPPA (International Union of Air Pollution Prevention and Environmental Protection Associations) i EFCA (European Federation of Clean Air and Environmental Protection Associations) gdje smo aktivno sudjelovali na konferenciji, sastancima i proslavi.

U Pragu je od 11. do 14. ožujka 2000. godine održana 12th Regional Central European Conference IUAPPA kojoj je prisustvovalo 6 sudionika iz Hrvatske, od toga troje su članovi Udruženja, s referatima. Članovi Udruženja bili su i voditelji u svim sekcijama. U okviru konferencije održan je i sastanak International Board IUAPPA kojem je prisustvovala kao član dr.sc. Vladimira Vadić. Kako je direktor IUAPPA gospodin Richard Mills morao ranije napustiti Prag, ona je u ime IUAPPA zatvorila konferenciju.

U Limi, Peru održan je 28-30. studenog 2000. godišnji sastanak International Board IUAPPA. Na sastanku je jednoglasno odlučeno da naše Udruženje organizira 2003. godine u Dubrovniku svoj četvrti nacionalni znanstveno-stručni skup kao internacionalnu konferenciju IUAPPA.

U Loutrakiju, u Grčkoj je od 19-23. travnja 2001. godine održana 3rd International Conference “Urban Air Quality” Measurment, Modelling and Management na kojoj su sudjelovala 2 suradnika, članovi Udruženja s referatima. U Utrechtu, u Nizozemskoj je 8. lipnja 2001. održan sastanak Executive Committee EFCA na kojem smo aktivno sudjelovali, a raspravljalo se o unapređenju rada i preustroju te organizacije.

Od 26. do 31. kolovoza 2001. godine održan je u Seoulu, u Koreji 12th World Clean Air and Environment Congress na kojem su sudjelovala četiri sudionika iz Hrvatske, od toga tri člana Udruženja s pet referata.

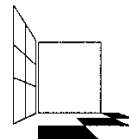
U okviru kongresa održani su sastanci International Boarda IUAPPA i Executive Committee EFCA.

Aktivno sudjelovanje na svjetskim kongresima i internacionalnim konferencijama o čistom zraku omogućilo je članovima Udruženja izmjenu vrlo korisnih iskustava o pristupu strategiji zaštite zraka od onečišćenja s kolegama iz drugih zemalja. U europskim i svjetskim razmjerima primijećen je daljnji značajan napredak u radu našeg Udruženja što je posebno istaknuto i pohvaljeno na sastancima Executive Committee EFCA i International Board IUAPPA, a to je na kraju rezultiralo dobivanjem organizacije Internacionalne konferencije IUAPPA 2003. godine u Dubrovniku.

*Dr.sc. Vladimira Vadić*

Tajnica Hrvatskog Udruženja za zaštitu zraka i  
Predsjednica organizacijskog odbora Skupa

## *Uvodna predavanja*



Vadić, V.<sup>1</sup>

## Organizacija praćenja kakvoće zraka na primjeru grada Zagreba

**Sažetak:** U radu je prikazana kategorizacija dijelova grada (centar, sjever, zapad, istok i jug) prema stupnju onečišćenosti zraka na osnovu Zakona o zaštiti zraka i Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. Rezultati su dani za cjelokupno razdoblje praćenja, tj. za svaku pojedinu postaju od početka mjerenja na njoj za svako onečišćenje koje se na toj postaji prati. U radu je također prikazano kretanje srednjih godišnjih vrijednosti svih onečišćenja za razdoblje praćenja 1996-2000. godina za tri mjerne postaje koje su u GEMS/AIR City Air Quality Trend Programme. Dan je osvrt na dosadašnji razvoj mjernе mreže u Zagrebu, njenu harmonizaciju, unapređenje i daljnji razvoj.

### Air Quality Monitoring in Zagreb

**Summary:** This paper gives a categorization of five areas in Zagreb (city centre, northern, eastern, southern and western parts of the city) by air quality in accordance with the Law on air quality protection in Croatia and the Ordinance on the recommended and limit values. The paper presents measuring results of general and specific pollutants in Zagreb with an ongoing air quality surveillance. The results refer to the entire surveillance period in each measuring site where the surveillance has been performed. The paper also presents trends of annual mean values for all pollutants on three measuring sites included in GEMS/AIR City Air Quality Trend Programme for the measuring period 1996-2000. A review on the development of monitoring network in Zagreb, its harmonization, and the other ongoing promotion and progress in future is also given in this paper.

### UVOD

Organizacija mjerne mreže za praćenje onečišćenja zraka na nekom urbanom području dinamički je proces koji se mijenja, harmonizira i unapređuje u ovisnosti o novim znanstvenim saznanjima o štetnosti sve više novih spojeva koji bi mogli biti prisutni u vanjskom zraku. Njihove se razine moraju kontinuirano pratiti da bi se mogao utvrditi njihov štetan utjecaj na zdravlje ljudi i okoliš i poduzeti mjere zaštite.

---

<sup>1</sup> Vladimira Vadić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, ZAGREB

U Zagrebu je praćenje kakvoće zraka započelo 1963. godine određivanjem sumporova dioksida i dima na tri mjerne postaje. Godine 1972. mjerna mreža se proširila na određivanje ukupnih lebdećih čestica i metala olova, kadmija i mangana u ukupnim lebdećim česticama, također na tri mjerne postaje.

Iste, 1972. godine, Jedinica za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, postaje suradni Laboratorij Svjetske zdravstvene organizacije (SZO) i ostaje to još i danas. Od 1972. godine Jedinica prolazi provjeru kakvoće rada QA/QC preko SZO, a podaci iz Zagreba, s tri mjerne postaje, ulaze u okviru GEMS/AIR programa (Global Environmental Monitoring System) u svjetsku bazu podataka preko SZO.

U Zagrebu se 1994. godine započelo s određivanjem dušikova dioksida, a 1996. godine s određivanjem ozona.

Mjerna mreža u Zagrebu se 1998. godine proširila na određivanje sitnih čestica  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$  aerodinamičkog promjera 10 i 2,5  $\mu m$ , te metala olova, kadmija i mangana u njima.

Praćenje ukupne taložne tvari provodio je do 1998. godine Zavod za javno zdravstvo grada Zagreba, a od 1998. to je preuzeo Institut koji u ukupnoj taložnoj tvari određuje o olovo, kadmij i talij.

U 2000. godini u gradu se započelo s praćenjem policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) u lebdećim česticama, u zraku.

Broj trajnih mjernih postaja za praćenje trenda onečišćenja u nekom naselju ovisi o veličini naselja i o konfiguraciji terena. Za Zagreb, koji ima nešto manje od milijun stanovnika, trend onečišćenja, odnosno kakvoće zraka, trebao bi se pratiti na 5 ili više mjernih postaja (1).

Harmonizacija mjerne mreže u Zagrebu krenula je u tom pravcu, tj. postavljeno je 5 mjernih postaja smještenih u centru grada, te u sjevernom, zapadnom, južnom i istočnom dijelu grada. Na tim postajama prate se danas razine koncentracija  $SO_2$ , dima i  $NO_2$  te količina ukupne taložne tvari i metala olova, kadmija i talija u ukupnoj taložnoj tvari.

Ukupne lebdeće čestice i metali u njima pratili su se do 2000. godine na tri mjerne postaje (centar, sjever i zapad), a od 2001. započelo se s njihovim praćenjem i u istočnom dijelu grada. Nadamo se da ćemo uskoro uključiti i određivanja tih onečišćenja i na jugu Zagreba.

Ozon se trenutno prati na četiri mjerne postaje (centar, sjever, zapad i jug) te se također očekuje uskoro početak praćenja i u istočnom dijelu grada.

Razine lebdećih čestica  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$  te policikličkih aromatskih ugljikovodika prate se za sada samo u sjevernom dijelu grada.

U ovom radu statistički su obrađeni rezultati praćenja  $SO_2$ , dima, ukupnih lebdećih čestica i metala olova, kadmija i mangana u ukupnim lebdećim česticama,  $NO_2$ , ozona,  $PM_{10}$ , ukupne taložne tvari i metala olova, kadmija i talija u ukupnoj taložnoj tvari, te PAU odnosno njihovog najznačajnijeg predstavnika benzo-a-pirena (BaP) u lebdećim česticama tijekom cjelokupnog razdoblja praćenja, tj. za svaku pojedinu postaju od početka mjerenja na njoj za svako onečišćenje koje se na toj postaji prati.

Rezultati su uspoređeni s PV i GV vrijednostima prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (2) i Zakonu o zaštiti zraka (3).

Na osnovu dobivenih rezultata u ovom je radu prikazana kategorizacija sjevernog, istočnog, zapadnog, južnog i centralnog dijela Zagreba s obzirom na stupanj onečišćenja zraka mjerenim onečišćenjima.

U radu je također prikazano kretanje srednjih godišnjih vrijednosti  $SO_2$ , ukupnih lebdećih čestica,  $NO_2$  i ozona za razdoblje praćenja 1996-2000. godina za tri mjerne postaje u sjevernom, zapadnom i centralnom dijelu grada.

## UZORAK I METODE

$SO_2$ , dim, ukupne lebdeće čestice i metali Pb, Cd i Mn u ukupnim lebdećim česticama,  $PM_{10}$ , ozon i PAU određeni su kontinuiranim aktivnim sakupljanjem tijekom 24 sata, te analizom sakupljenih uzoraka u laboratoriju (4-10).

$NO_2$  je sakupljan pasivnim sakupljačima tijekom 24 sata i određen u laboratoriju (11).

Uzorci ukupne taložne tvari i metala u njoj sakupljeni su kao mjesečni uzorci i nakon toga analizirani u laboratoriju (12,13).

Na mjernoj postaji u sjevernom dijelu grada dnevna kolebanja  $SO_2$ ,  $NO_2$  i ozona praćena su automatskim analizatorima.

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Sumporov dioksid

Kategorizacija sjevernog, zapadnog, istočnog i južnog dijela Zagreba te njegovog centra s obzirom na razine  $SO_2$  u zraku tijekom cjelokupnog razdoblja praćenja prikazana je u tablici 1. Šezdesetih godina kakvoća zraka u Zagrebu bila je III. kategorije na svim mjernim postajama. U centru grada i u njegovom zapadnom dijelu, uz neke varijacije, koncentracije  $SO_2$  zadržale su se na razini III. kategorije tijekom sedamdesetih i osamdesetih. U to vrijeme u sjevernom i istočnom dijelu grada koncentracije  $SO_2$  bile su uglavnom na razinama II. kategorije. Kontrolom goriva, plinifikacijom grada te izgradnjom termoelektrana-toplana u gradu je prisutan padajući trend koncentracija  $SO_2$  te su od 1996. godine koncentracije  $SO_2$  u svim dijelovima grada na razini I. kategorije.

### Crni dim

U tablici 2 prikazana je kategorizacija istih gradskih područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka crnim dimom.

Početak mjerenja šezdesetih godina koncentracije dima bile su u centru grada i u njegovom zapadnom dijelu na razini III. kategorije, a u sjevernom dijelu II. kategorije. I kod dima je zabilježen padajući trend koncentracija iz III. u II., pa onda u I. kategoriju kakvoće zraka. U devedesetim godinama, uz neke varijacije, koncentracije dima na svim postajama su na razini I. kategorije.

### Ukupne lebdeće čestice

U tablici 3 prikazana je kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja ukupnim lebdećim česticama.

Sedamdesetih godina, kada su se ukupne lebdeće čestice počele određivati, u Zagrebu su koncentracije bile na svim mjernim postajama III. kategorije. Osamdesetih godina koncentracije se snizuju na razinu II. kategorije gdje se uglavnom zadržavaju i u devedesetim godinama. 1991-1994. i 1999. u zapadnom, a 1999. i 2000. godine u sjevernom dijelu grada koncentracije su bile na razini I. kategorije.

### Metali olovo, kadmij i mangan u ukupnim lebdećim česticama

U tablici 4 prikazana je kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka olovom u ukupnim lebdećim česticama, u tablici 5 isto za kadmij, a u tablici 6 za mangan.

Dobiveni rezultati pokazuju da su koncentracije olova tijekom cijelog razdoblja mjerenja bile I. kategorije na svim postajama osim 1977. u centru grada i 1980 u sjevernom dijelu grada.

Kod kadmija i mangana nije bilo takvih varijacija, te su koncentracije tijekom svih godina mjerenja bile na razini I. kategorije.

### Dušikov dioksid

Zrak je u Zagrebu u okolici svih mjernih postaja s obzirom na stupanj onečišćenja dušikovim dioksidom bio umjereno onečišćen, na razini II. kategorije, tijekom cijelog razdoblja mjerenja koje je započelo 1994. godine (tablica 7).

### Ozon

Mjerenje koncentracija ozona u gradu pokazuje da one nisu visoke. Razine ozona, koji je jako reaktivan, brzo izreagira s ostalim onečišćenjima, posebice dušikovim oksidima i organskim radikalima, bile su na svim mjernim postajama I. kategorije (tablica 8).

TABLICA 1 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka sumporovim dioksidom

| Godina | I. kategorija<br>C<PV | II. kategorija<br>PV<C<GV | III. kategorija<br>C>GV |
|--------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1963.  |                       |                           | △ ● □                   |
| 1964.  |                       |                           | △ ● □                   |
| 1965.  |                       |                           | △ ● □                   |
| 1966.  |                       |                           | △ ● □                   |
| 1967.  |                       |                           | △ ● □                   |
| 1968.  |                       |                           | △ ● □                   |
| 1969.  |                       |                           | △ ● □ ■                 |
| 1970.  |                       |                           | △ ● □ ■                 |
| 1971.  |                       |                           | △ ● □ ■                 |
| 1972.  |                       | ●                         | △ □ ■                   |
| 1973.  |                       |                           | △ ● □ ■                 |
| 1974.  |                       | ●                         | △ □ ■                   |
| 1975.  |                       |                           | △ ● □ ■                 |
| 1976.  |                       | ■                         | △ ● □                   |
| 1977.  |                       | ●                         | △ □ ■                   |
| 1978.  |                       | ● ■                       | △ □                     |
| 1979.  |                       | ● □ ■                     | △                       |
| 1980.  |                       | ● □ ■                     | △                       |
| 1981.  |                       | △ ● □ ■                   |                         |
| 1982.  | ●                     | △ □ ■                     |                         |
| 1983.  |                       | ● ■                       | △ □                     |
| 1984.  |                       | ●                         | △ □ ■                   |
| 1985.  |                       | ● ■                       | △ □                     |
| 1986.  | ○                     | ● ■                       | △ □                     |
| 1987.  | ○                     | ● □ ■                     | △                       |
| 1988.  | ○                     | ● ■                       | △ □                     |
| 1989.  | ●                     | ■ ○                       | △ □                     |
| 1990.  | ●                     | △ □ ■ ○                   |                         |
| 1991.  | ● □ ○                 | △ ■                       |                         |
| 1992.  | ● ■ ○                 | △ □                       |                         |
| 1993.  | △ ● ■ ○               | □                         |                         |
| 1994.  | △ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1995.  | △ ● ■ ○               | □                         |                         |
| 1996.  | △ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1997.  | △ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1998.  | △ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1999.  | △ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 2000.  | △ ● □ ■ ○             |                           |                         |

△ - centar

● - sjever

□ - zapad

■ - istok

○ - jug

TABLICA 2 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka crnim dimom

| Godina | I. kategorija<br>C<PV | II. kategorija<br>PV<C<GV | III. kategorija<br>C>GV |
|--------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1963.  |                       | ●                         | Δ                       |
| 1964.  |                       | ●                         | Δ □                     |
| 1965.  |                       | ●                         | Δ □                     |
| 1966.  |                       | ●                         | Δ □                     |
| 1967.  |                       | ●                         | Δ □                     |
| 1968.  |                       | ●                         | Δ □ ■                   |
| 1969.  |                       | ●                         | Δ □ ■                   |
| 1970.  |                       | ●                         | Δ □ ■                   |
| 1971.  |                       |                           | Δ ● □ ■                 |
| 1972.  |                       | ● □                       | Δ ■                     |
| 1973.  |                       | ● □                       | Δ ● ■                   |
| 1974.  |                       | ● □                       | Δ ■                     |
| 1975.  |                       | ●                         | Δ □ ■                   |
| 1976.  |                       | ●                         | Δ □ ■                   |
| 1977.  |                       | ● □ ■                     | Δ                       |
| 1978.  |                       | ● □ ■                     | Δ                       |
| 1979.  | □                     | Δ ● ■                     |                         |
| 1980.  |                       | ● □ ■                     | Δ                       |
| 1981.  |                       | Δ ● □ ■                   |                         |
| 1982.  | Δ ■                   | ● □                       |                         |
| 1983.  |                       | Δ ● □                     | ■                       |
| 1984.  | ● □                   | Δ ■                       |                         |
| 1985.  | ● ■                   | Δ □                       |                         |
| 1986.  | ● ■ ○                 | Δ □                       |                         |
| 1987.  | Δ ● □ ○               | ■                         |                         |
| 1988.  | Δ ● ○                 | □ ■                       |                         |
| 1989.  | Δ ● □                 | ■ ○                       |                         |
| 1990.  | Δ ● □ ○               | □                         |                         |
| 1991.  | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1992.  | Δ ● ○                 | □ ■                       |                         |
| 1993.  | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1994.  | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1995.  | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1996.  | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1997.  | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1998.  | Δ ● ■ ○               | □                         |                         |
| 1999.  | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 2000.  | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |

Δ - centar   ● - sjever   □ - zapad   ■ - istok   ○ - jug

TABLICA 3 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnim lebdećim česticama

| Godina | I. kategorija<br>C<PV | II. kategorija<br>PV<C<GV | III. kategorija<br>C>GV |
|--------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1972.  |                       |                           | Δ ● □                   |
| 1973.  |                       |                           | Δ ● □                   |
| 1974.  |                       |                           | Δ ● □                   |
| 1975.  |                       |                           | Δ ● □                   |
| 1976.  |                       | ●                         | Δ □                     |
| 1977.  |                       |                           | Δ ● □                   |
| 1978.  |                       |                           | Δ ● □                   |
| 1979.  |                       | ●                         | Δ □                     |
| 1980.  |                       | Δ                         | ● □                     |
| 1981.  |                       | Δ □                       | ●                       |
| 1982.  |                       | Δ □                       | ●                       |
| 1983.  |                       | Δ ● □                     |                         |
| 1984.  |                       | ●                         | Δ □                     |
| 1985.  |                       | Δ ● □                     |                         |
| 1986.  |                       | ● □                       | Δ                       |
| 1987.  |                       | Δ ● □                     |                         |
| 1988.  |                       | ● □                       | Δ                       |
| 1989.  |                       | Δ ● □                     |                         |
| 1990.  |                       | Δ ● □                     |                         |
| 1991.  | □                     | Δ ●                       |                         |
| 1992.  | □                     | Δ ●                       |                         |
| 1993.  | □                     | Δ ●                       |                         |
| 1994.  | □                     | Δ ●                       |                         |
| 1995.  |                       | Δ ● □                     |                         |
| 1996.  |                       | Δ ● □                     |                         |
| 1997.  |                       | Δ ● □                     |                         |
| 1998.  |                       | Δ ● □                     |                         |
| 1999.  | ● □                   | Δ                         |                         |
| 2000.  | ●                     | Δ □                       |                         |

Δ - centar   ● - sjever   □ - zapad

TABLICA 4 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka olovom u ukupnim lebdećim česticama

| Godina | I. kategorija<br>C<PV | II. kategorija<br>PV<C<GV | III. kategorija<br>C>GV |
|--------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1972   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1973   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1974   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1975   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1976   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1977   | ● □                   | △                         |                         |
| 1978   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1979   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1980   | △ □                   | ●                         |                         |
| 1981   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1982   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1983   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1984   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1985   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1986   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1987   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1988   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1989   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1990   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1991   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1992   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1993   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1994   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1995   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1996   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1997   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1998   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1999   | △ ● □                 |                           |                         |
| 2000   | △ ● □                 |                           |                         |

△ - centar ● - sjever □ - zapad

TABLICA 5 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka kadmijem u ukupnim lebdećim česticama

| Godina | I. kategorija<br>C<PV | II. kategorija<br>PV<C<GV | III. kategorija<br>C>GV |
|--------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1972   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1973   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1974   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1975   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1976   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1977   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1978   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1979   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1980   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1981   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1982   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1983   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1984   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1985   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1986   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1987   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1988   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1989   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1990   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1991   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1992   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1993   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1994   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1995   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1996   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1997   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1998   | △ ● □                 |                           |                         |
| 1999   | △ ● □                 |                           |                         |
| 2000   | △ ● □                 |                           |                         |

△ - centar ● - sjever □ - zapad

TABLICA 6 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka manganom u ukupnim lebdećim česticama

| Godina | I. kategorija<br>$C < PV$ | II. kategorija<br>$PV < C < GV$ | III. kategorija<br>$C > GV$ |
|--------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 1972   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1973   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1974   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1975   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1976   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1977   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1978   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1979   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1980   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1981   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1982   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1983   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1984   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1985   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1986   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1987   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1988   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1989   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1990   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1991   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1992   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1993   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1994   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1995   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1996   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1997   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1998   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 1999   | △ ● □                     |                                 |                             |
| 2000   | △ ● □                     |                                 |                             |

△ - centar ● - sjever □ - zapad

TABLICA 7 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka dušikovim dioksidom

| Godina | I. kategorija<br>$C < PV$ | II. kategorija<br>$PV < C < GV$ | III. kategorija<br>$C > GV$ |
|--------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 1994   |                           | △ ● □ ■ ○                       |                             |
| 1995   |                           | △ ● □ ■ ○                       |                             |
| 1996   |                           | △ ● □ ■ ○                       |                             |
| 1997   |                           | △ ● □ ■ ○                       |                             |
| 1998   |                           | △ ● □ ■ ○                       |                             |
| 1999   |                           | △ ● □ ■ ○                       |                             |
| 2000   |                           | △ ● □ ■ ○                       |                             |

△ - centar ● - sjever □ - zapad ■ - istok ○ - jug

TABLICA 8 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ozonom

| Godina | I. kategorija<br>$C < PV$ | II. kategorija<br>$PV < C < GV$ | III. kategorija<br>$C > GV$ |
|--------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 1996   | △ ● ○                     |                                 |                             |
| 1997   | △ ● ○                     |                                 |                             |
| 1998   | △ ● ○                     |                                 |                             |
| 1999   | △ ● □ ○                   |                                 |                             |
| 2000   | △ ● □ ○                   |                                 |                             |

△ - centar ● - sjever □ - zapad ○ - jug

#### Lebdeće čestice $PM_{10}$

Toksični sadržaji ugljika, sumpora, teških metala i ostalih onečišćenja vezani su u frakcijama lebdećih čestica malih promjera, u potpunosti na česticama promjera manjeg od  $10 \mu m$  ( $PM_{10}$ ), odnosno  $2,5 \mu m$  ( $PM_{2,5}$ ). To su ujedno frakcije čestica koje pri udisanju dopiru do nižih dišnih puteva ( $PM_{10}$ ), odnosno u toraks ( $PM_{2,5}$ ), te su odgovorne za utjecaje na zdravlje čovjeka. Pri sakupljanju ukupnih lebdećih čestica, frakcija krupnih čestica sadrži većinom inertne materijale, čestice ne ulaze u dišni sustav ili se odvajaju već u njegovim gornjim dijelovima. One su vezane uz užu okolinu, te zbog toga ne predstavljaju onečišćenje šire lokacije i na neki način one maskiraju odnos između izloženosti i utjecaja na zdravlje. Tijekom zadnjih godina dokazana je mnogo viša korelacija između koncentracija čestica manjih promjera ( $10$  i  $2,5 \mu m$ ) i utjecaja na zdravlje.

Rezultati mjerenja  $PM_{10}$  čestica pokazuju da je zrak u sjevernom dijelu grada, gdje se one mjere, umjereno onečišćen, odnosno II. kategorije kakvoće zraka (tablica 9).

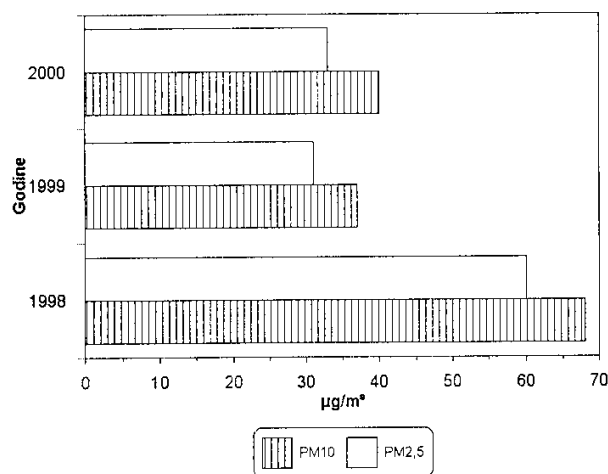
U Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka dane su granične vrijednosti samo za  $PM_{10}$  te se kategorizacija područja s obzirom na onečišćenost zraka sitnim česticama može napraviti samo za čestice te veličine.

TABLICA 9 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka lebdećim česticama PM<sub>10</sub>

| Godina | I. kategorija<br>C<PV | II. kategorija<br>PV<C<GV | III. kategorija<br>C>GV |
|--------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1998   |                       | ●                         |                         |
| 1999   |                       | ●                         |                         |
| 2000   |                       | ●                         |                         |

● - sjever

Na slici 1 prikazane su srednje godišnje koncentracije PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> u sjevernom dijelu grada za sve tri godine praćenja.



Slika 1 - Srednje godišnje koncentracije PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> u sjevernom dijelu Zagreba

Statistička obrada rezultata ukupnih lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> pokazuje da u tom dijelu grada nema značajne razlike između koncentracija ukupnih lebdećih čestica i PM<sub>10</sub> odnosno da se kao ukupne lebdeće čestice uglavnom hvataju PM<sub>10</sub> čestice. Čestice PM<sub>2,5</sub> čine 83-88% PM<sub>10</sub> odnosno ukupnih lebdećih čestica.

#### Ukupna taložna tvar

Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnom taložnom tvari prikazana je u tablici 10. Institut provodi mjerenja od 1998. godine.

Dobiveni rezultati pokazuju da je količina ukupne taložne tvari u centru grada i u njegovom istočnom dijelu bila III. kategorije, a u sjevernom, zapadnom i južnom dijelu grada I. kategorije. Godine 1999. i 2000. razine u centru i na istoku grada su se snizile i kakvoća zraka je s obzirom na ukupnu taložnu tvar bila I. kategorije.

TABLICA 10 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnom taložnom tvari

| Godina | I. kategorija<br>C<PV | II. kategorija<br>PV<C<GV | III. kategorija<br>C>GV |
|--------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1998   | ● □ ○                 |                           | Δ ■                     |
| 1999   | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 2000   | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |

Δ - centar ● - sjever □ - zapad ■ - istok ○ - jug

#### Metali Pb, Cd i Tl u ukupnoj taložnoj tvari

U tablici 11 prikazana je kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka olovom, u tablici 12 kadmijem i u tablici 13 talijem u ukupnoj taložnoj tvari u Zagrebu.

Dobiveni rezultati pokazuju da je kakvoća zraka s obzirom na količinu olova i kadmija u ukupnoj taložnoj tvari bila I. kategorije na svim postajama tijekom intervala mjerenja 1998-2000.

Po količini talija bili su 1998. godine centar grada, zapad, istok i jug na razini II. kategorije, a 1999. godine samo centar grada. 2000. godine po količini talija sve postaje predstavljaju područja I. kategorije.

TABLICA 11 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka olovom u ukupnoj taložnoj tvari

| Godina | I. kategorija<br>C<PV | II. kategorija<br>PV<C<GV | III. kategorija<br>C>GV |
|--------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1998   | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1999   | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 2000   | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |

Δ - centar ● - sjever □ - zapad ■ - istok ○ - jug

TABLICA 12- Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka kadmijem u ukupnoj taložnoj tvari

| Godina | I. kategorija<br>C<PV | II. kategorija<br>PV<C<GV | III. kategorija<br>C>GV |
|--------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1998   | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 1999   | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |
| 2000   | Δ ● □ ■ ○             |                           |                         |

Δ - centar ● - sjever □ - zapad ■ - istok ○ - jug

TABLICA 13 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka talijem u ukupnoj taložnoj tvari

| Godina | I. kategorija<br>$C < PV$ | II. kategorija<br>$PV < C < GV$ | III. kategorija<br>$C > GV$ |
|--------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 1998   | ●                         | △ □ ■ ○                         |                             |
| 1999   | ● □ ■ ○                   | △                               |                             |
| 2000   | △ ● □ ■ ○                 |                                 |                             |

△ - centar ● - sjever □ - zapad ■ - istok ○ - jug

#### Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU)

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) su skupina organskih spojeva s dva ili više benzenskih prstenova, a nastaju pri nepotpunom sagorijevanju fosilnih goriva i drugih organskih materijala. Dokazano je da neki od njih imaju mutageno, a neki kancerogeno djelovanje. U zraku je pronađeno nekoliko stotina PAU, ali se najčešće mjeri desetak karakterističnih predstavnika tih spojeva, a obavezno benzo-a-piren (BaP) kojeg je kancerogeno djelovanje najviše istraživano. PAU se u zraku nalaze u plinovitoj fazi ili vezani na čestice. PAU s većim brojem prstenova, koji imaju jače izraženo kancerogeno djelovanje, vezani na lebdeće čestice malog promjera od nekoliko mikrona, mogu udisanjem ući u ljudski organizam i izazvati neželjene posljedice.

Na jednoj mjernoj postaji, u sjevernom dijelu grada, mjereni su tijekom 2000. godine PAU u lebdećim česticama koji se i u svjetskim razmjerima najčešće prate: fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo-b-fluoranten (BbF), benzo-k-fluoranten (BkF), benzo-a-piren (BaP), dibenzo-ah-antracen (DahA), benzo-ghi-perilen (BghiP) i koronen (Cor).

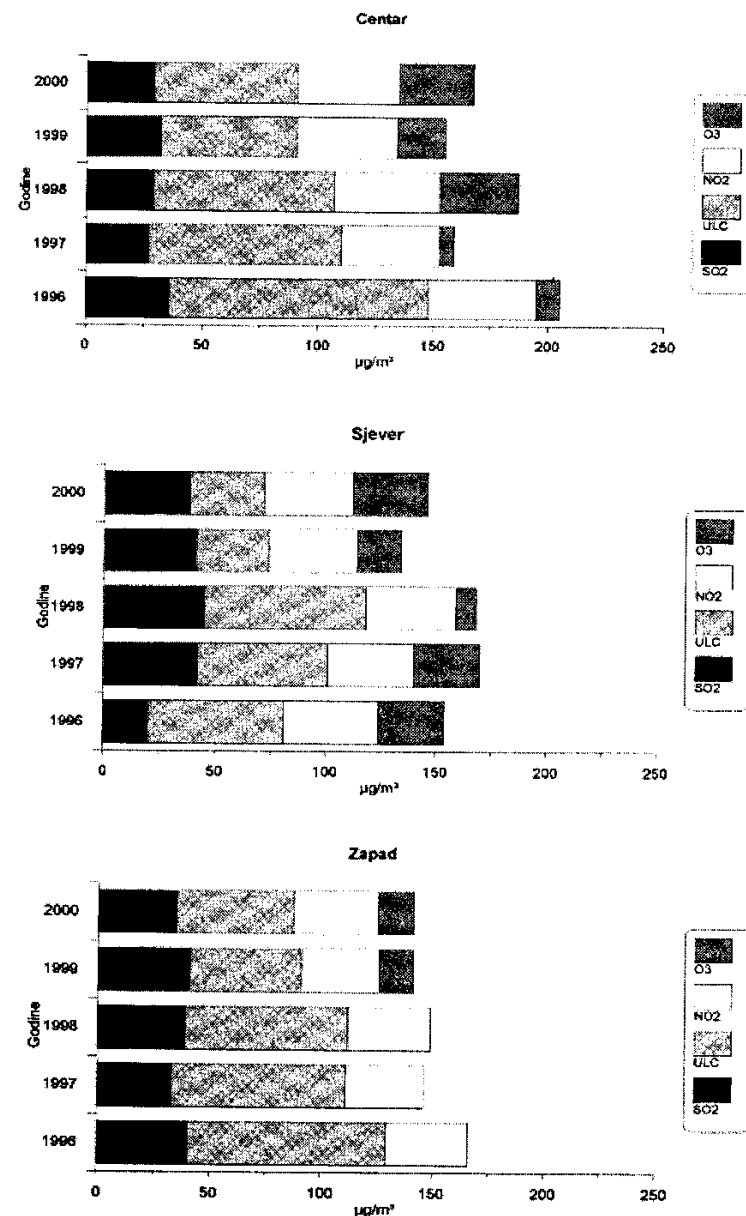
U Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka dane su PV i GV za BaP, te se može ocijeniti kakvoća zraka s obzirom na taj spoj kao predstavnika PAU.

Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja za BaP prikazana je u tablici 14. Prvi rezultati pokazuju da je zrak u sjevernom dijelu grada bio umjereno onečišćen, na razini II. kategorije.

TABLICA 14 - Kategorizacija gradskog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka za BaP

| Godina | I. kategorija<br>$C < RV$ | II. kategorija<br>$RV < C < GV$ | III. kategorija<br>$C > GV$ |
|--------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 2000   |                           | ●                               |                             |

● - sjever



Slika 2 - Kretanje srednjih godišnjih vrijednosti onečišćenja zraka od 1996. do 2000. godine na tri GEMS postaje

### *Kretanje pokazatelja kakvoće zraka na tri GEMS postaje*

Kretanje srednjih godišnjih vrijednosti SO<sub>2</sub>, ukupnih lebdećih čestica, NO<sub>2</sub> i ozona za razdoblje praćenja 1996-2000. godina prikazano je na slici 2. Rezultati su prikazani za tri mjerne postaje koje su u GEMS programu i na kojima se mjere sva prikazana onečišćenja. Ozon se u zapadnom dijelu grada počeo određivati 1999. godine.

Rezultati pokazuju da su dominantno onečišćenje na svim mjernim postajama ukupne lebdeće čestice.

Srednje godišnje koncentracije SO<sub>2</sub> slične su koncentracijama NO<sub>2</sub>. Razlike u kategorizaciji dolaze zbog toga što su granične vrijednosti za NO<sub>2</sub> niže od onih za SO<sub>2</sub> te su izmjerene koncentracije za SO<sub>2</sub> na razini I., a za NO<sub>2</sub> II. kategorije.

## ZAKLJUČCI

Mjerenja kakvoće zraka u Zagrebu započela su kada u državi i republici nismo imali nikakve propise i standarde za zaštitu zraka.

Rezultati dobiveni mjerenjima pokazivali su visoke koncentracije mjerenih onečišćenja, što je u Zagrebu rezultiralo Prvom gradskom odlukom o mjerama za zaštitu zraka od zagađenja produktima sagorijevanja (14) donesenom 1971. godine. Godine 1978. donesena je proširena Druga odluka o zaštiti zraka od onečišćenja (15). To je rezultiralo prvim sanacijskim mjerama i dovelo do padajućeg trenda onečišćenja, posebno "zimskog smoga" u Zagrebu.

Mjerna mreža u gradu se povećala kako po broju mjernih postaja, tako i po broju onečišćenja koja se prate.

Metodologija uglavnom zadovoljava i do sada smo prošli sve provjere kakvoće rada (QA/QC) preko SZO.

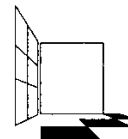
Ovisno o raspoloživim sredstvima treba ići prema automatizaciji mjerne mreže koja omogućuje praćenje dnevnog hoda koncentracija, kao i otkrivanje izvora onečišćenja zraka. Ali ne treba odbaciti klasične aktivne i pasivne metode kojima se dobivaju prosječne vrijednosti kakve se mogu usporediti s GV i PV, te pratiti prostorna raspodjela onečišćenja. U Velikoj Britaniji, koja ima jednu od najboljih mjernih mreža na oko 1200 postaja, NO<sub>2</sub> se određuje pasivnim sakupljanjem (16). Također i veliki dio Skandinavije pokriva svoju mjernu mrežu pasivnim sakupljačima, posebno NO<sub>2</sub> i hlapivih organskih spojeva.

Ono što trenutno u Zagrebu nedostaje je praćenje hlapivih organskih spojeva čiji je najznačajniji predstavnik benzen i nadamo se da ćemo uskoro započeti s njegovim određivanjem.

## LITERATURA

1. Air Monitoring Programme Design for Urban and Industrial Areas, WHO Offset Publication No. 33, Geneva 1977.
2. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Narodne novine br. 101/1996., str. 4198.

3. Zakon o zaštiti zraka, Nar. novine br. 48/1995, str. 1452.
4. ISO-4219-1979, Air-Quality-Determination of gaseous sulphur compounds in ambient air - Sampling equipment.
5. BS-1747, Part 1, 1969 - Methods for the measurement of air pollution, Determination of Sulphur Dioxide.
6. UNEP/WHO, GEMS/AIR Methodology Reviews Vol. 4: Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality. WHO/EOS/94.4, UNEP/GEMS/94.A.5, UNEP, Nairobi, 1994.
7. Methods of Measuring Air Pollution, OECD Paris, 1964.
8. Određivanje masene koncentracije lebdećih čestica u zraku, Smjernica SDČVJ 203, 1987.
9. Koutrakis, P., Wolfson, J.M., Bunyaviroch, A., Froehlich, S.E., Hirano, K. and Mulik, J.D.: Measurement of Ambient Ozone Using a Nitrite-Coated Filter. Anal. Chem. 65 (1993) 209-214.
10. Šišović, A., Fugaš, M.: Comparative evaluation of procedures for the determination of PAH in Low-volume samples. Environ. Monitor. and Assessment 18 (1991) 235-241.
11. Pauković, R.: Određivanje dušik-dioksida u zraku primjenom pasivnih sakupljača, Arh. hig. rada toksikol., 38 (1987) 17-23.
12. VDI Richtlinie 2119 Blatt 3, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft 8 (1972) 1-4.
13. Hršak, J.: Određivanje taložne tvari (sediment), Smjernica SDČVJ 201, Savez društava za čistoću vazduha Jugoslavije, 1987.
14. Odluka o mjerama za zaštitu zraka od zagađenja produktima sagorijevanja, Službeni glasnik br. 16/1971.
15. Odluka o zaštiti zraka od onečišćenja, Službeni glasnik br. 21/1978.
16. GEMS/AIR Methodology Review, Handbook Series, Vol. 4, Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality, UNEP/WHO 1994.



Šega, K.<sup>1</sup>, Bešlić, I.<sup>1</sup>, Šimić, D.<sup>1</sup>

## **Procjena i modeliranje zdravstvenih učinaka onečišćenja zraka u gradu Zagrebu**

**Sažetak:** *Prikazana je procjena opterećenja populacije grada Zagreba onečišćenjima zraka mjerenim tijekom 25 - godišnjeg razdoblja od 1976. do 2000. godine. Procijenjeni su sljedeći zdravstveni učinci: ukupna smrtnost, kardiovaskularna smrtnost, respiratorna smrtnost, te učestalosti kronične opstruktivne bolesti pluća, akutnog infarkta miokarda, bolničkih prijama uslijed astme, respiratornih i kardiovaskularnih bolesti. Uočen je izraziti opadajući trend učestalosti negativnih zdravstvenih učinaka tijekom navedenog razdoblja mjerenja, kao posljedica negativnog trenda koncentracija onečišćenja. Naglašena je potreba razvoja modeliranja zdravstvenog rizika uporabom epidemioloških podataka i podataka o koncentracijama onečišćenja zraka sakupljenih u Zagrebu, naročito s naglaskom na tzv. specifična onečišćenja zraka.*

## **Health Impact Assessment of Air Pollution on Zagreb Population**

**Summary:** *Health impact assessment of air pollution on Zagreb population during 1976-2000 period is presented. The following health effects were assessed: total mortality, cardiovascular mortality, respiratory mortality, frequencies of chronic obstructive pulmonary disease, acute myocardial infarction, hospital admissions for asthma, respiratory and cardiovascular diseases. A significant descending trend of health effect frequency was found, as a consequence of a negative pollutant concentration trend during the observed period. The need for model developing based on epidemiological and pollutant concentration data collected in Zagreb area is stressed, especially including specific air pollutants.*

## **UVOD**

Tijekom posljednjeg desetljeća provedena su brojna istraživanja povezanosti izloženosti ljudi relativno niskim koncentracijama onečišćenja zraka (razinama koje su jednake ili niže od propisanih graničnih vrijednosti) i negativnih zdravstvenih učinaka (1, 2, 3). Ista povezanost pri epizodama izrazito povišenih koncentracija je lako uočljiva, te se dokazuje i izučava standardnim statističkim

---

<sup>1</sup> Krešimir Šega, Ivan Bešlić i Diana Šimić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, ZAGREB

metodama. Dokazivanje navedene povezanosti pri niskim razinama koncentracija zahtijeva kvalitetniji pristup, relativno velike i potpune baze podataka, uključivanje u proračun kontrole drugih mogućih utjecaja (confounders) poput epidemija, meteoroloških faktora, sezonalnosti, tjednog ritma itd., te posebno školovano i bolje opremljeno osoblje. Do danas je, analizom vremenskih nizova koncentracija onečišćenja i nizova podataka o zdravstvenim učincima razvijeno nekoliko modela baziranih na podacima važećim za populaciju grada Zagreba (4, 5, 6, 7), no navedeni radovi predstavljaju tek početak istraživanja, koje se proširuje kako na veći broj zdravstvenih učinaka, tako i na više vrsta onečišćenja zraka. Rezultati tako razvijenih modela omogućavaju procjene rizika. Svrha navedenih procjena je višestruka i omogućava "upravljanje rizikom". Rezultati se koriste za proračun troškova potrebnih za smanjenje razina onečišćenja, proračun primarnih i sekundarnih zdravstvenih troškova, kao i za propisivanje ili redefiniranje postojećih normi koje propisuju granične vrijednosti onečišćenja zraka.

## METODE I UZORCI

U svrhu procjenjivanja utjecaja onečišćenja zraka na zdravlje stanovništva Zagreba korišten je programski paket AirQ razvijen u Europskom centru Svjetske zdravstvene organizacije za okoliš i zdravlje (WHO Centre for Environment and Health /WHO-ECEH/ Bilthoven Division) iz Bilthovena u Nizozemskoj (8, 9). Utjecaj na zdravlje ocjenjuje se pomoću iznosa i značajnosti relativnog rizika mortaliteta, odnosno morbiditeta, vezanih uz populaciju ili populacijsku podskupinu, te pojedino onečišćenje zraka. Kvantifikacija zdravstvenog rizika zasniva se na konceptu pripadajuće proporcije rizika (attributable risk proportion AP), tj. proporcije rizika koju je moguće pripisati izloženosti određenom onečišćenju uz kontrolu drugih mogućih utjecaja. Način proračuna pripadajuće proporcije rizika predložio je Krzyzanowski (10).

Program slijedi princip jedna populacija - jedan skup vrijednosti izloženosti za proučavano razdoblje, naime izmjereni se podaci koncentracija sa svih mjernih postaja reprezentativnih za danu populaciju, određenim postupcima preračunavaju u jedinstveni skup podataka, te se na osnovi tako predstavljene izloženosti određuje mogući zdravstveni učinak (11). U Tablici 1. prikazane su vrijednosti osnovne incidencije I pojedinog zdravstvenog učinka (na 100.000 stanovnika) i pripadajućeg relativnog rizika za porast koncentracije od  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  (uz granice pouzdanosti od 95%) za svako pojedino izučavano onečišćenje zraka. Model koristi prag koncentracija onečišćenja zraka od  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ , tj. pretpostavlja da pri nižim koncentracijama ne dolazi do pojave zdravstvenog učinka ( $C < 10 \mu\text{g m}^{-3} \Rightarrow \text{RR}=1$ ).

Za procjenu zdravstvenih učinaka onečišćenja zraka u gradu Zagrebu odabrana je zadnja četvrtina prošlog stoljeća (25 - godišnje razdoblje 1976-2000.). Korišteni su rezultati mjerenja provedenih na mjernim postajama koje su kontinuirano radile tijekom navedenog razdoblja (2 za ukupne lebdeće čestice, te 6 za  $\text{SO}_2$  i dim), što omogućava procjenu značajnosti i oblika mogućeg trenda. S obzirom na to da su

Tablica 1. Vrijednosti incidencija i relativnog rizika za različite kombinacije onečišćenja i zdravstvenog učinka (za porast koncentracije od  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ )

| Onečišćenje       | Zdravstveni učinak                                   | I     | RR (95%)               |
|-------------------|------------------------------------------------------|-------|------------------------|
| Lebdeće čestice   | Ukupna smrtnost                                      | 1013  | 1.003 (1.002-1.007)    |
|                   | Kardiovaskularna smrtnost                            | 497   | 1.002 (1.000-1.006)    |
|                   | Respiratorna smrtnost                                | 66    | 1.008 (1.004-1.018)    |
|                   | Kronična opstruktivna bolest pluća                   | 101.4 | 1.0044 (1.0000-1.0094) |
| Dim               | Ukupna smrtnost                                      | 1013  | 1.0026 (1.0018-1.0034) |
|                   | Kardiovaskularna smrtnost                            | 497   | 1.004 (1.002-1.008)    |
|                   | Respiratorna smrtnost                                | 66    | 1.008 (1.004-1.014)    |
|                   | Bolnički prijam - kronična opstruktivna bolest pluća | 101.4 | 1.0061 (1.002-1.012)   |
|                   | Bolnički prijam- resp. bolesti 15-64                 | 66    | 1.0056 (1.0012-1.0102) |
|                   | Bolnički prijam - astma <15                          | 100   | 1.006 (1.000-1.017)    |
|                   | Bolnički prijam - astma 15-64                        | 66    | 1.0042 (1.0000-1.0118) |
|                   | Akutni infarkt miokarda                              | 132   | 1.016 (1.0053-1.0290)  |
| SO <sub>2</sub>   | Ukupna smrtnost                                      | 1013  | 1.004 (1.003-1.0048)   |
|                   | Kardiovaskularna smrtnost                            | 497   | 1.012 (1.008-1.020)    |
|                   | Respiratorna smrtnost                                | 66    | 1.01 (1.006-1.014)     |
|                   | Bolnički prijam- resp. bolesti 15-64                 | 66    | 1.0018 (1.000-1.005)   |
|                   | Bolnički prijam - astma <15                          | 100   | 1.015 (1.0052-1.0250)  |
|                   | Bolnički prijam - kronična opstruktivna bolest pluća | 101.4 | 1.0044 (1.000-1.011)   |
|                   | Akutni infarkt miokarda                              | 132   | 1.0034 (1.0014-1.0052) |
| PM <sub>10</sub>  | Ukupna smrtnost                                      | 1013  | 1.0074 (1.0062-1.0086) |
|                   | Kardiovaskularna smrtnost                            | 497   | 1.008 (1.005-1.018)    |
|                   | Respiratorna smrtnost                                | 66    | 1.012 (1.0048-1.037)   |
|                   | Bolnički prijam- resp. bolesti                       | 1260  | 1.008 (1.0048-1.0112)  |
|                   | Bolnički prijam- kardiovaskularne bolesti            | 436   | 1.009 (1.006-1.013)    |
| PM <sub>2.5</sub> | Ukupna smrtnost                                      | 1013  | 1.015 (1.011-1.019)    |

mjerenja PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> započela tek nedavno, prikazane su procjene samo za posljednje dvije godine istraživanog perioda. S obzirom na već ranije spomenuti nedostatak podataka o baznim incidencijama, odnosno vrijednostima relativnog rizika pojedinog zdravstvenog učinka, za populaciju grada Zagreba, korišteni su podaci zadani kao osnovne (default) vrijednosti u korištenom AirQ programskom paketu.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U Tablicama 2-6. su prikazani rezultati procjene učestalosti zdravstvenih učinaka pojedinih onečišćenja zraka za prvu i zadnju godinu odabranog razdoblja, i to kao broj dodatnih slučajeva iskazanog zdravstvenog učinka na 100.000 stanovnika godišnje, odnosno pripadajuća proporcija PP (attributable proportion AP - postotak broja zdravstvenog učinka vezanog uz izloženost onečišćenju), uz granice pouzdanosti od 95%.

S obzirom na to da se tijekom zadnjih desetljeća razina onečišćenosti zraka sumporovim dioksidom, dimom i ukupnim lebdećim česticama u gradu Zagrebu postupno, ali značajno snižavala, vrijednosti procjene zdravstvenih učinaka kao posljedica navedenih onečišćenja slijede silazni trend koncentracija, te kontinuirano opadaju tijekom promatranog razdoblja.

Vidljivo je da iznosi smrtnosti uslijed kardiovaskularnih uzroka povezanih s koncentracijama SO<sub>2</sub> premašuju rezultat procjene za ukupnu smrtnost, no ta je nelogičnost posljedica iznosa predloženih koeficijenata za SO<sub>2</sub> prikazanih u Tablici 1., prema kojima u slučaju linearnog odnosa doze i odgovora (što je najčešće slučaj) nužno dolazi do ovakve disproporcije.

Usporedba procijenjenih vrijednosti učestalosti zdravstvenih učinaka za ukupne, odnosno frakcije lebdećih čestica, na prvi pogled također unosi zabunu, no razlog za to je dvojak. Zdravstveni učinak se pojačava sa smanjenjem promjera čestica, tj. sitnije čestice zbog prodiranja u dublje dijelove dišnog sustava, te zbog svog specifičnog sastava, donose viši rizik pojave zdravstvenog učinka. Drugi razlog je vezan uz udio sitnih, u ukupnim lebdećim česticama, tj. što je taj udio veći, disproporcija u procijenjenim učincima biti će jače izražena. U atmosferi Zagreba većina lebdećih čestica pripada kategoriji PM<sub>2.5</sub>.

Tablica 2. Rezultati procjene zdravstvenih učinaka uzrokovanih ukupnim lebdećim česticama

| Ukupne lebdeće čestice                      | Godina | #    | GP (95%) |       | PP (%) | GP (95%) |      |
|---------------------------------------------|--------|------|----------|-------|--------|----------|------|
| Ukupna smrtnost                             | 1976.  | 45.3 | 30.7     | 100.2 | 4.5    | 3.0      | 9.9  |
|                                             | 2000.  | 10.8 | 7.2      | 24.8  | 1.1    | 0.7      | 2.4  |
| Kardiovaskularna smrtnost                   | 1976.  | 7.4  | 3.9      | 14.6  | 11.2   | 5.9      | 22.2 |
|                                             | 2000.  | 1.8  | 0.9      | 4.0   | 2.7    | 1.4      | 6.1  |
| Respiratorna smrtnost                       | 1976.  | 15.0 | 0.0      | 42.7  | 3.0    | 0.0      | 8.6  |
|                                             | 2000.  | 3.5  | 0.0      | 10.5  | 0.7    | 0.0      | 2.1  |
| Učestalost kronične opstruktivne bol. pluća | 1976.  | 6.5  | 0.0      | 13.0  | 6.4    | 0.0      | 12.9 |
|                                             | 2000.  | 1.6  | 0.0      | 3.3   | 1.6    | 0.0      | 3.3  |

# - broj dodatnih slučajeva na 100.000 stanovnika godišnje PP - pripadajuća proporcija GP - granice pouzdanosti od 95%

Tablica 3. Rezultati procjene zdravstvenih učinaka uzrokovanih dimom

| Dim                                         | Godina | #    | GP (95%) |      | PP (%) | GP (95%) |      |
|---------------------------------------------|--------|------|----------|------|--------|----------|------|
| Ukupna smrtnost                             | 1976.  | 17.8 | 12.4     | 23.2 | 1.8    | 1.2      | 2.3  |
|                                             | 2000.  | 5.4  | 3.7      | 7.1  | 0.5    | 0.4      | 0.7  |
| Kardiovaskularna smrtnost                   | 1976.  | 13.3 | 6.8      | 25.9 | 2.7    | 1.4      | 5.2  |
|                                             | 2000.  | 4.1  | 2.0      | 8.1  | 0.8    | 0.4      | 1.6  |
| Respiratorna smrtnost                       | 1976.  | 3.4  | 1.8      | 5.8  | 5.2    | 2.7      | 8.8  |
|                                             | 2000.  | 1.1  | 0.5      | 1.9  | 1.7    | 0.8      | 2.9  |
| Učestalost kronične opstruktivne bol. pluća | 1976.  | 4.1  | 1.4      | 7.7  | 4.0    | 1.4      | 7.6  |
|                                             | 2000.  | 1.3  | 0.4      | 2.4  | 1.3    | 0.4      | 2.4  |
| Učestalost akutnog infarkta miokarda        | 1976.  | 13.1 | 4.6      | 22.0 | 9.9    | 3.5      | 16.7 |
|                                             | 2000.  | 4.2  | 1.4      | 7.5  | 3.2    | 1.1      | 5.7  |
| Bolnički prijam - resp. bolesti 15-64       | 1976.  | 2.5  | 0.5      | 4.3  | 3.8    | 0.8      | 6.5  |
|                                             | 2000.  | 0.8  | 0.2      | 1.4  | 1.2    | 0.0      | 2.1  |
| Bolnički prijam - astma <15                 | 1976.  | 4.0  | 0.0      | 10.5 | 4.0    | 0.0      | 10.5 |
|                                             | 2000.  | 1.2  | 0.0      | 3.4  | 1.2    | 0.0      | 3.4  |
| Bolnički prijam - astma 15-64               | 1976.  | 1.9  | 0.0      | 5.0  | 2.9    | 0.0      | 7.6  |
|                                             | 2000.  | 0.6  | 0.0      | 1.6  | 0.9    | 0.0      | 2.4  |

# - broj dodatnih slučajeva na 100.000 stanovnika godišnje PP - pripadajuća proporcija GP - granice pouzdanosti od 95%

Tablica 4. Rezultati procjene zdravstvenih učinaka uzrokovanih sumporovim dioksidom

| SO <sub>2</sub>                             | Godina | #    | GP (95%) |      | PP (%) | GP (95%) |      |
|---------------------------------------------|--------|------|----------|------|--------|----------|------|
| Ukupna smrtnost                             | 1976.  | 37.4 | 28.3     | 44.6 | 3.7    | 2.8      | 4.4  |
|                                             | 2000.  | 8.2  | 6.2      | 9.8  | 0.8    | 0.6      | 1.0  |
| Kardiovaskularna smrtnost                   | 1976.  | 51.3 | 35.4     | 79.9 | 10.9   | 7.5      | 16.9 |
|                                             | 2000.  | 11.9 | 8.0      | 19.5 | 2.7    | 1.8      | 4.3  |
| Respiratorna smrtnost                       | 1976.  | 5.8  | 3.6      | 7.8  | 9.2    | 5.8      | 12.4 |
|                                             | 2000.  | 1.3  | 0.8      | 1.8  | 2.3    | 1.4      | 3.0  |
| Učestalost kronične opstruktivne bol. pluća | 1976.  | 4.1  | 0.0      | 9.7  | 4.2    | 0.0      | 10.1 |
|                                             | 2000.  | 0.9  | 0.0      | 2.2  | 1.0    | 0.0      | 2.5  |
| Učestalost akutnog infarkta miokarda        | 1976.  | 4.2  | 1.7      | 6.3  | 3.3    | 1.4      | 5.0  |
|                                             | 2000.  | 0.9  | 0.4      | 1.4  | 0.8    | 0.3      | 1.1  |
| Bolnički prijam - resp. bolesti 15-64       | 1976.  | 1.1  | 0.0      | 3.0  | 1.8    | 0.0      | 4.8  |
|                                             | 2000.  | 0.2  | 0.0      | 0.7  | 0.5    | 0.0      | 1.1  |
| Bolnički prijam - astma <15                 | 1976.  | 12.6 | 4.8      | 19.3 | 13.2   | 5.0      | 20.2 |
|                                             | 2000.  | 3.0  | 1.1      | 4.9  | 3.3    | 1.2      | 5.4  |

# - broj dodatnih slučajeva na 100.000 stanovnika godišnje PP - pripadajuća proporcija GP - granice pouzdanosti od 95%

Tablica 5. Rezultati procjene zdravstvenih učinaka uzrokovanih frakcijom lebdećih čestica ekvivalentnog aerodinamičkog promjera  $< 10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ )

| $\text{PM}_{10}$                           | Godina | #    | GP (95 %) |      | PP (%) | GP (95 %) |      |
|--------------------------------------------|--------|------|-----------|------|--------|-----------|------|
| Ukupna smrtnost                            | 1999.  | 23.7 | 20.0      | 27.6 | 2.3    | 2.0       | 2.7  |
|                                            | 2000.  | 25.0 | 21.0      | 28.9 | 2.5    | 2.1       | 2.9  |
| Kardiovaskularna smrtnost                  | 1999.  | 12.6 | 7.9       | 27.4 | 1.6    | 1.4       | 2.5  |
|                                            | 2000.  | 13.2 | 8.3       | 28.8 | 1.7    | 1.5       | 2.7  |
| Respiratorna smrtnost                      | 1999.  | 2.4  | 1.0       | 7.0  | 3.7    | 1.5       | 10.6 |
|                                            | 2000.  | 1.6  | 1.1       | 7.4  | 3.9    | 1.7       | 11.2 |
| Bolnički prijam - resp. bolesti            | 1999.  | 22.7 | 13.7      | 31.5 | 1.8    | 1.1       | 2.5  |
|                                            | 2000.  | 24.2 | 14.7      | 33.6 | 1.9    | 1.2       | 2.7  |
| Bolnički prijam - kardiovaskularne bolesti | 1999.  | 12.4 | 8.3       | 17.6 | 2.8    | 1.9       | 4.0  |
|                                            | 2000.  | 13.0 | 8.8       | 18.5 | 3.0    | 2.0       | 4.2  |

# - broj dodatnih slučajeva na 100.000 stanovnika godišnje PP - pripadajuća proporcija  
GP - granice pouzdanosti od 95%

Tablica 6. Rezultati procjene zdravstvenih učinaka uzrokovanih frakcijom lebdećih čestica ekvivalentnog aerodinamičkog promjera  $< 2.5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ )

| $\text{PM}_{2.5}$ | Godina | #    | GP (95 %) |      | PP (%) | GP (95 %) |     |
|-------------------|--------|------|-----------|------|--------|-----------|-----|
| Ukupna smrtnost   | 1999.  | 38.3 | 28.3      | 48.0 | 3.8    | 2.8       | 4.7 |
|                   | 2000.  | 40.3 | 29.9      | 50.5 | 4.0    | 3.0       | 5.0 |

# - broj dodatnih slučajeva na 100.000 stanovnika godišnje PP - pripadajuća proporcija  
GP - granice pouzdanosti od 95%

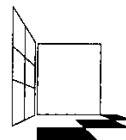
## ZAKLJUČCI

Rezultati jasno pokazuju izrazito smanjenje učestalosti zdravstvenih učinaka ukupnih lebdećih čestica, dima i sumporovog dioksida tijekom izučavanog razdoblja. Težište istraživanja je potrebno prebaciti s tzv. općih onečišćenja na specifična, tj. na druge vrste onečišćenja poput frakcija lebdećih čestica  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2.5}$ , te njihova sadržaja (teški metali, sulfati, nitrati, kloridi), policikličkih aromatskih ugljikovodika, dušikovih oksida itd.

Potrebno je nastaviti rad na razvoju modela baziranih na vlastitim podacima, te ubuduće raditi procjene zdravstvenih učinaka koristeći rezultate takvih modela, koji bi vjernije prikazivali sliku opterećenja stanovništva Zagreba štetnim tvarima u zraku.

## LITERATURA

1. Aunan, K.: Exposure - Response Functions for Health Effects of Air Pollution Based on Epidemiological Findings: Report 1995:8 CICERO, University of Oslo.
2. Brunekreef, B., Dockery D.W. and Krzyzanowski M.: Epidemiological Studies on Short-term Effects of Low Levels of Major Ambient Air Pollution Components, Environmental Health Perspectives, 1995, 103, suppl. 2, 3-13.
3. Short-term Effects of Air Pollution on Health, a European Approach using epidemiological time-series data: APHEA Project, Environment 1991-95 Programme, Publications and impact, 1998, Athens.
4. Šimić, D., Jazbec, A., Pavlović, M. et al.: Short term effects of ambient  $\text{NO}_2$  on mortality in Zagreb, Croatia. Proceedings of the 20<sup>th</sup> International Conference on Information Technology Interfaces, Kalpić Damir, Hljuz-Dobrić Vesna (ur.). Pila, Hrvatska: SRCE University Computing Centre, Univerity of Zagreb, 1998., 143-148.
5. Jazbec, A., Šimić, D., Hršak, J. et al.: Short-term effects of ambient nitrogen oxides on the number of emergency asthma cases in Zagreb, Croatia, Arh. hig. rada toksikol. 1999, 50, 171-182.
6. Šimić, D., Pavlović, M., Jazbec, A. et al.: Short-term effects of air pollution on general mortality in Zagreb, Croatia, Proceedings of the 21<sup>st</sup> International Conference on Information Technology Interfaces ITI'99, Kalpić Damir, Hljuz-Dobrić Vesna (ur.). Pila, Hrvatska: SRCE University Computing Centre, Univerity of Zagreb, 1999., 169-175.
7. Šimić, D., Pavlović, M., Jazbec, A. et al.: Utjecaj onečišćenja zraka na učestalost pogoršanja simptoma opstruktivne bolesti pluća u odraslih osoba, Zaštita zraka 99, Valić Fedor i Šega Krešimir (ur.). Zagreb: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 1999., 347-354.
8. Šega, K.: Procjena utjecaja onečišćenja zraka na zdravlje ljudi u europskoj regiji. Gospodarstvo i okoliš, 9, (2001.) 39-42.
9. Xhillari, D.: Health Impact Assessment of Air Pollution in the WHO European Region - a Standardized Approach, Newsletter of WHO Collaborating Centre for Air Quality Management and Air Pollution Control at the Federal Environmental Agency, Germany, 2000, No. 25, 2-7.
10. Krzyzanowski, M.: Methods for Assessing the Extent of Exposure and Effects of Air Pollution. Occupational and Environmental Medicine 54 (1997) 145-151.
11. WHO Regional Office for Europe (1997): Health-related Air Quality Indicators and Their Application in Health Impact Assessment in HEGIS. Report on a WHO Consultation, Sosnowiec, Poland, 21-23 November 1995.



Nećak, J.,<sup>1</sup> Jelavić, V.<sup>2</sup>

## **Prvo nacionalno izvješće o promjeni klime u Republici Hrvatskoj**

**Sažetak:** *Republika Hrvatska se, kao stranka Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o promjeni klime iz priloga I, između ostalog, obvezala izraditi nacionalno izvješće sukladno obvezama prema Konvenciji, a koje se dostavlja na usvajanje konferenciji stranaka Konvencije. Za izvršenje ovih obveza Vlada Republike Hrvatske je ovlastila Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja (MZOPU) da u ožujku 1999. godine sklopi s UNDP-om sporazum o projektu "Omogućivanje Hrvatskoj da pripremi prvo nacionalno izvješće sukladno obvezama prema Okvirnoj konvenciji UN o promjeni klime", čija izrada se financirala sredstvima Globalnog fonda za okoliš (GEF). U sklopu projekta koji je u provedbenoj nadležnosti MZOPU, Vlada Republike Hrvatske također je imenovala Nacionalno povjerenstvo za promjenu klime sa zadaćom pružanja stručne i organizacijske pomoći provođenju projekta.*

*Nacionalno izvješće iskazuje: nacionalne osobitosti s obzirom na izvršenje obveza prema Konvenciji, proračun emisije stakleničkih plinova, politiku i mjere za smanjenje emisija stakleničkih plinova, učinke mjera i projekcije emisije, prikaz utjecaja klimatskih promjena na ekosustave i pojedina područja gospodarstva, pitanja međunarodne suradnje, potrebna dodatna istraživanja i osmatranja te pitanje obrazovanja i javne svijesti.*

*U članku se prikazuju osnovni elementi nacionalnog izvješća s naglaskom na prikaz politike i mjera, dijela koji predstavlja temeljnu strategijsku podlogu za daljnje korake u rješavanju ovog pitanja u Republici Hrvatskoj.*

## **First National Communication on Climate Change in the Republic of Croatia**

**Summary:** *The Republic of Croatia, as an Annex I party to the UN Framework Convention on Climate Change, has committed, among other things, to prepare the national communication in response to its obligations to the Convention, to be submitted for adoption to the Conference of the Parties to the Convention. The Ministry of Environmental Protection and Physical Planning (MEPPP), appointed by the Government of the Re-*

---

<sup>1</sup> Jasenka Nećak, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja, ZAGREB

<sup>2</sup> Vladimir Jelavić, Ekoner holding, ZAGREB

*public of Croatia as the executing body for the said commitments, entered into contract with UNDP in March 1999 for the project "Enabling Croatia to prepare its First National Communication In response to Its Commitments to UNFCCC", which was financed by the Global Environment Facility (GEF). The Croatian Government has also appointed the National Climate Change Commission, with the task of providing expert and technical assistance during project implementation.*

*The National Communication presents: national circumstances with respect to commitments to the Convention, emission inventory, policy and measures for GHG emission abatement, effects of measures and emission projections, review of climate change impacts on ecosystems and the economy, international cooperation issues, research and observation needed, as well as issues of education and public awareness.*

*The paper reviews basic elements of the National Communication, focusing on policy and measures as the crucial strategic background for taking further steps in resolving this issue.*

## 1.1 UVOD

Hrvatski sabor potvrdio je Okvirnu konvenciju UN o promjeni klime u veljači 1996. godine (Narodne novine-Medunarodni ugovori, br. 2/1996), a Republika Hrvatska postala je strankom Konvencije 7. srpnja 1996. godine nakon polaganja isprave o pristupu kojom je dala izjavu da, kao zemlja koja prolazi proces prelaska na tržišno gospodarstvo, preuzima opseg svoje nadležnosti u okviru priloga I. Konvencije. Republika Hrvatska kao stranka Konvencije obuhvaćena prilogom I. obvezala se zadržati emisiju stakleničkih plinova na razini iz 1990. godine do kraja dvadesetog stoljeća.

Republika Hrvatska potpisala je Kyoto protokol prema kojem, kada on stupi na snagu i ako bude ratificiran od strane Hrvatskog sabora, proizlazi obveza smanjenja emisije stakleničkih plinova za 5 posto, u razdoblju od 2008 do 2012., u odnosu na referentnu godinu.

Hrvatska kao zemlja ranjiva na klimatske promjene, osobito zbog obalnog područja s duljinom obalne linije od 5800 km, s 1185 otoka, zbog ranjive poljoprivrede, šumarstva i njezinog socio-gospodarskog značenja, te mogućeg utjecaja na hidrologiju, vodna bogatstva, kopneni i obalni ekosustav, ima razloga biti zabrinuta, a zbog toga i aktivna u međunarodnim naporima za rješavanje klimatskih promjena.

Okvirna konvencija UN o promjeni klime (UNFCCC) nudi određenu fleksibilnost za zemlje u tranziciji pri ispunjenju njihovih obveza, uključujući pitanje odabira referentne godine za emisije stakleničkih plinova (članak 4.6 Konvencije). U tom pogledu Republika Hrvatska ima određene specifičnosti koje su obrađene u Prvom nacionalnom izvješću, te namjerava podnijeti zahtjev konferenciji stranaka za prihvaćanje specifičnosti u pogledu određivanja emisije stakleničkih plinova za referentnu godinu.

Prvo nacionalno izvješće o promjeni klime sukladno obvezama iz UNFCCC [1] izrađeno je zahvaljujući donaciji Globalnog fonda za okoliš (GEF-a) u sklopu

projekta Vlade Republike Hrvatske i UNDP/GEF-a - "Omogućivanje Hrvatskoj da pripremi svoje prvo nacionalno izvješće sukladno obvezama iz UNFCCC-a". Izvješćem se prikazuje emisija stakleničkih plinova u razdoblju od 1990. do 1995. godine, u skladu s obvezama koje proizlaze iz uputa za izradu prvog nacionalnog izvješća. Ostali podaci i informacije odnose se na spomenuto razdoblje s time što je dio informacija novijeg datuma, uglavnom one koje su bile raspoložive i za koje nije bilo potrebno provoditi značajna dodatna istraživanja.

## 1.2 PRORAČUN EMISIJE STAKLENIČKIH PLINOVA

**Referentna godina.** Za referentnu je godinu odabrana 1990. godina s tim što je emisija određena na temelju prosječne emisije CO<sub>2</sub> po stanovniku (uslijed izgaranja goriva) u bivšoj Jugoslaviji. Na ovako određenu emisiju dodana je fugitivna emisija, te emisija ne-energetskih izvora s područja Republike Hrvatske. Povećanje emisije zbog korekcije iznosi 7,4 milijuna tona CO<sub>2</sub> (uključeno u sektor energetike). Korekcije emisije primjenjene su za 1990. i 1991. godinu, u 1992. godini Republika Hrvatska je postala članica Ujedinjenih Naroda te proračun prikazuje emisiju samo s teritorija Hrvatske.

**Emisija u razdoblju 1990.-1995.** U cijelom razdoblju između 1990. i 1995. godine (slika 1.1.) iznos emisije je pao za oko 45%, a najdrastičnije smanjenje se uočava između 1991. i 1992. (26%). U godinama poslije 1992. iznos emisije također pada, ali nešto sporije i svoj minimum dostiže 1994. godine, da bi u zadnjoj promatranoj godini emisija blago porasla. Ovakav trend emisije izravna je posljedica specifične situacije u Republici Hrvatskoj koja je u razdoblju od 1991. do 1995. godine, nakon raspada bivše SFRJ, bila u obrambenom ratu. Kao posljedica toga došlo je do općeg smanjenja gospodarskih aktivnosti i energetske potrošnje u zemlji, a dodatno, uslijed efekata gospodarstva u tranziciji, došlo je i do smanjenja ili ukidanja nekih, ionako malobrojnih, energetski intenzivnih industrijskih proizvodnji, što se uvelike odrazilo na iznos emisija stakleničkih plinova.

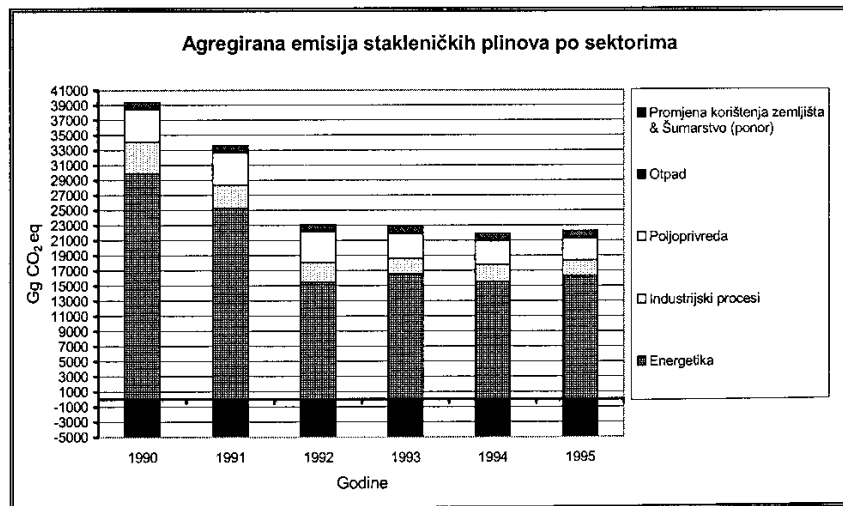
Udjel u emisiji stakleničkih plinova nije se značajnije mijenjao u svim godinama. U godini 1990. iznosio je 78,0% za CO<sub>2</sub>, 9,9% za N<sub>2</sub>O, 9,7% za CH<sub>4</sub> te 2,4% za sintetičke plinove. Emisija sintetičkih plinova dolazi uglavnom iz proizvodnje primarnog aluminija koja se gasi nakon 1991. godine. U ukupnoj emisiji u 1990. godini energetika ima udjel od 75,9%, industrijski procesi 10,7%, poljoprivreda 11,0% i gospodarenje otpadom 2,4% [2].

**Usporedba emisije s drugim zemljama.** Hrvatska ima relativno malu emisiju stakleničkih plinova po stanovniku, praktički jednu od najmanjih među razvijenim zemljama i zemljama u tranziciji (slike 1-2.). Hrvatska je u 1990. godini imala emisiju 1,66 kg CO<sub>2</sub>/USD (BDP-a), a ta se emisija, usprkos negativnim trendovima gospodarstva, smanjila čak za 33% do 1995. godine.

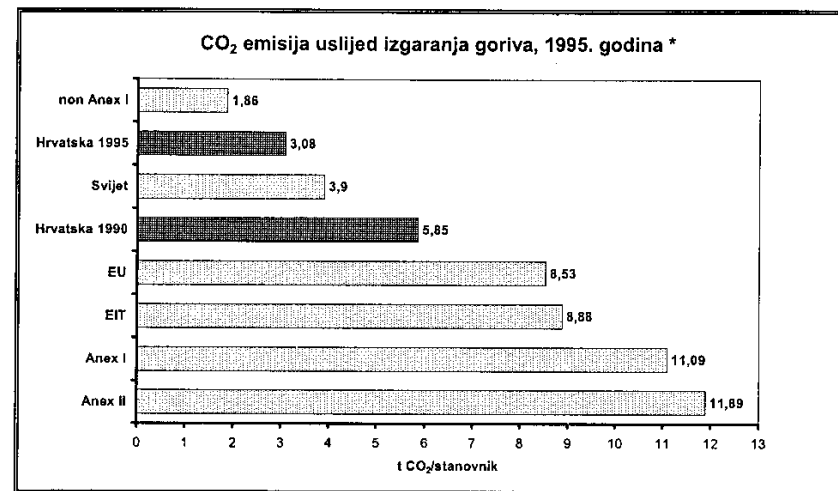
### Uvažavanje specifičnosti Hrvatske s obzirom na izbor referentne godine.

U ispunjenju obveza Konvencije i pristupanju Kyoto protokolu za Hrvatsku je glavno pitanje određivanje referentne godine. U odnosu na referentnu godinu određuju se za stranke priloga II Konvencije obveze smanjenja emisije. Kao zemlja u prijelazu na tržišno gospodarstvo Hrvatska prema članku 4.6 Konvencije ima mogućnost izbora referentne godine u razdoblju do 1990. godine.

Emisija stakleničkih plinova s područja Hrvatske vrlo je mala, među najmanjima od zemalja Priloga I Konvencije. U prijedlogu Hrvatske postoje određene specifičnosti jer je Hrvatska do 1991. godine, kada je postala samostalna država, bila u sklopu bivše Jugoslavije. U odnosu na druge republike bivše Jugoslavije, Hrvatska je imala relativno malu emisiju. Jedan od razloga tome je što se je u bivšoj Jugoslaviji izgradnja energetskih, industrijskih i drugih kapitalnih kapaciteta planirala na razini države pri čemu se često radilo o političkim odlukama u izboru lokacija, posebice u energetici. Primjerice, Hrvatska je izvan svoga teritorija u Bosni i Hercegovini i Srbiji imala oko 15 posto elektroenergetskih kapaciteta u termoelektranama na ugljen. Na drugoj strani, u Hrvatskoj su energetski intenzivne industrije kao što su cementna industrija, industrija proizvodnje umjetnih gnojiva, rafinerije i željezare imale dvostruko veće kapacitete od njezinih potreba. Budući da se u to vrijeme radilo o jedinstvenom gospodarskom i energetskom tržištu, tehnički logično rješenje za definiranje referentne godine za Republiku Hrvatsku je temeljem prosječne emisije po stanovniku bivše Jugoslavije. Na taj način Hrvatskoj bi se omogućilo određeno povećanje emisije, u sličnom razmjeru kao što je to već učinjeno odlukom konferencije stranaka UNFCCC za neke zemlje u tranziciji.



Slika 1-1.: Skupne emisije i ponori stakleničkih plinova od 1990. do 1995. prema sektorima



\* Izvor podataka: IEA Statistics: CO<sub>2</sub> emission from fuel combustion 1971-1996, Paris, 1998.

Slika 1-2.: Emisija CO<sub>2</sub> uslijed izgaranja goriva za Hrvatsku i neke grupacije zemalja

## 1.3 POSTOJEĆA POLITIKA I MJERE

Pitanje klime poprimilo je globalni značaj u vrijeme kada je Hrvatska prolazila kroz najteže godine svoje povijesti, u vrijeme ratnih razaranja, a potom političke izolacije, čemu treba dodati i opće poznate probleme zemlje u tranziciji. Razumljivo je da su u takvim prilikama globalna pitanja okoliša bila od relativno manjeg značaja, a politika je bila usmjerena egzistencijalnim pitanjima, povećanju nezaposlenosti, padu standarda, obnovi razrušenih područja, i uspostavi demokratskog i politički stabilnog sustava. Posljednjim političkim promjenama iz 2000. godine, Hrvatska vanjskopolitička pozicija se znatno poboljšala što je između ostalog rezultiralo ulaskom u WTO, u Partnerstvo za mir i početkom pregovora za pristupanje u EU.

Bez obzira na prethodno navedeno, općenito se može reći da je dosadašnja politika i mjere te niz pojedinačnih *ad hoc* odluka rezultiralo vrlo malom emisijom stakleničkih plinova, znatno manjom od emisije razvijenih država i država u tranziciji. Neke odluke kao što je odustajanje od izgradnje termoelektrane na ugljen te usmjerenje na opciju razvoja energetike temeljeno na prirodnom plinu, bile su gotovo isključivo vođene pitanjem klimatskih promjena i zaštitom okoliša.

**1.3.1. Opća i gospodarska politika.** Osnovni pravci hrvatske gospodarske politike vezani su za transformaciju ka tržišnom gospodarstvu, obnovu ratom razrušenih područja, privatizaciju, uklapanje u međunarodne gospodarske tokove,

restrukturiranje gospodarstva prema sekundarnim i tercijalnim djelatnostima, povećanje proizvodnje i zaposlenosti. Visoka stopa nezaposlenosti, preko 21 posto, razlogom je da su trenutni pravci politike usmjereni velikim dijelom na rješavanje ovog problema. Politička nestabilnost u regiji još uvijek prijeti i otežava uspostavu nesmetane trgovine, što je osobito imalo utjecaja na turizam kao značajnu granu hrvatskog gospodarstva.

Prvi cjeloviti dokument vizije Hrvatske za budućnost trebao bi biti prihvaćen do kraja 2001. godine (*Gospodarska strategija – Hrvatska u 21. stoljeće*) [3], u kojem se određuje temeljni okvir društveno-gospodarskog razvoja, uključujući i pitanja zaštite okoliša. Dio koji se odnosi na strategiju razvoja energetike, inače elaboriran znatno ranije *Nacrtom energetske strategije Hrvatske (1998)*, korišten je pri izradi ovog nacionalnog izvješća [4].

**1.3.2. Energetska politika.** Prema ciljevima Vlade Republike Hrvatske, temeljni strateški zadatak energetike je osiguranje kvalitetne i sigurne opskrbe potrošača energijom, što uključuje mogućnost da potrošač izabere kvalitetniji i jeftiniji energent, a za to je nužna pretpostavka intenzivnijeg uključivanja u međunarodno tržište energije. Program Vlade postavlja cilj povećanja energetske učinkovitosti, izvršit će se diverzifikacija energenata i izvora, poticati će se korištenje obnovljivih izvora energije, uspostaviti će se realne (tržišne) cijene električne energije i razvitak energetskog tržišta i poduzetništva, te voditi briga o zaštiti okoliša. Reorganizacija energetskog sektora provodit će se pomoću pet temeljnih zakona prihvaćenih u srpnju 2001. godine: Zakona o energiji, Zakona o tržištu električne energije, Zakona o tržištu plina, Zakona o tržištu nafte i naftnih derivata, te Zakona o regulaciji energetskih djelatnosti (N.N., br. 68/2001). U okviru ovih zakona potiče se uporaba obnovljivih izvora energije i energetske efikasnosti. Zakonom je propisano formiranje fonda za trajno financiranje nacionalnih energetskih programa i osnivanje regulatorne agencije.

Vlada Republike Hrvatske donijela je 1997. godine Odluku o pokretanju projekta *Nacionalnih energetskih programa (NEP)* u sklopu programa PROHES (Program razvoja i organizacije hrvatskog energetskog sektora). Projekt je pokrenut s ciljem izgradnje takvog sustava gospodarenja energijom u kojem bi se posebno promovirale čistije tehnologije, plinifikacija, energetska efikasnost, korištenje obnovljivih izvora i zaštita okoliša. Ustanovljeno je 11 programa iz područja energetske efikasnosti, obnovljivih izvora energije, transporta i plinifikacije Hrvatske.

Politika u sektoru za proizvodnju električne energije imala je nedvojbeno najvećeg udjela u tome što je emisija stakleničkih plinova u Hrvatskoj relativno manja u odnosu na druge zemlje. Nacionalna kompanija "Hrvatska elektroprivreda" koja pokriva 90 posto potreba za električnom energijom nalazi se pred reorganizacijom i privatizacijom. U prvom koraku provest će se razdvajanje djelatnosti proizvodnje, prijenosa i distribucije energije, a potom postupna privatizacija. Razvoj novih kapaciteta temeljit će se na kogeneracijskim postrojenjima na plin u gradovima

gdje postoji konzum toplinske energije, primjeni visoko učinkovitih kombi plinskih turbina, te iskorištenju preostalog hidro potencijala. U pripremi su projekti obnovljivih izvora energije, te uspostava servisnih tvrtki za uštedu energije, projektima koji će sufinancirati GEF.

**1.3.3. Politika zaštite okoliša.** Politika zaštite okoliša u nadležnosti je Ministarstva zaštite okoliša i prostornog uređenja s tim što su pitanja voda u nadležnosti Državne uprave za vode. Zakonodavstvo u zaštiti okoliša sastoji se od zakona, uredbi i pravilnika. S gledišta klimatskih pomjena najvažniji je *Zakon o zaštiti okoliša, Zakon o zaštiti zraka, Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, Zakon o otpadu, Pravilnik o uvjetima za postupanje s otpadom i Pravilnik o procjeni utjecaja na okoliš*. Cjelovit prikaz ocjene stanja provedbe politike zaštite okoliša može se naći u izvješću *Environmental Performance Review* [5] koji su pripremili stručnjaci UNECE 2000. godine. U tijeku je dovršenje *Strategije zaštite okoliša s Nacionalnom akcijskim planom djelovanja (NEAP)* koja obuhvaća i pitanja klime usklađeno s ovim izvješćem [6].

**1.3.4. Neke izdvojene povoljne odluke, aktivnosti i pozitivna praksa.** U nastavku iskazuju se neke značajne pojedinačne odluke i pozitivna praksa uvjetovana gospodarskim razlozima i pitanjima zaštite okoliša, što je imalo direktan upliv na smanjenje emisije stakleničkih plinova: Gašenje velikih energetskih potrošača kao što je recimo Koksara Bakar, tvornice ferolegura u Šibeniku, visokih peći u Sisku, usmjerenje ka zajedničkim ulaganjima u energetske izvore u drugim republikama bivše Jugoslavije uključujući i obnovljive izvore, usmjerenje ka maksimalnom iskorištenju hidropotencijala, veliki udio kogeneracijskih postrojenja u proizvodnji električne energije, razvojni cilj ka uslužnim i energetski neintenzivnim industrijama, plinifikacija kućanstava Hrvatske, zatvaranje jedinog domaćeg ugljenokopa zbog ekoloških razloga, odgoda izgradnje nove termoelektrane na ugljen, održivo gospodarenje šumama, tradicionalno visok udjel korištenja biomase za ogrjevne potrebe (5-7 posto ukupne energetske potrošnje), izgradnja nuklearne elektrane PWR tehnologije zapadnog tipa. U nizu gradova lokalnim odlukama zabranjeno je korištenje ugljena (udjel ugljena u općoj potrošnji je manji od 1 posto).

**1.3.5. Raspoložive tehnologije i znanja.** Hrvatska ima relativno dobre tehničke preduvjete za uvođenje „klimatski“ povoljnih tehnologija. Osim raspoloživog kadra i velikih kapaciteta u okviru poznatih strojarskih i energetskih tvrtki postoji niz malih poduzeća male privrede koji bi mogli preorijentirati svoju proizvodnju na nove tehnologije. Postoji proizvodnja solarnih kolektora, kompletne opreme za hidroelektrane i kotlogradnja. Stručni potencijali za planiranje, izradu studijskih podloga, pripremu projekata i projektiranje sposobni su za samostalno provođenje cjelokupnog programa, uz minimalnu tehničku pomoć međunarodnih stručnjaka.

## 1.4. PLANIRANA POLITIKA I MJERE

**1.4.1 Polazne postavke i ciljevi:** Hrvatska za sada ispunjava preuzete obveze prema Konvenciji, jer su emisije stakleničkih plinova manje od emisije iz 1990. godine. Projekcije pokazuju da bi po referentnom scenariju Hrvatska mogla doseći vrijednost emisije iz 1990. u 2007. godini. Ukoliko referentna godina ne bi bila korigirana na način kako se u ovom izvješću predlaže, emisija referentne godine mogla bi biti premašena već 2004. godine, a ciljna vrijednost iz Kyota 2002. godine. Dugoročni temeljni cilj Hrvatske u pogledu pitanja klime, postavljen u okviru izrade Prvog nacionalnog izvješća, je:

*Ublaženje klimatskih promjena u skladu s općim načelima Konvencije i preuzetim obvezama, na način koji omogućava gospodarski razvoj na održivi način*

Hrvatska u ovom trenutku još nije postavila kvantitativni cilj u pogledu smanjenja emisije stakleničkih plinova. U sklopu pripreme ovog nacionalnog izvješća prvi puta su analizirane mogućnosti i implikacije ispunjenja obveza Konvencije i Kyoto protokola. U tom smislu akcije koje se prikazuju u nastavku predstavljaju prvi okvirni akcijski plan za ublažavanje klimatskih promjena.

Kyoto protokolom za Hrvatsku je utvrđeno smanjenje emisije za 5 posto u odnosu na referentnu godinu. S obzirom na opća načela Konvencije, to je prvenstveno načelo zajedničke ali različite odgovornosti postavljeni cilj nije pravedan za Hrvatsku. Nažalost, u vrijeme pregovora u Kyotu Hrvatska nije imala raspoložive podatke o emisiji i mogućnostima smanjenja emisije, tako da nije bila u prilici pregovarati o cilju koji je u skladu s njezinim osobitostima i mogućnostima.

**Organizacijsko inistitucionalni okvir za provođenje mjera.** U okviru Nacionalnog izvješća postavljen je cilj uspostave Nacionalnog programa za ublaženje klimatskih promjena. Program će se nadograditi na postojeći sustav razvijen u okviru projekta pripreme nacionalnog izvješća o promjeni klime.

Program će se organizacijski sastojati od dva dijela: 1) Programa izgradnje kapaciteta i 2) Programa provedbe.

### a) Program izgradnje kapaciteta (KLIMAp) (KLIMAp)

Cilj ovog programa je izgradnja inistitucionalnih, zakonodavnih, organizacijskih i znanstvenih kapaciteta, osnaživanje ljudskih resursa i podizanje javne svijesti o pitanjima klime i razvoja. Programom će se izgrađivati i prenositi iskustva i znanja, poticati razvoj, prijenos i primjena tehnologija.

### b) Provedbeni program (KLIMApr)

Provedbeni program KLIMApr odnosit će se na pripremu i provođenje projekata te potrebnu prateću podršku na provedbenoj razini, u obliku propisa, tehničkih priručnika, službi potpore, poticajnih mjera, nadzora i praćenja i realizacije projekata.

**Područja rizika u realizaciji programa.** Rizici u realizaciji programa su mnogobrojni, a odnose se na niz prepreka koje je potrebno prevladati. One su najvećim dijelom vezane za financijska sredstva, način razmišljanja i znanje, a tek manjim dijelom na tehničke preduvjete. U samom početku, posebnu pažnju treba posvetiti edukaciji i promidžbi javne svijesti.

**Financiranje.** Troškovi uspostave klimatskog programa izgradnje kapaciteta (KLIMAp) u naredne tri godine procjenjuju se na 1,5-3 milijuna US\$. U tom razdoblju potrebno je u potpunosti izgraditi sustav koji će omogućiti provođenje mjera. Troškovi se odnose na potrebni angažman stručnjaka, bilo u tijelima državne uprave ili izvan njih.

Procjene troškova pokazuju da je prosječna cijena mjera za smanjenje emisije oko 10 US\$/tCO<sub>2</sub>, što znači da bi za primjenu svih do sada analiziranih mjera bilo potrebno osigurati značajna sredstva koja bi do 2010. godine mogla narasti na 80 milijuna US\$ godišnje.

Za financiranje programa predviđaju se četiri temeljna izvora: državni proračun, naknade za emisiju stakleničkih plinova, komercijalni krediti banaka i međunarodne bilateralne financijske i tehničke pomoći. U početnim fazama programa provedbe, biti će potrebna znatna međunarodna pomoć, posebice se računa na mehanizme financiranja GEF-a.

**1.4.2 Prioritetni koraci.** Prioritetni koraci politike koje je potrebno hitno provesti su:

- uspostava mehanizma stabilnog financiranja putem naknade na emisiju (u okviru uspostave Fonda zaštite okoliša i energetske efikasnosti)
- uspostava Programa adekvatnom političkom odlukom

Za izgradnju kapaciteta za provedbu Programa potrebno je sljedeće dvije godine provesti niz aktivnosti vezano za izradu operativnih i sektorskih planova, studijskih podloga za pripremu zakona i projekata, sustava za praćenje emisija, upotpunjavanja znanja u planiranju politike i mjera, provedba programa javne promidžbe itd. Izgradnja kapaciteta ne smije usporiti provedbu, zbog toga je potrebno maksimalno podržati započete aktivnosti i paralelno raditi na iznalaženju i pripremi novih projekata.

U poticanju provedbe započeti će se s demonstracijskim primjerima i pilot projektima što zahtjeva izgradnju poticajnih mjera za podršku Nacionalnih energetskih programa i drugih mjera u industriji, šumarstvu i poljoprivredi. Operativnim planom za provođenje Programa definirat će se detalji načina provedbe.

**Instrumenti provedbe.** U izboru instrumenata Hrvatska će slijediti načelo "dobre prakse" koja objedinjava niz različitih instrumenata za provođenje politike: ekonomske, fiskalne, zakonodavne, dobrovoljne, temeljene na informacijama,

obrazovanju i istraživanju. U Hrvatskoj je prioritetno provesti reorganizaciju energetskog sektora i uvesti naknadu na emisiju CO<sub>2</sub>. Sakupljena sredstva iz naknade treba koristiti za izgradnju kapaciteta, provedbu poticajnih mjera, poticanje demonstracijskih primjera “dobre prakse” te za izdavanje “mekih” kredita i sufinanciranje projekata. Preduvjet za uspjeh Programa je propisivanje ciljeva po pojedinim sektorima i ugrađivanje ciljeva i provedbenih mehanizama u sektorske strategije, planove i zakonodavstvo. Potrebno je razraditi način prijenosa obveza na pojedine industrijske grane i individualne izvore emisije. Obrazovanje, informiranje i izgradnja javne svijesti treba biti kontinuiranog karaktera s maksimalnim učešćem nevladinih udruga.

U uspostavi poticajnog okruženja za provođenje mjera, vrlo je bitno povećati interes bankarskog sektora za investiranje u projekte ublaženja klimatskih promjena. To će biti moguće jedino ako su jasni dugoročni ciljevi i poticaji koje će država primijeniti u njihovoj provedbi te osigurana stabilnost energetskog tržišta.

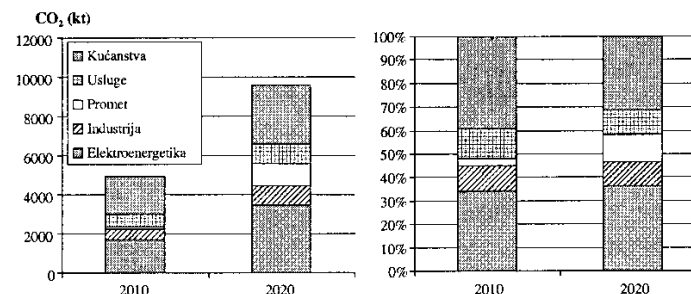
Neke mjere koje predstavljaju neposredne barijere za realizaciju projekata u pripremi treba što prije otkloniti i pod cijenu “ad hoc” rješenja ako se radi o demonstracijskim i pilot projektima, u cilju stjecanja iskustva za što bolju uspostavu cjelovitog pristupa.

**1.4.3. Mjere za smanjenje emisije.** Za smanjenje emisije utvrđeno je ukupno 39 mjera u svim sektorima emisije. Utvrđeni potencijali smanjenja emisije predstavljaju vrijednosti kojima treba težiti, u nekim slučajevima to su maksimalno postizive vrijednosti dok se u nekim slučajevima radi o realno izvedivim potencijalima. Ne opterećujući se u ovom trenutku brojevnim vrijednostima, svaki sektor i subjekt koji pridonosi emisiji stakleničkih plinova treba pokazati napredak, što znači započeti sa pripremom i realizacijom projekata.

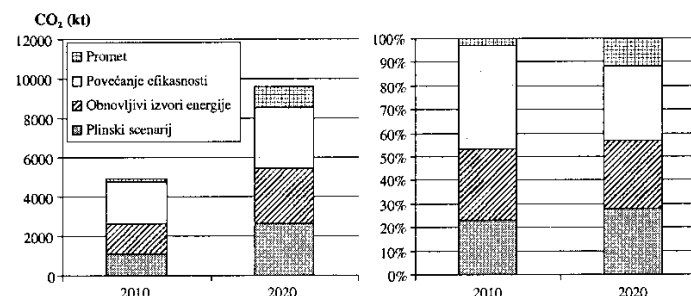
Pri izboru prioritetnih akcija i mjera te pripadnih instrumenata za njihovo provođenje osnovni kriterij je ekonomska efikasnost mjere što znači da se u načelu prioritet daje onoj mjeri koja ima manji trošak po jedinici izbjegnute emisije. Osim kriterija djelotvornost-trošak potrebno je uzeti u obzir niz ostalih čimbenika koji su ovom trenutku u Hrvatskoj čak i važniji od ekonomskog. Iskazane preferencije dobivene tijekom izrade izvješća i javne rasprave pokazuju da je u ovom trenutku najznačajniji kriterij podizanje proizvodnje i otvaranje novih radnih mjesta.

**Energetika.** Mjere u energetici odnose se na povećanje efikasnosti u proizvodnji, prijenosu i distribuciji električne energije, korištenje obnovljivih izvora energije, uštede energije kod potrošača (DSM), mjere u transportu i prelazak na gorivo s manjim sadržajem ugljika (prirodni plin). Na slici 1-3 dan je skupni prikaz doprinosa mjera u energetici, po pojedinim sektorima, a na slici 1-4 po pojedinim grupama mjera. Najveća smanjenja mogu se ostvariti u sektoru kućanstva i elektroenergetike, primjenom mjera efikasnosti i obnovljivih izvora energije. Najjeftinije i ekonomski

isplative su mjere povećanja efikasnosti i primjene solarne energije u kućanstvima, a također i mjera “plinski scenarij” razvoja elektroenergetskog sektora koja ima veliki potencijal smanjenja emisije. Od obnovljivih izvora energije najveći potencijal je u korištenju biomase, u sektoru proizvodnje električne energije, sektoru kućanstava i uslužne djelatnosti i industrije.



Slika 1-3: Udjel energetskih sektora u potencijalu za smanjenje emisije CO<sub>2</sub> iz energetike



Slika 1-4: Udjel pojedinih grupa mjera u potencijalu za smanjenje emisije CO<sub>2</sub> iz energetike

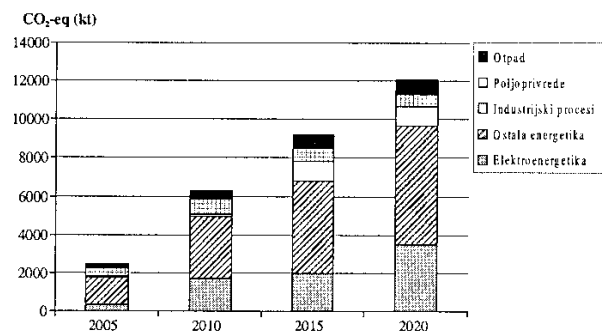
**Industrijski procesi.** U industrijskim procesima 90 posto emisije potječe od proizvodnje dušične kiseline, amonijaka i proizvodnje cementa. U proizvodnji dušične kiseline dolazi do emisije CO<sub>2</sub>, za što ne postoje tehnologije za smanjenje emisije koje bi bile ekonomski prihvatljive. Vrlo značajno smanjenje može se postići u proizvodnji amonijaka ugradnjom katalitičkih uređaja za smanjenje emisije N<sub>2</sub>O. U cementnoj industriji smanjenje emisije može se ostvariti povećanjem energetske efikasnosti procesa, korištenjem otpada u zamjeni za fosilno gorivo, prelaskom na gorivo s manjim sadržajem ugljika i izmjenama smjese sirovine u proizvodnji klinkera. Najveće smanjenje ostvaruje se promjenom goriva, međutim to predstavlja problem, jer danas cementare u Hrvatskoj zbog međunarodne konkurentnosti prelaze s tekućeg i plinskog goriva na ugljen i petrokoks, pa je realizacija ove mjere već sada ugrožena.

**Gospodarenje otpadom.** Značajno smanjenje emisije može se ostvariti mjerama u gospodarenju otpadom, uz relativno male dodatne troškove i uz ostale popratne ekološke koristi. Prva mjera je izbjegavanje proizvodnje otpada te intenzivno odvajanje i recikliranje otpada. Druga mjera je termička obrada otpada s energetskim iskorištenjem čime se zamjenjuje fosilno gorivo, bilo da se radi o termičkoj obradi krutog otpada ili korištenju deponijskog plina metana u energetske svrhe. Smanjenje emisije postiže se i spaljivanjem, što je rješenje ako ne postoje mogućnosti energetskog iskorištenja. Uz pretpostavku da će se energetski iskoristiti 70% otpada moguće je smanjiti emisiju za 1 Mt eqCO<sub>2</sub>.

**Poljoprivreda.** U poljoprivedi premda postoji niz mjera, zbog teškoća i nepoznanica u razvoju ovog sektora, ne bi trebalo računati na ukupni potencijal mogućeg smanjenja. Procjene pokazuju da bi u optimističkim scenarijima razvoja poljoprivrede moglo doći do povećanja emisije. U ovom trenutku najznačajnija mjera koja je izvodljiva i ima vrlo veliki potencijal je iskorištenje biljnog otpada za energetske svrhe i proizvodnja biodizela.

**Šumarstvo.** U šumarstvu postoje dvije vrste mjera: povećanje zaliha ugljika u biljnoj masi što su ponori emisije, a druga mjera je korištenje biomase za energetske svrhe kao supstitucija fosilnog goriva. Od nekoliko potencijalno izvedivih mjera, najperspektivnija je sadnja novih šuma na raspoloživom šumskom zemljištu (330 000 ha novih površina). Ovime bi se mogla smanjiti emisija za oko 2,2 Mt CO<sub>2</sub>. Ova mjera ima izrazite ekološke i sociološke koristi ali ona nažalost ne može dati pozitivne efekte u prvom razdoblju obveze od 2008. do 2012. godine. Vrlo značajna mjera je primjena drvene biomase za gorivo, iskorištenjem postojećih količina drvnog otpada. Ova mjera ima najveći potencijal od svih obnovljivih izvora energije.

Ukupni potencijal smanjenja emisije stakleničkih plinova, po pojedinim sektorima, prikazan je na slici 1-5.



Slika 1-5: Ukupni potencijal mjera za smanjenje emisije

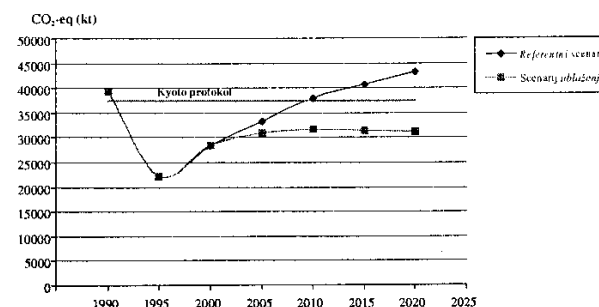
## 1.5 EFEKTI MJERA I PROJEKCIJE EMISIJE STAKLENIČKIH PLINOVA

Projekcije emisije napravljene su za dva scenarija:

- **Scenarij 01** – “uobičajena praksa” (sinonimi su: referentni scenarij i temeljni scenarij) - se temelji na pretpostavci usporenog uključivanja novih tehnologija u gospodarstvo te nedostatnoj aktivnosti države u reformi i restrukturiranju energetskog i ostalih sektora. To znači manju skrb države za institucionalnu i organizacijsku reformu, izostanak potpore energetskej efikasnosti i obnovljivim izvorima energije, promjenama u industriji, poljoprivredi, šumarstvu i zaštiti okoliša općenito. Scenarij 01 nije potpuno “zamrznuto” stanje i nastavak po današnjoj praksi, on uključuje određena tehnološka poboljšanja koja bi se dogodila neovisno o potrebama klimatskog programa. Scenarij 01 preuzet je scenarij S-421 iz Nacrta energetske strategije Hrvatske (EIHP, 1998.).
- **Scenarij M1** – “ublaženje” - polazi od pretpostavke da će pitanje klimatskih promjena i koncept održivog razvitka osjetno djelovati na preusmjeravanje sveukupne industrije i cijelog gospodarstva u Hrvatskoj. Pri tome se očekuje da bi se osjetni efekti promjena mogli ostvariti u razdoblju nakon 2010. godine. Ovaj scenarij predstavlja kombinaciju mjera opisanih u poglavlju 1.4, s tim što su u slučajevima s dvije ili više mitigation opcije određene mjere odabrane one s najvećim potencijalom smanjenja emisije.

Analiza dugoročnog društvenog i gospodarskog razvitka Republike Hrvatske polazi od pretpostavke da će se pronaći stabilno političko rješenje u regiji, uz strateški cilj Hrvatske da se uključi u Europsku uniju.

Ukupne emisije za referentni scenarij i scenarij ublaženja prikazane su na slici 1-6. S tim u vezi ovdje se navodi da nuklearna opcija nije uključena u razmatranje, potencijale mjera u energetici treba još dodatno istražiti, to se posebice odnosi na vjetar i biomasu. Mjere povećanja drvene zalihe u šumarstvu koje su procijenjene na 2 Mt CO<sub>2</sub> (ponor emisije) nisu uzete u obzir jer se u prvom razdoblju obveze od 2008. do 2012. godine, od ovih mjera ne mogu očekivati značajni efekti. Scenariji se temelje na makroekonomskim projekcijama gospodarskog razvoja iz 1995. godine, koje su se pokazale preoptimističnim, međutim, u ukupnosti razlika nije tolika da bi mijenjala zaključke u ovom trenutku.



Slika 1-6.: Projekcije emisije stakleničkih plinova u Hrvatskoj

Slika 1-6. ukazuje na sljedeće:

- Hrvatska, kao članica Priloga 1, ispunjava svoje obveze prema Konvenciji, a projekcije pokazuju da bi prekoračenje Kyoto ograničenja, za referentni scenarij, moglo nastupiti nakon 2009. godine.
- Ako Hrvatskoj ne bi bila prihvaćena korigirana temeljna godina, tada Republika Hrvatska vrlo teško može ispuniti obveze iz Kyota u prvom razdoblju obveza. To bi bilo moguće jedino uz nuklearnu opciju razvoja elektronergetskog sektora, kupovanje Jedinica za smanjenje emisije (ERU) na međunarodnom tržištu ili uvoz električne energije u velikim količinama.

U svim prethodnim konstatacijama postoje rezerve s obzirom na niz neizvjesnosti vezano uz tehnološki napredak, gospodarski razvoj, političku situaciju u regiji, položaj Hrvatske prema EU, međunarodnu pomoć i niz drugih pitanja. Tu su i nesigurnosti vezane uz identifikaciju i procjene potencijala mjera i njihovih troškova, na čemu treba trajno raditi.

## 1.6 UTJECAJ KLIMATSKIH PROMJENA I PRILAGODBA

Sadašnje stanje saznanja procesa očekivanih promjena ne omogućuje preciznu procjenu budućeg razvoja procesa u uvjetima promjene klime. Provedene procjene bile su usmjerene na opažanje povjesnih trendova u odnosu na klimatske faktore i zaključivanje o osjetljivosti i ranjivosti pojedinih dijelova ekosustava u pretpostavljenim promjenama budućeg stanja. One su u ovoj fazi bile najviše temeljene na kvalitativnim procjenama, ali su za neka područja korišteni i modeli na kojima treba dalje raditi. Prije izrade ovog izvješća značajnija istraživanja o utjecajima promjene klime napravljena su prvi puta 1992. godine u sklopu studije *Klimatske promjene i Mediteran*, (UNEP, 1992) [7], a radovi iz područja poljoprivrede i šumarstva objavljeni su prvi puta u skupno u zborniku radova *Prilagodba poljoprivrede i šumarstva klimi i njenim promjenama* (HAZU, 1998) [8].

**Klimatski scenariji.** Regionalni modeli promjene temperature zraka dobiveni prema *business as usual* globalnom scenariju (podvostručenje CO<sub>2</sub> u atmosferi) daju porast temperature nad područjem Hrvatske u rasponu od 2,0 do 2,8 °C duž obale i u gorskom dijelu, te 2,4 do 3,2 °C u nizinskom dijelu Hrvatske. Najveće promjene očekuju se za ljeto, predviđenim porastom od 2,8-3,2 °C (obalno područje), odnosno 3,2 do 3,6 °C (nizinski dio Istra). Godišnje količine oborina mogle bi porasti između 4 do 10% na obali i u gorskom području, te 8 do 10% u nizinskim krajevima i Istri.

**Opažene klimatske promjene u Hrvatskoj.** Osnovni zaključci izvedeni na osnovi rezultata analize dugih nizova meteoroloških mjerenja na području Hrvatske [9]:

- Područje Hrvatske nalazi se u širokoj prijelaznoj zoni promjena predznaka temperaturnih trendova. Trendovi za kontinentalnu Hrvatsku i priobalje razlikuju se po karakteristikama.

- Godišnji trend srednje dnevne temperature pokazuje lagani (ali za sada nisu statistički dokazivi - signifikantni) porast temperature (0,3-0,4 °C).
- Godišnji trend maksimalne dnevne temperature pokazuje lagani pad (statistički nesignifikantni) s time da se po sezonama razlikuje. U proljeće i ljeto maksimalne temperature su u laganom padu, dok su u jesen i zimi u laganom porastu.
- Godišnji trend minimalne dnevne temperature pokazuje signifikantni porast u kontinentalnoj Hrvatskoj, dok se u Crikvenici bilježi lagani pad u proljeće.
- Dnevni raspon temperature (MAX-MIN) se smanjuje (statistički signifikantno).

**Hidrologija i vodni resursi.** Analiza vodostaja rijeka vodoslivnog područja kontinentalne Hrvatske (Save i Drave) i jezera Vrana u obalnom području, za razdoblje nizova od 75 – 100 godina pokazuju na veliku varijabilnost vodostaja u razdoblju 1926.-1975., pri čemu se njihova amplituda smanjuje u posljednja dva desetljeća. Također, pokazuje se trend snižavanja srednjeg i najmanjeg godišnjeg vodostaja u posljednjih dva desetljeća.

Na osnovi postojećih prognoza promjena klime u Hrvatskoj, otjecanje u tipičnom sliivu u zapadnoj Hrvatskoj i u regiji dinarskog krša moglo bi se smanjiti za 10 do 20% u odnosu na postojeće. U istočnom dijelu Hrvatske očekuje se da će promjene biti manje od 10%. Moguće smanjenje otjecanja i njegova vjerojatna redistribucija tijekom godine izazvat će nedostatak vode u ljetnom razdoblju u čemu je osobito, osjetljivo obalno područje gdje se već danas u vrijeme turističke sezone i velikih potreba osjeća povremeni nedostatak vode. Također povećat će se rizik od požara [9].

U kontinentalnoj Hrvatskoj zbog mogućeg smanjenja prihranjivanja podzemnih voda u planiranju vodoprivrednih zahvata kao što je izgradnja višenamjenskih kanala, melioracije ili izgradnja hidroelektrana, treba voditi računa o mogućoj promjeni režima podzemnih i površinskih voda.

**Poljoprivreda.** Na primjeru bilance vode za nizinsku Hrvatsku može se pretpostaviti da će se manjak vode u tlu u ljetnim mjesecima povećati za 30 do 60%. Istovremeno, godišnji broj dana s temperaturom iznad 10 °C bio bi veći nego danas, i to za 25 do 40 dana. U gorskim predjelima, gdje na temelju sadašnjih prosječnih vrijednosti bilance vode nema manjka, može se očekivati nedostatak vode tijekom kolovoza. Na temelju trajanja pojedinih kardinalnih temperatura može se pretpostaviti produženje vegetacijskog razdoblja za 25 do 45 dana. Na primjeru proračuna za obalnu Hrvatsku može se očekivati povećanje nedostatka vode u tlu od 25 do 56%. Trajanje kardinalne temperature od 10 °C povećalo bi se za 55 do 90 dana [9].

Na temelju ovih proračuna može se pretpostaviti da će sjetva jarina započinjati ranije, a ovisno o mogućnostima osiguranja dovoljnih količina vode za navodnjavanje, vegetacija će trajati duže. Osim navodnjavanja, postoji određena mogućnost izbjegavanja negativnog utjecaja nedostatka vode, pri čemu su od

presudnog značaja sustavi obrade tla prakticirani na nekom području, zatim rokovi sjetve, izbor odgovarajućeg sjemenskog materijala i dr. Za dobru i djelotvornu prilagodbu poljoprivrede klimatskim promjenama, dakako do mjere u kojoj je ona uopće moguća, treba osmisлити i kontinuirano provoditi istraživanja u poljoprivredi.

**Utjecaj i prilagodba u šumarstvu.** Istraživanjima paleo i recentne klime u Republici Hrvatskoj dokazano je da sekularne ili dugoperiodične promjene klime nisu negativno utjecale, ni zatopljenjem, niti zahlađenjem, na sastav klimazonalne vegetacije. Te promjene su samo uvjetovale pomicanje vegetacijskih pojava u smjeru od manjih nadmorskih visina prema većim (zatopljenje) i obrnuto (zahlađenje). Na temelju takvih spoznaja može se očekivati da će i buduće prirodne promjene klime ili promjene nastale neposrednim ili posrednim utjecajem čovjeka također uvjetovati pomicanje klimazonalnih vegetacijskih oblika u onom smjeru u kojem se mijenja klima.

Provedena istraživanja ukazuju da će promjena klime znatno utjecati na vrste drveća uske ekološke valencije kao što su jela i hrast lužnjak [9]. Prilagodbe se već danas mogu zamijetiti kod jela, koja se nalazi na rubu svog prirodnog areala prema sredozemnoj klimi, gdje se ona prilagodila toplijim prilikama u šumi jela i crnog graba na padinama Biokova. Rezultat tih promjena je pojava i sve veće učešće vrsta šumskog drveća sa širom ekološkom valencijom, a koje do tada najčešće nisu imale dominantnu ulogu ni učešće u strukturi osušenih sastojina. Na taj se način donekle smanjuje gospodarska vrijednost šuma, ali se značajnije ne smanjuju njihove općekorisne funkcije (ekološke i socijalne) ni šanse za njihov opstanak.

Istraživanja sušenja i propadanja šuma jasno pokazuju da do promjena dolazi u područjima u kojima je utvrđena promjena klime i hidroloških prilika, pri čemu je još uvijek teško razlučiti utjecaj pojedinih stresnih čimbenika, među kojima značajnu ulogu ima onečišćenje zraka.

**Obala i obalno područje.** Procjena utjecaja u obalnom području promatrana je za očekivani raspon mogućih promjena od 20 do 90 cm. Glavni utjecaji su potapanje površina, podiranje slane vode u podzemne vode i erozija obale.

- *Pretpostavljeni porast razine mora od 20 cm.* Porast razine mora od 20 cm, u pravilu, neće imati značajan utjecaj na obalno područje. Međutim, ima određenih područja gdje taj utjecaj može biti značajan. To su područja koja su već sada u određenim prilikama izložena poplavama, kao što je obalno područje grada Rovinja, Pule i Splita. Ovaj porast razine mora može imati utjecaj i na jedina dva slatkovodna jezera koja se nalaze na obalnome području Vransko jezero na Cresu i Vransko jezero kod Biograda, te na aluvijalnu dolinu na ušću rijeke Neretve i Cetine a time i grada Omiša. Određeni negativni utjecaj imat će i na solane u Pagu, Ninu i Stonu, kao i na obalne ispuste gradskih otpadnih voda. Utjecaje na podzemne vode i povećanu intruziju je teško procijeniti radi nedostatka podataka ali je realano očekivati da neće biti veliki.

Isto tako je za očekivati da povećanje razine mora neće izazvati eroziju obale niti će značajno utjecati na postojeće plaže [9].

- *Očekivani porast razine mora od 86 cm.* Očekivani porast razine mora će imati značajan utjecaj na područjima koja su već spomenuta. Isto tako značajan utjecaj će imati na veći dio objekata koji se nalaze na niskoj nadmorskoj razini u velikom broju naselja, kanalizacijske sustave u većem dijelu priobalnih naselja te na sve marine, pristane za čamce i pristaništa za veće brodove. Tako je studija za otoke Cres/Lošinj pokazala da bi porast razine mora od oko 1 m potopio područje na kojem obitava oko 13% sadašnje populacije.

**Biološka raznolikost i prirodni kopneni ekosustavi.** Na području Hrvatske mogu se očekivati sljedeće glavne skupine učinaka promjene klime na biološku raznolikost: pomicanje vegetacijskih zona (pojaseva) u horizontalnom i vertikalnom smjeru, pomicanje i promjene u arealima pojedinačnih svojiti flore i faune, nestanak pojedinih vrsta, promjene u kvalitativnom i kvantitativnom sastavu biocenoza, fragmentacija staništa, promjene u funkcioniranju ekosustava. Za sada je moguće ocijeniti koje su svojite i biljne zajednice osjetljive, a u kojoj mjeri će se pojaviti promjene nije moguće ocijeniti [9].

**Morski ekosustavi i riblje bogatstvo.** Procjena utjecaja na morski ekosustav odnosi se na promatranje promjene parametara staništa i odgovarajućih bioloških i ribarstvenih podataka. Postoji značajan obim podataka o promjeni jadranske ihtofaune, a identificirani su i najčešći pokazatelji narušavanja stanja bogatstva mora te potencijalni problemi. Veza između klimatskih promjena i fluktuacija u ribljem bogatstvu, što je krajnja karika prehrambenog lanca, potvrđena je na primjeru male pelagičke ribe [9].

**Utjecaj na zdravlje.** Pojedini rezultati dosadašnjih istraživanja o utjecaju vremena na vaskularne bolesti, psihičke bolesti, bolesti dišnih organa i istraživanja osjeta ugodnosti pojedine mogu uputiti na to kakve bi posljedice očekivane klimatske promjene mogle imati na ljudsko zdravlje. Uočen nepovoljan utjecaj visokih ljetnih temperatura upućuje na moguće povećanje zdravstvenih tegoba zbog porasta temperature. Međutim, s druge strane eventualno smanjenje učestalosti zimskih hladnoća moglo bi utjecati na smanjenje broja infarkta, cerebralovaskularnih inzulta i astmatičnih napadaja zimi.

Istraživanja u svijetu pokazuju da bi predviđeno zatopljenje moglo povećati opasnost od nekih bolesti koje prenose kukci. U nekim priobalnim područjima Hrvatske mogla bi se pojaviti opasnost od malarije, moguća je i povećana opasnost od širenja denge i lismanijaze. Topliji i vlažniji klimatski uvjeti mogu pogodovati širenju bolesti koja se prenose hranom, kao što su dijareja i dizenterija [9].

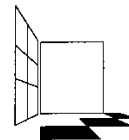
## 1.7 ZAKLJUČNE NAPOMENE

Hrvatska je postala samostalna država 1991. godine, od kada na putu svoga samostalnog razvoja prolazi kroz mnogobrojne poteškoće. Pored problema prijelaza na tržišno gospodarstvo, problem Hrvatske vezan je za posljedice rata i političke nestabilnosti u regiji te u posljednjih desetak godina i naglašene političke i gospodarske izolacije. Svi pokazatelji pokazuju da obnovu i razvoj neće biti moguće ostvariti bez porasta potrošnje energije. U posljednjim godinama (1995.-1999.) bilježi se rast energetske potrošnje po stopi od 3,3% električne energije po stopi 3,4%, a bruto nacionalnog dohotka po stopi od 4 %.

Obveza smanjenja emisije iz Kyoto protokola za Hrvatsku će biti vrlo težak zadatak, možda praktički i neizvediv. Socio-ekonomske implikacije primjene dodatnih mjera s obzirom na polazno stanje male emisije, posljedice rata i tranziciju ekonomije, nedvojbeno su velike. S tim u vezi praktično svaki trošak koji nadilazi koristi, predstavlja prostor iznad nacionalnog scenarija održivosti, gledano kratkoročno. U tom pogledu u Prvom nacionalnom izvješću o promjeni klime sukladno obvezama iz Okvirne konvencije UN o promjeni klime daje se prijedlog za uvažavanje specifičnosti Hrvatske, pozivajući se na stavak 6, članka 4. Konvencije koji nudi određenu fleksibilnost za zemlje u tranziciji u ispunjenju njihovih obveza, uključujući pitanje odabira referentne godine za emisije stakleničkih plinova.

### Literatura:

- 1.MZOPU (2001): *Prvo nacionalno izvješće o promjeni klime sukladno obvezama iz Okvirne konvencije UN o promjeni klime*, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja, Zagreb
- 2.EKONERGHOLDING (2000): *Inventory of Croatian Greenhouse Gas Emissions and Sinks*, Final Report to UNDP/GEF project CRO/98/G31, Zagreb
- 3.Vlada Republike Hrvatske (2000): *Strategija razvitka Republike Hrvatske – Hrvatska u 21. stoljeće*, radna verzija
- 4.EIHP (1998): *Strategija energetskog razvitka Republike Hrvatske*, Energetski institut Hrvoje Požar, Zagreb
- 5.UNECE (2000): *Environmental Protection Review of the Republic of Croatia*, United Nations Economic Commission for Europe, Ženeva
- 6.MZOPU (2001): *Nacrt strategije zaštite okoliša*, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja, Zagreb
- 7.UNEP (1992): *Klimatske promjene i Mediteran*, United Nations Environment Programme
- 8.HAZU (1998): *Zbornik radova Prilagodba poljoprivrede i šumarstva klimi i njenim promjenama*, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb
- 9.UNDP/GEF project CRO/98/G31 (2000): *Prilozi autora tematskih izvješća za Prvo nacionalno izvješće o promjeni klime sukladno obvezama iz Okvirne konvencije UN o promjeni klime*



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
 Šibenik, 26.-29. rujna 2001.

Sučić, H.<sup>1</sup>

## Proračun emisije stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj

**Sažetak:** Vlada Republike Hrvatske u suradnji s Programom Ujedinjenih naroda za razvoj (UNDP/GEF) pokrenula je projekt Omogućavanje Hrvatskoj da pripremi svoje Prvo nacionalno izvješće o klimatskim promjenama sukladno obvezama prema Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC). Jedan od dijelova tog izvješća jest i proračun (inventura) emisije stakleničkih plinova, i u članku su dani prethodni rezultati. U organizaciji stručnjaka EKONERGH-a inventura je provedena slijedeći Konvencijom propisanu IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change) metodologiju i obuhvaćajući period od 1990. do 1995. godine

**Ključne riječi:** staklenički plinovi, Okvirna konvencija Ujedinjenih naroda o promjeni klime, prvo nacionalno izvješće, proračun emisije

## Greenhouse Gas National Inventory of Croatia

**Summary:** Government of Republic of Croatia supported by United Nations Development Programme (UNDP/GEF) has started project of Enabling Croatia to Prepare its First National Communication in Response to its Commitments to the UN Framework Convention on Climate Change. One of the parts of the Communication is the national greenhouse gas inventory, and in this article preliminary results of inventory are given. Inventory was organized by experts from EKONERGH and performed in accordance with IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change) methodology prescribed by Convention, and for period from year 1990. to 1995.

**Key words:** Greenhouse gases, United Nations Framework Convention on Climate Change, First National Communication, Emission Inventory

### 1. Uvod

Proračun emisije stakleničkih plinova jedan je od osnovnih koraka u sustavnom razmatranju i rješavanju problema vezanih uz klimatske promjene. Proračun je raden kao dio projekta Vlade Republike Hrvatske, pod nazivom Omogućavanje Hrvatskoj da pripremi svoje Prvo nacionalno izvješće o klimatskim promjenama

<sup>1</sup> Hrvoje Sučić, EKONERGH – Institut za energetiku i zaštitu okoliša, Zagreb

sukladno obvezama prema Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime.

Proračun emisije raden je kao jedan od podprojekata Nacionalnog izvješća, pri čemu je Ekonerg bio nominiran za organizaciju provođenja proračuna, te je jedan od prvih koraka bilo osmišljavanje i uspostavljanje sustava za prikupljanje i obradu podataka. Sustav je opisan u slijedećem poglavlju, a njegovim uspostavljanjem organizirana je široka mreža suradničkih institucija i pojedinaca bez čijih značajnih doprinosa ovaj proračun ne bi bilo moguće izraditi.

## 2. Sustav prikupljanja i obrade podataka

Za potrebe provođenja i u svrhu osiguranja principa transparentnosti, konzistentnosti, usporedivosti, potpunosti i točnosti proračuna emisije uspostavljen je Sustav za prikupljanje i obradu podataka. Iako je u ovom trenutku sustav uspostavljen u opsegu koji zadovoljava potrebe ispunjenja obveza prema izradi nacionalnog proračuna emisije stakleničkih plinova i Nacionalnog izvješća o promjeni klime, zamišljen je tako da ostavlja mogućnost razvoja i nadogradnje glede proračuna emisije ostalih onečišćujućih tvari i izvješćivanja uslijed drugih potreba i obveza Republike Hrvatske. Osnova sustava sastoji se od identifikacije i određivanja izvora podataka (nacionalna bilanca energetske potrošnje i opskrbe, nacionalni katastar emisije u okoliš (KEO), statistički podaci, direktni upitnici, itd.), zatim prikupljanja, arhiviranja i obrade podataka, te prilagodbe i proračuna za izradu odgovarajućeg izvješća.

Nacionalni katastar emisije u okoliš (KEO) u budućnosti će biti jedan od najvažnijih izvora podataka. Za potrebe ovog proračuna emisije (period 1990-1995.) on to nije bio, jer je ustanovljen tek 1996. godine. Kako se sustav KEO još uvijek uspostavlja i razvija, ubuduće svakako treba voditi računa o njegovoj prilagodbi za potrebe spomenutih izvješćavanja. Također, pri razvoju i nadogradnji sustava prikupljanja i obrade statističkih podataka u Republici Hrvatskoj treba voditi računa o potrebama nacionalnih inventura emisije.

## 3. Metodologija

Prilikom proračuna emisije stakleničkih plinova za potrebe Nacionalnog izvješća korištena je IPCC metodologija (Intergovernmental Panel of Climate Change) propisana od strane Konvencije, temeljem priručnika *IPCC Guidelines for National GHG Inventories, Revised 1996 (IPCC/UNEP/OECD/IEA)* i iskustva dobre prakse *Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National GHG Inventories, 2000. (IPCC/NGGIP)*.

Metodologija obuhvaća proračun samo onih emisija koji su posljedica ljudskih (antropogenih) aktivnosti i odnosi se na slijedeće plinove: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFC-e, PFC-e, SF<sub>6</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, NMVOC-ove i SO<sub>2</sub>. Nisu obuhvaćeni oni staklenički

plinovi (npr. CFC-i) koji su predmet Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač. Ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>) i didušikov oksid (N<sub>2</sub>O) glavni su staklenički plinovi koji se inače prirodno nalaze u atmosferi, ali je porast njihovih koncentracija, u posljednje vrijeme, uglavnom rezultat ljudskih aktivnosti. Perfluorouglijci i fluorouglikovodici (PFC-i i HFC-i) i sumporov heksafluorid (SF<sub>6</sub>) također su staklenički plinovi, nazivaju se i sintetički staklenički plinovi, i nastaju isključivo uslijed ljudskih aktivnosti. Dodatno, tu su fotokemijski aktivni plinovi kao ugljični monoksid (CO), dušikovi oksidi (NO<sub>x</sub>) i ne-metanski hlapljivi organski spojevi (NMVOC-i), koji iako nisu staklenički plinovi, indirektno pridonose stakleničkom efektu. Oni se obično nazivaju indirektni staklenički plinovi ili ozonski prethodnici (prekursori) jer utječu i sudjeluju u procesu stvaranja i razgradnje ozona, koji je također jedan od stakleničkih plinova. Za sumporni dioksid (SO<sub>2</sub>) se vjeruje, da kao prethodnik sulfata i aerosola negativno utječe na staklenički efekt, jer se stvaranjem aerosola oduzima toplina okolini.

Proračun je podijeljen u šest sektora: energetika, industrijski procesi, korištenje otapala, poljoprivreda, promjene u korištenju zemljišta i šumarstvo, te gospodarenje otpadom. Općenito, metodologija se svodi na umnožak određene gospodarske aktivnosti (npr. godišnja proizvodnja aluminija, potrošnja goriva, broj stoke, prirast drvene mase i sl.) s odgovarajućim faktorima emisije. Iako se preferiraju "domaći" faktori emisije metodologija pokriva sve sektore s tipičnim vrijednostima faktora emisije za određena područja.

## 4. Referentna godina

Jedan od koraka proračuna emisije bilo je i određivanje referentne godine. Prema protokolu Konvencije iz 1997. godine (tzv. Kyoto Protokol) zemlje u tranziciji, u koju spada i Hrvatska, imaju mogućnost izbora, za sebe najpovoljnije referentne godine, iz perioda od 1985. do 1990. godine. U tu svrhu prethodno je napravljen proračun emisije tri glavna staklenička plina (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) za navedeno razdoblje. Proračun je raden za šest gore spomenutih IPCC sektora, ali koristeći, za bilanciranje emisije u Hrvatskoj već prije upotrebljavanu europsku CORINAIR metodologiju, korigiranu s IPCC emisijskim faktorima za izgaranje goriva. Pokazalo se da je emisija bila najveća u godinama 1988. i 1990. i to neznatno viša (za 0,5%) u 1988. godini. U tablici 1 prikazani su rezultati prethodnog proračuna.

Tablica 1: Prethodni proračun emisije stakleničkih plinova za 1985.-1990. (Gg CO<sub>2</sub> eq\*)

| 1985  | 1986  | 1987  | 1988  | 1989  | 1990  |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 30797 | 31578 | 33099 | 33840 | 33456 | 33680 |

\* CO<sub>2</sub> eq - jedinica koja uzima u obzir stakleničke potencijale pojedinih plinova

Ipak, kako je razlika u emisiji između 1988. i 1990. godine neznatna, manja od same nesigurnosti proračuna, a emisija CO<sub>2</sub> (koji čini više od 70 % ukupne emisije) jest najveća za 1990. godinu, te su ulazni podaci proračuna za 1990. godinu potpuniji i pouzdaniji, za referentnu godinu predložena je 1990. Službeno, takav izbor trebala bi potvrditi Vlada Republike Hrvatske na prijedlog Nacionalnog povjerenstva o promjeni klime. Naknadno, proračun je za 1990. godinu u potpunosti proveden IPCC metodologijom i dobivena je nešto veća emisija, uslijed uključivanja svih stakleničkih plinova i detaljnije analize sektora i podsektora. Također, kao specifičnost provođenja proračuna emisije u 1990. treba istaknuti da je uključena i emisija iz termoelektrana koje su 1990. bile u vlasništvu Republike Hrvatske a sada, nakon raspada bivše Jugoslavije, nalaze se na teritoriju Bosne i Hercegovine i sadašnje Jugoslavije. U tablici 2. posebno je prikazana emisija iz hrvatskih termoelektrana na teritoriju drugih republika bivše Jugoslavije. U ukupnoj emisiji za 1990. godinu ona iznosi oko 12%.

Tablica 2: Emisija iz hrvatskih termoelektrana na području bivše Jugoslavije

|                                     | 1990                  | 1991                  | 1992                  |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                     | Gg CO <sub>2</sub> eq | Gg CO <sub>2</sub> eq | Gg CO <sub>2</sub> eq |
| Termoelektrane HEP-a izvan Hrvatske | 4293                  | 3853                  | 709                   |

## 5. Rezultati proračuna

U nastavku su prikazani rezultati proračuna emisije stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj za period 1990. do 1995. godina. Rezultati su dati prvo kao ukupna (agregirana) emisija svih stakleničkih plinova prema sektorima, a zatim kao emisija pojedinih stakleničkih plinova, također prema sektorima. Budući da pojedini staklenički plinovi imaju različita radijacijska svojstva, a time i različito doprinose efektu staklenika, kako bi se omogućilo međusobno zbrajanje i ukupni prikaz emisije, potrebno je emisiju svakog plina pomnožiti s njegovim stakleničkim potencijalom (GWP-Global Warming Potential). Staklenički potencijal je mjera utjecaja nekog plina na staklenički efekt u odnosu na utjecaj CO<sub>2</sub>. U tom slučaju emisija stakleničkih plinova iskazuje se jedinicom kg CO<sub>2</sub> eq (masa ekvivalentnog CO<sub>2</sub>).

Ako dolazi, suprotno od emisije, do upijanja stakleničkih plinova (npr. upijanje CO<sub>2</sub> kod prirasta drvene mase u šumama) onda se govori o ponoru stakleničkih plinova i iznos se prikazuje s negativnim predznakom.

### 5.1. Zbirni rezultati

Ukupne emisije i ponori stakleničkih plinova po godinama i njihov trend prema sektorima dani su u tablici 3, a prema stakleničkim plinovima u tablici 4.

U cijelom periodu između 1990. i 1995. iznos emisije je pao za oko 40%, a najdrastičnije smanjenje se uočava između 1990. i 1991. (21%). U godinama iza 1991. iznos emisije također pada, ali nešto sporije i svoj minimum dostiže 1994. godine, da bi u zadnjoj promatranoj godini emisija blago porasla. Ovakav trend emisije direktna je posljedica specifične situacije u Republici Hrvatskoj koja je u periodu od 1991. do 1995.

proživljavala Domovinski rat. Kao posljedica te situacije došlo je do općeg smanjenja gospodarskih aktivnosti u zemlji, a dodatno pored toga, uslijed efekata gospodarstva u tranziciji, došlo je i do smanjenja ili ukidanja nekih energetske intenzivnih industrijskih proizvodnji, što se uvelike odrazilo na iznos emisija stakleničkih plinova.

Postoji nekoliko načina procjene "intenziteta" nacionalne emisije stakleničkih plinova. Uobičajene mjere intenziteta koje se prikazuju jesu omjer emisije i broja stanovnika te omjer emisije i bruto domaćeg proizvoda. U Hrvatskoj, emisija po stanovniku (popis 1991.) za 1990. godinu iznosi 7,6 t CO<sub>2</sub>eq, što stavlja Hrvatsku na dno europske ljestvice emisija stakleničkih plinova po stanovniku. Neto emisija (koja uključuje i ponore) po stanovniku iznosi oko 6,6 t CO<sub>2</sub>eq. Za godine 1991. do 1995. teško je procijeniti taj odnos jer su podaci o broju stanovnika nesigurni uslijed migracija tijekom rata. Slika 1 pokazuje omjer emisije i bruto domaćeg proizvoda (BDP) normalizirano prema 1990. godini kao referentnoj. Uočava se specifično smanjenje emisije prema bruto domaćem proizvodu što je u Hrvatskoj uglavnom posljedica gašenja ili smanjenja energetske intenzivnih proizvodnji.

Tablica 3: Zbirne emisije i ponori stakleničkih plinova za 1990. do 1995. prema sektorima

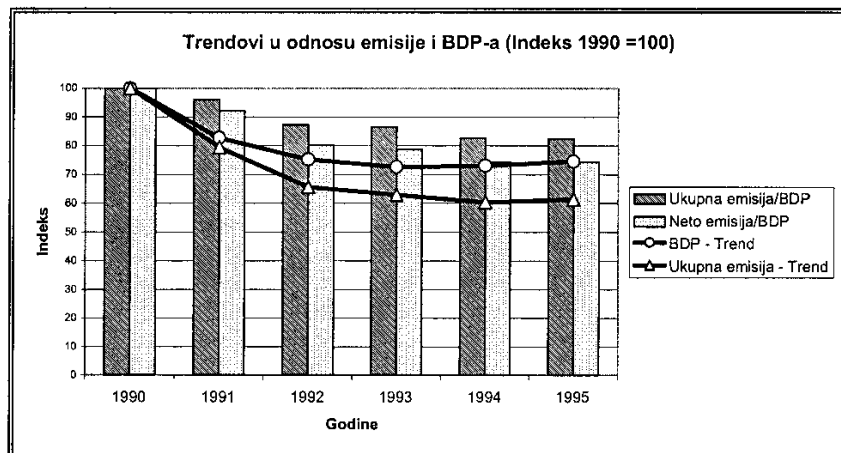
|                                           | 1990         |            | 1991         |            | 1992         |            | 1993         |            | 1994         |            | 1995         |            |
|-------------------------------------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|
| EMISIJE                                   | Eq*          | %          | Eq*          | %          | Eq*          | %          | Eq*          | %          | Eq*          | %          | Eq*          | %          |
| Energetika                                | 26756        | 73.8       | 20421        | 71.0       | 16176        | 68.0       | 16526        | 72.5       | 15499        | 70.9       | 16353        | 73.5       |
| Industrijski procesi                      | 4227         | 11.7       | 3086         | 10.7       | 2653         | 11.2       | 2066         | 9.1        | 2317         | 10.6       | 2021         | 9.1        |
| Poljoprivreda                             | 4321         | 11.9       | 4344         | 15.1       | 4060         | 17.1       | 3277         | 14.4       | 3109         | 14.2       | 2891         | 13.0       |
| Otpad                                     | 933          | 2.6        | 917          | 3.2        | 901          | 3.8        | 913          | 4.0        | 937          | 4.3        | 995          | 4.5        |
| <b>Ukupno</b>                             | <b>36237</b> | <b>100</b> | <b>28768</b> | <b>100</b> | <b>23791</b> | <b>100</b> | <b>22783</b> | <b>100</b> | <b>21862</b> | <b>100</b> | <b>22259</b> | <b>100</b> |
| <i>Trend</i>                              | 100          |            | 79           |            | 66           |            | 63           |            | 60           |            | 61           |            |
| PONORI                                    |              |            |              |            |              |            |              |            |              |            |              |            |
| Promjena korištenja zemljišta & šumarstvo | -4853        |            | -4853        |            | -4853        |            | -4853        |            | -4853        |            | -4853        |            |
| <b>NETO EMISIJA</b>                       | <b>31385</b> |            | <b>23915</b> |            | <b>18938</b> |            | <b>17931</b> |            | <b>17009</b> |            | <b>17407</b> |            |

\* Eq = GgCO<sub>2</sub>eq

Tablica 4: Zbirne emisije i ponori stakleničkih plinova za 1990. do 1995. prema pojedinim plinovima

|                                     | 1990         |            | 1991         |            | 1992         |            | 1993         |            | 1994         |            | 1995         |            |
|-------------------------------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|
| EMISIJE                             | Eq*          | %          | Eq*          | %          | Eq*          | %          | Eq*          | %          | Eq*          | %          | Eq*          | %          |
| Ugljikov dioksid (CO <sub>2</sub> ) | 27598        | 76.2       | 20665        | 71.8       | 16473        | 69.2       | 16399        | 72.0       | 15674        | 71.7       | 16251        | 73.0       |
| Metan (CH <sub>4</sub> )            | 3815         | 10.5       | 3611         | 12.6       | 3419         | 14.4       | 3291         | 14.4       | 3099         | 14.2       | 3104         | 13.9       |
| Didušikov oksid (N <sub>2</sub> O)  | 3886         | 10.7       | 3843         | 13.4       | 3898         | 16.4       | 3093         | 13.6       | 3089         | 14.1       | 2896         | 13.0       |
| HFCs, PFCs i SF <sub>6</sub>        | 939          | 2.6        | 648          | 2.3        | 0            | 0.0        | 0            | 0.0        | 0            | 0.0        | 8            | 0.0        |
| <b>Ukupno</b>                       | <b>36237</b> | <b>100</b> | <b>28768</b> | <b>100</b> | <b>23791</b> | <b>100</b> | <b>22783</b> | <b>100</b> | <b>21862</b> | <b>100</b> | <b>22259</b> | <b>100</b> |
| PONORI                              |              |            |              |            |              |            |              |            |              |            |              |            |
| Ugljikov dioksid (CO <sub>2</sub> ) | -4853        |            | -4853        |            | -4853        |            | -4853        |            | -4853        |            | -4853        |            |
| <b>NETO EMISIJA</b>                 | <b>31385</b> |            | <b>23915</b> |            | <b>18938</b> |            | <b>17931</b> |            | <b>17009</b> |            | <b>17407</b> |            |

\* Eq = GgCO<sub>2</sub>eq



Slika 1: Odnos omjera emisije stakleničkih plinova i bruto domaćeg proizvoda

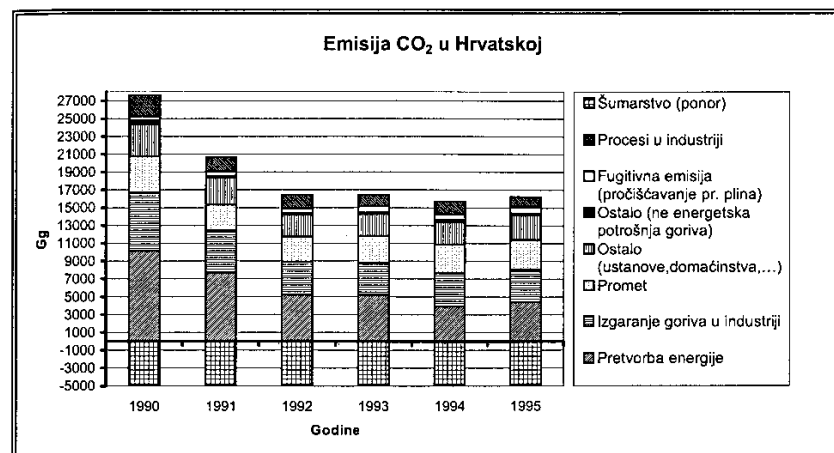
## 5.2. Emisija ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>)

Ugljikov dioksid je jedan od najznačajnijih stakleničkih plinova, a naročito kada se razmatraju posljedice ljudskih aktivnosti. Procjenjuje se da je odgovoran za približno 50% globalnog zatopljenja. Gotovo svugdje u svijetu, a tako i u Hrvatskoj, najznačajniji antropogeni izvori CO<sub>2</sub> su izgaranje fosilnih goriva (za proizvodnju električne energije, industriju, promet, grijanje, itd.), industrijske aktivnosti (proizvodnja cementa) i promjene u korištenju zemljišta i aktivnosti u šumarstvu (u Hrvatskoj uslijed prirasta drvne mase postoji negativna emisija – ponor). Rezultati proračuna emisije CO<sub>2</sub> u Hrvatskoj su prikazani na slici 2.

### Energetika

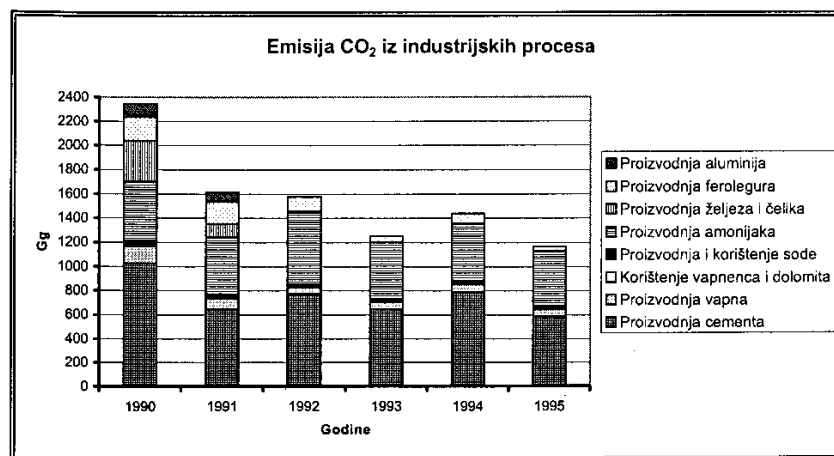
Ovaj sektor pokriva sve aktivnosti koje uključuju potrošnju fosilnih goriva (izgaranje goriva i ne energetska korištenje goriva) i fugalivnu emisiju iz goriva. Fugalivna emisija nastaje tijekom proizvodnje, prijenosa, prerade, skladištenja i distribucije fosilnih goriva. Emisija CO<sub>2</sub> iz izgaranja goriva predstavlja većinu (više od 94%) emisije u sektoru energetike. Emisije po energetske podsektorima također su prezentirane na slici 2.

Proračun emisije temelji se na podacima o potrošnji goriva iskazanim u Nacionalnoj energetske bilanci (Energetski institut "Hrvoje Požar"), gdje je potrošnja i opskrba gorivom dana na dovoljno detaljnoj razini, što omogućava detaljniju varijantu proračuna po podsektorima unutar propisane IPCC metodologije (tzv. Tier 2 – Sectoral approach). Dva energetske najintenzivnija podsektora su pretvorba energije (termoelektrane i toplane) i izgaranje goriva u industriji. Izgaranje goriva u industriji najveće je u industriji željeza i čelika, obojenih metala, kemijske industriji, industriji celuloze i papira, proizvodnji hrane, pića i duhana i sl. Ovaj podsektor također uključuje i proizvodnju električne energije i topline na tvorničkoj lokaciji.

Slika 2: Ukupne emisije i ponori CO<sub>2</sub> u Hrvatskoj za period od 1990. do 1995.

### Industrijski procesi

Kao nusprodukt u različitim neenergetskim industrijskim procesima, u kojima se ulazna tvar najčešće kemijski transformira u finalni proizvod, također dolazi do emisije stakleničkih plinova. Industrijski procesi čiji doprinos emisiji CO<sub>2</sub> je identificiran kao značajan su: proizvodnja cementa, vapna, amonijaka, željeza i čelika, ferolegura, aluminija, kao i korištenje vapnenca i dehidratizirane sode u različitim industrijskim aktivnostima. Rezultati proračuna emisije CO<sub>2</sub> u industrijskim procesima su prikazani na slici 3.

Slika 3: Neenergetska emisija CO<sub>2</sub> iz industrijskih procesa

### Ponori

Prema Šumsko-gospodarskoj osnovi Republike Hrvatske šume i šumsko zemljište prekrivaju oko 43,5% ukupne površine. S gledišta postanka približno 95% šuma Hrvatske nastalo je prirodnim pomlađivanjem, a ostatak su umjetno podignute šumske kulture i plantaže. Od ukupne površine koju zauzimaju šume i šumsko zemljište, 2.061.609 ha (84%) su šumom obrasle površine, 315.166 ha (13%) je neobraslo proizvodno šumsko zemljište, a 80.973 ha (3%) je neproizvodno i neplodno šumsko zemljište.

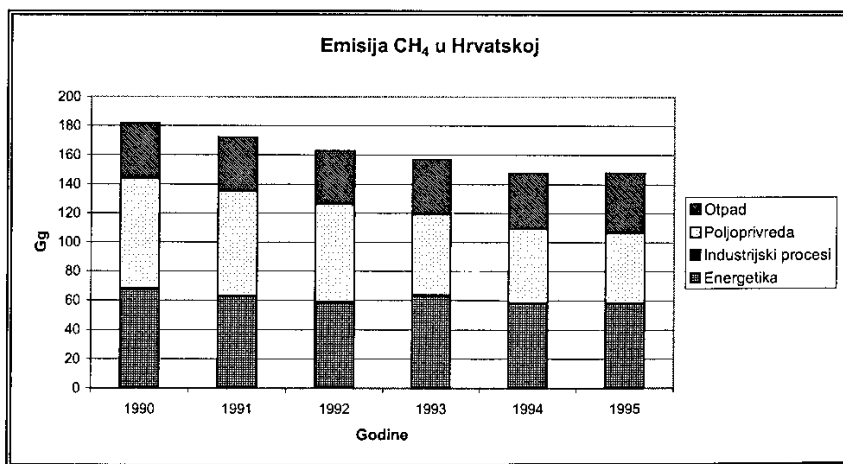
Samo promjene u iznosu šumske i ostale drvene biomase su uključene u procjenu emisije  $\text{CO}_2$  u ovom trenutku, jer za ostale segmente u sektoru promjene korištenja zemljišta i šumarstva, kao što su promjena namjene šumskog područja i travnjaka u obradivo tlo i pašnjake i obrnuto, te promjena sadržaja ugljika u tlu, nije bilo dovoljno pouzdanih ulaznih podataka.

IPCC metodologija je korištena za procjenu neto "upijanja"  $\text{CO}_2$ . Zbog razlike u prirastu i sječi šumske biomase dolazi do neto "upijanja"  $\text{CO}_2$ . Godišnji ponor  $\text{CO}_2$  u Hrvatskoj iznosi oko 4853 Gg  $\text{CO}_2$ . Zbog dugoročne prirode promjena u šumarstvu ista godišnja vrijednost ponora pridružena je za svaku pojedinu godinu u periodu od 1990. do 1995.

### 5.3. Emisija metana ( $\text{CH}_4$ )

Slika 4 prikazuje emisiju metana ( $\text{CH}_4$ ) prema sektorima. U Hrvatskoj, glavni izvori metana su poljoprivreda, odlaganje otpada i fugalna emisija iz proizvodnje, prerade, transporta i aktivnosti korištenja goriva.

U našoj regiji, stočarstvo u poljoprivredi je glavni antropogeni izvor emisije metana. Metan se formira kao direktni proizvod metabolizma kod životinja biljojeda (unutrašnja fermentacija) i kao posljedica organskog raspada životinjskog otpada (gospodarenje gnojivima). Prema IPCC metodologiji određuje se emisija metana za svaki tip životinja (muzne krave, ostale krave i bikovi, ovce, konji, svinje i perad). Između 1990. i 1995. broj stoke se smanjio za oko 40%, a uslijed toga i emisija metana.



Slika 4: Emisija  $\text{CH}_4$  u Hrvatskoj za period od 1990. do 1995.

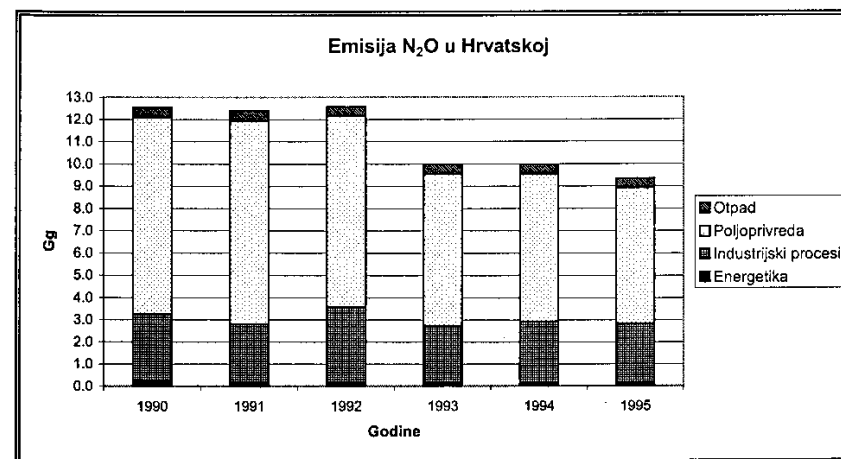
Emisija metana iz odlagališta otpada nastaje uslijed anaerobne razgradnje organskog otpada uz pomoć metanogenih bakterija. Količina metana emitirana tijekom procesa razgradnje direktno je proporcionalna udjelu razgradljivog organskog ugljika (ROU), koji je definiran kao udio ugljika u različitim vrstama organskog biorazgradljivog otpada. Vezano uz obradu otpadnih voda, u Hrvatskoj se ne primjenjuju anaerobni postupci obrade već samo aerobni, kod kojih se uz pravilno vođenje ne pojavljuje emisija metana.

### 5.4. Emisija dušikovog oksida ( $\text{N}_2\text{O}$ )

Na slici 5 prikazana je emisija  $\text{N}_2\text{O}$  prema sektorima. Najvažniji izvor  $\text{N}_2\text{O}$  u Hrvatskoj je poljoprivreda. Mnoge poljoprivredne aktivnosti dodaju dušik u tlo, te se na taj način povećava raspoloživi dušik za nitrifikaciju i denitrifikaciju, što utječe na iznos emisije  $\text{N}_2\text{O}$ . Korištena metodologija razlikuje tri izvora emisije  $\text{N}_2\text{O}$ : direktna emisija iz poljoprivrednih tala, emisija uslijed djelovanja životinja i indirektno uzrokovana emisija uslijed poljoprivrednih aktivnosti. Između navedenih, najveća emisija dolazi direktno iz poljoprivrednih tala, uslijed obradivanja tla i uzgajanja usjeva. To uključuje primjenu mineralnih gnojiva, dušik iz stajskog gnojiva, uzgajanje mahunarki i soje (fiksacija dušika), dušik iz ostataka poljoprivrednih usjeva i obradu tresetišta.

Emisija  $\text{N}_2\text{O}$  iz sektora otpada uglavnom indirektno dolazi od ljudskog sekreta. Računa se temeljem ukupnog broja stanovnika i godišnje potrošnje proteina po stanovniku. Kako podataka o potrošnji proteina nema za Hrvatsku uzeta je prosječna Europska potrošnja.

U energetsom sektoru emisija je proračunata temeljem potrošnje goriva i odgovarajućih faktora emisije (IPCC), dok se u industrijskim procesima  $\text{N}_2\text{O}$  pojavljuje samo pri proizvodnji dušične kiseline.



Slika 5: Emisija  $\text{N}_2\text{O}$  u Hrvatskoj za period od 1990. do 1995.

### 5.5. Emisija sintetičkih stakleničkih plinova,

Sintetički staklenički plinovi su halogenirani ugljici i ugljikovodici (HFC-i i PFC-i) i sumporov heksafluorid ( $\text{SF}_6$ ). Iako njihove emisije u apsolutnom smislu nisu velike, ipak zbog velikog stakleničkog potencijala njihov doprinos globalnom zatopljenju je značajan. Prilikom proizvodnje primarnog aluminija dolazi do emisije PFC-a ( $\text{CF}_4$  i  $\text{C}_2\text{F}_6$ ). U Hrvatskoj je još postojala proizvodnja aluminija tijekom 1990. i 1991. te je temeljem podataka o proizvodnji i odgovarajućih faktora emisije (IPCC) proračunata emisija u iznosu 983,6 Gg  $\text{CO}_2\text{eq}$  za 1990. i 648,3 Gg  $\text{CO}_2\text{eq}$  za 1991.

Također, do određene emisije dolazi tijekom rukovanja i potrošnje sintetičkih stakleničkih plinova. HFC-i i PFC-i se koriste kao zamjenski plinovi rashladnim plinovima koji oštećuju ozonski omotač, u sustavima za hlađenje i klimatiziranje. Temeljem ankete koja je provedena među glavnim posrednicima, korisnicima i potrošačima navedenih plinova, proračunata je emisija samo u 1995. godini u iznosu 7,8 Gg  $\text{CO}_2\text{eq}$ .

Određena je količina plina  $\text{SF}_6$  sadržana u različitoj elektro opremi unutar pogona Hrvatske elektropoprivrede. Proizvođači opreme garantiraju godišnja ispuštanja manja od 1% temeljem čega bi se mogla odrediti emisija  $\text{SF}_6$ . Ipak, uslijed nepouzdanosti ulaznih podataka proračun emisije  $\text{SF}_6$  nije uključen u bilancu.

### 5.6. Emisija indirektnih stakleničkih plinova

U tablici 5 dani su rezultati proračuna emisije za indirektnu stakleničke plinove.

Tablica 5: Emisija indirektnih stakleničkih plinova za period 1990. do 1995. godine

| Plin/sektor     | 1990<br>Gg | 1991<br>Gg | 1992<br>Gg | 1993<br>Gg | 1994<br>Gg | 1995<br>Gg |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| NO <sub>x</sub> | 91.8       | 67.9       | 64.5       | 67.5       | 66.1       | 68.1       |
| CO              | 486.7      | 348.7      | 298.7      | 298.5      | 317.5      | 331.8      |
| NM VOC          | 561        | 508        | 428        | 417        | 320        | 323        |
| SO <sub>2</sub> | 185.9      | 112.1      | 111.6      | 117.2      | 93.8       | 76.4       |

### 5.7. Nesigurnost proračuna i verifikacija

Procjena nesigurnosti proračuna jedan je od bitnih elemenata nacionalnog proračuna emisija. Informacija o nesigurnosti proračuna nema cilj osporiti valjanost proračuna, ali pomaže pri utvrđivanju prioritarnih mjera i napora za povećanje točnosti proračuna, te pomaže pri izboru metodoloških opcija.

U ovom trenutku, proračun emisije stakleničkih plinova u Hrvatskoj, osim podataka o gospodarskoj aktivnosti, uglavnom je temeljen na podacima o emisijskim faktorima iz priručnika Konvencije (IPCC-Guidelines). Osim poznatih opsega nesigurnosti iz priručnika (5 do 10% se smatra niskom nesigurnošću) ostale nesigurnosti određene su isključivo putem ekspertnih procjena stručnjaka koji su radili na pojedinim područjima. Kako nije korištena jedinstvena metoda

pri takvoj procjeni, nije ni izražena ukupna kvantitativna nesigurnost proračuna, već se u ovom trenutku prikupile relativno subjektivne kvalitativne procjene u pojedinim segmentima i sektorima, s namjerom da se u budućnosti ta procjena metodološki formalizira i u što većoj mjeri kvantificira.

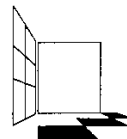
Također, proces verifikacije proračuna ima namjeru poboljšati kvalitetu ulaznih podataka i ustanoviti pouzdanost proračuna. U IPCC priručniku preporuča se niz jednostavnih provjera potpunosti i točnosti proračuna. Npr. provjere radi aritmetičkih pogrešaka, provjera nacionalnog proračuna prema nezavisno objavljenim procjenama, provjera nacionalnih podataka prema internacionalnim statistikama i sl. Neki od tih koraka provedeni su i tijekom izrade nacionalnog proračuna emisije u Hrvatskoj. Također, međuzvješća proračuna poslana su i na tehničku ocjenu u Program podrške nacionalnim izvješćima Ujedinjenih naroda (UNDP-National Communications Support Programme).

## 6. Zaključak

U članku su prikazani rezultati proračuna emisije stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj za period 1990. do 1995, koji je rađen u sklopu projekta Omogućavanja Hrvatskoj da pripremi svoje Prvo nacionalno izvješće o klimatskim promjenama sukladno obvezama prema Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime. Ukratko je opisan sustav prikupljanja i obrade podataka, metodologija proračuna, te su dani ukupni rezultati proračuna kako zbirni tako i prema pojedinim stakleničkim plinovima. Pokazalo se da većina emisije stakleničkih plinova dolazi iz sektora energetike (preko 70%) dok je najviše emitirani plin  $\text{CO}_2$  (također preko 70%). Provedeni proračun i dobiveni rezultati osnova su za analizu mjera za smanjenje emisije stakleničkih plinova i u nastavku podloga za izradu Plana djelovanja za provedbu mjera za ublažavanje klimatskih promjena. Pokazalo se da je u narednim proračunima emisije stakleničkih plinova potrebno dodatno obratiti pažnju na određivanje i korištenje domaćih faktora emisije, na prikupljanje i osiguranje pouzdanih ulaznih podataka za sve predviđene podsektore i segmente, na kvantificiranje nesigurnosti proračuna, te da je potrebno više prilagoditi i "automatizirati" proces. Također, pokazalo se od velike važnosti izvođenje proračuna u jednoj izuzetnoj otvorenoj suradnji stručnjaka i institucija, te im se ovom prilikom još jednom iskazuje zahvala.

### Literatura:

1. Sučić H., Jurić Ž., Vešligaj D., Fijan-Parlov S., i drugi: Inventory of Croatian GHG Emissions and sinks, EKONERG HOLDING, 2000.,
2. IPCC/UNEP/OECD/IEA: Guidelines for National GHG Inventories, Revised 1996,
3. IPCC/NGGIP: Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National GHG Inventories, 2000.



Valić, F.<sup>1</sup>

## Treba li se pripremiti za probleme izazvane vlaknima u zraku?

**Sažetak:** Nakon donošenja odluke o zabrani uporabe svih vrsta vlakana azbesta u zemljama članicama EU najkasnije do 2005. godine, a uzimajući u obzir da je jedan od apelacijskih sudova Sjedinjenih Država Amerike poništio odluku Kongresa SAD-a o zabrani uporabe azbesta, donešenu na prijedlog EPA-e, postavlja se četiri pitanja: 1. Treba li u RH donijeti odluku o zabrani uporabe azbesta i primijeniti je do 2005. godine usprkos činjenici da RH još u to vrijeme neće biti članica EU? 2. Treba li već sada razmotriti sigurnost primjene drugih netopivih odnosno teško topivih vlakana, morfološki sličnih azbestu, te propisati odgovarajuće granične vrijednosti? 3. Treba li se prikloniti pristupu "kontrolirane uporabe" vlakana Međunarodne organizacije rada ili pristupu EU "zabrane uporabe" primijenjene u slučaju azbesta? 4. Treba li donositi odluke o zabrani uporabe (pa i zamjene) vlakana bez dokaza da se zabranom (ili zamjenom) smanjuje opasnost za čovjeka?

Iznose se primjeri i raspravlja o svakom od navedenih pitanja. Posebno je naglašen pristup primijenjen u SAD-u da se svako teško topivo respirabilno vlakno smatra fibrogenim, a svako vlakno promjera  $\leq 1 \mu\text{m}$  i duljine  $\geq 10 \mu\text{m}$  potencijalno fibrogenim i karcinogenim (u pomanjkanju dokaza za protivno), te u Njemačkoj da se svako anorgansko vlakno promjera  $< 3 \mu\text{m}$ , duljine  $> 5 \mu\text{m}$ , a odnosa duljine i promjera  $> 3:1$  smatra potencijalno karcinogenim. Postavljena su pitanja je li opravdano za karcinogena vlakna propisati i primjenjivati granične vrijednosti, te treba li i u nas drugačije postupati s karcinogenima koji djeluju genotoksičkim od onih koji djeluju epigenetskim mehanizmima?

## The Time to Get Ready for the Problems Caused by Airborne Fibres?

**Summary:** After the Directive prohibiting the marketing and use of all asbestos types in EU member-states by the year 2005 has been enacted, and considering the striking down the US EPA's asbestos ban from 1989 by a US Court of Appeals, four questions are put forward: 1. Should Croatia pass a phase-out and ban rule on asbestos to be applied by the year 2005, although the country will not have yet become member of EU at the time? 2. Should consideration be already given to the risks related to the use of other insoluble or difficultly soluble airborne fibres, morphologically similar to asbestos, to be used as substitutes for asbestos, and should the corresponding threshold limits be introduced for

<sup>1</sup> Fedor Valić, Škola narodnog zdravlja "Andrija Štampar", Medicinski fakultet, ZAGREB

*such fibres? 3. Should the general approach to be adopted follow the "controlled use" approach of ILO or the "ban" approach applied by EU in case of asbestos? 4. In the latter case, should the recommendations of ILO and WHO be taken into account that such a decision should be conditioned by proven reduction of risk to humans?*

*Possible answers to each of the above questions are discussed. Special emphasis is given to the US approach that all respirable, difficultly soluble, fibres are considered fibrogenic, and all fibres that have a diameter  $\leq 1 \mu\text{m}$  and length  $\geq 10 \mu\text{m}$  potentially fibrogenic and carcinogenic (in the absence of proof to the contrary), and to the approach of the German MAC Committee that every inorganic fibre of a diameter  $< 3 \mu\text{m}$ , length  $> 5 \mu\text{m}$ , and length to diameter ratio  $> 3:1$  should be considered potentially carcinogenic. The issue is discussed whether threshold limit values should be introduced for carcinogenic fibres, and, if so, whether there should be a difference in the approach to the fibres acting via genotoxic or epigenetic mechanisms.*

## Uvod

Nakon godina rasprave i vrlo suprotstavljenih stavova u zemljama-članicama, Europska unija je ipak donijela odluku da se do 2005. godine zabrani proizvodnja i uporaba svih vrsta azbesta (1). Time je u svijetu nastala neuobičajena situacija kontradiktornih odluka u Europi i Sjedinjenim Američkim Državama u kojima je jedan američki apelacijski sud povukao odluku Američkog kongresa o zabrani azbesta i to zbog "nedovoljno dokazane relativne štetnosti".

Prijedlozi zabrane uporabe azbesta temelje se na fibrogenom te naročito karcinogenom djelovanju udahnutih vlakana. Ako se uzme u obzir pretpostavka koju je postavio Pott, jedan od vodećih znanstvenika na tom području, da fibrogenost, a posebno karcinogenost, netopivih ili teško topivih vlakana ovisi u prvom redu o morfologiji (promjer vlakna koji određuje respirabilnost i duljina koja određuje biološku aktivnost) te o bioperzistentnosti, a manje o drugim svojstvima, treba pretpostaviti mogućnost sličnog djelovanja i mnogih drugih teško topivih vlakana slične morfologije i bioperzistentnosti.

Aktualno je postaviti ova pitanja: 1) Treba li u Hrvatskoj donijeti odluku o zabrani uporabe azbesta i primijeniti je do 2005. godine usprkos činjenici da Hrvatska u to vrijeme još neće biti članica Europske unije? 2) Treba li već razmotriti sigurnost primjene drugih netopivih odnosno teško topivih vlakana, morfološki sličnih azbestu, kao zamjene za azbest koji će vjerojatno biti zabranjen, te treba li propisati odgovarajuće granične vrijednosti koncentracija za ta vlakna? 3) Treba li se prikloniti pristupu "kontrolirane uporabe" Međunarodne organizacije rada ili pristupu Europske unije "zabrane uporabe" primijenjene u slučaju azbesta ("controlled use" odnosno "ban"); 4. U slučaju donošenja odluke o zabrani ili zamjeni treba li uzeti u obzir preporuke Međunarodne organizacije rada (2) i Svjetske zdravstvene organizacije (3) da takve odluke treba uvjetovati dokazanim smanjenjem opasnosti za čovjeka?

## Teško topiva vlakna

### Glavne skupine

Četiri su glavne skupine teško topivih vlakana:

#### Prirodna mineralna vlakna

- azbest
- erionit
- volastonit
- atapulgit
- sepiolit

#### Umjetna anorganska vlakna

- staklena vlakna
- mineralna vlakna (šljakna, kamena)
- ugljena i grafitna vlakna
- visoko otporna vlakna (keramička)
- fosfatna vlakna

#### Sintetska organska vlakna

- poliamidi (najlon, perlon, kevlar)
- poliolefini (ulstron, meraklon)
- poliesteri (dakron, diolen, tergal, terilen, trevira)
- poliuretan (likra)
- poliakrilonitril (akrilon, orlon, leakril)
- politetrafluoroetilen (teflon)
- polivinil alkohol

#### Vlakna vegetabilnog porijekla

- celulozna vlakna

### Zdravstveni učinci

Prirodna mineralna vlakna. Azbest je vlakno čiji su učinci prvi izazvali značajnu zabrinutost. U klasifikaciji karcinogena Međunarodne agencije za istraživanje raka (IARC) (4) svrstan je u skupinu definitivnih humanih karcinogena (IARC 1). Glavni učinci azbesta - fibroza, karcinom bronha i mezoteliom pleure i peritoneuma - u nekim su zemljama uzrok zabrane proizvodnje i primjene. Europska unija je 1999. godine donijela odluku o potpunom isključivanju azbesta u zemljama članicama najkasnije do 2005. godine (1). Glavna do sada predviđena zamjenska vlakna za azbest (5, 6) su staklena i mineralna vlakna, vlakna poliamida kevlar i polivinil alkohola, te celulozna vlakna. U najvažnijim proizvodima koji sadrže azbest (azbest-cementne cijevi i ploče) azbest-cement će vjerojatno biti pretežno zamijenjen vlaknastim cementom ("fibre-cement" - celulozna vlakna umjesto azbesta). Od drugih prirodnih mineralnih vlakana, erionit je vlakno izrazite karcinogenosti (IARC 1); to se vlakno, međutim, ne eksploatira u komercijalne svrhe. U drugih vlakana unutar te skupine nisu do sada epidemiološki nađeni posebno značajni štetni učinci (7).

Umjetna anorganska vlakna. Proizvodnja vlakana te skupine, među kojima su najvažnija staklena, mineralna i keramička vlakna, je preko 7 milijuna tona godišnje. Epidemiološki je utvrđeno jedino povišenje mortaliteta od raka pluća pri izloženosti vlaknima mineralne vune te pri izloženosti keramičkim vlaknima (8). Razine izloženosti u općem i unutarnjem neprofesionalnom okolišu su općenito niske. IARC je klasificirala mineralna i keramička vlakna u svoju kategoriju IARC 2b (mogući karcinogeni) (9). Njemačka komisija za maksimalno dopustive koncentracije smatra sva anorganska teško topiva vlakna potencijalno karcinogenima za čovjeka, a keramička, kamena i staklena vlakna karcinogenima za životinje (10).

Sintetska organska vlakna (3). Koncentracije u zraku u današnjoj su proizvodnji i primjeni općenito niske pa je to vjerojatno glavni razlog da do sada uglavnom nisu opisani izraziti zdravstveni učinci. Eksperimentalno je, međutim, dugotrajna izloženost vlaknima poliamida kevlara dovela do novotvorina (cistički keratinizirajući tumori skvamoznih stanica) i plućne fibroze u štakora. Vlakna polivinil alkohola još nisu dovoljno ispitana (6).

Vlakna vegetabilnog porijekla. Učinci glavnog netopivog vlakna te skupine - celuloze - nisu još dovoljno epidemiološki ispitani, ali je u nekim ispitivanjima ustanovljen povišeni mortalitet od karcinoma. Eksperimentalno je ocijenjeno da su ta vlakna toksička za makrofage glodavaca, da oslobađaju interleukin i prostaglandin i da mogu izazvati trajnu granulomatoznu reakciju (6).

### Svojstva vlakana o kojima ovise zdravstveni učinci

#### *Dimenzije vlakana*

Dakako da negativne učinke na zdravlje mogu izazvati samo vlakna koja su udahnuta i deponirana u respiratornom traktu. U propisima najvećeg broja zemalja, pa i u nizu međunarodnih preporuka, danas se kao "regulirana" vlakna definira aerogene čestice promjera  $\leq 3 \mu\text{m}$ , duljine  $\geq 5 \mu\text{m}$  s time da se vlaknom smatra čestica omjera duljine i promjera  $\geq 3:1$ . Takva se vlakna smatraju respirabilnima. Već ti uvjeti odnosno definicije ne bi mogli podnijeti donekle oštriju kritiku: 1) Ovako definirana respirabilna vlakna odgovorna su za promjene na pleuri odnosno na plućnom parenhimu, ali to ne uključuje sva vlakna koja mogu uzrokovati primarni karcinom bronha odnosno bronhiola koji je najčešće lociran na račvanjima tih struktura u respiratornom traktu, na što su upozorili Valić i sur. već 1986 (7); 2) Kriteriji za razlikovanje kompaktnih čestica od vlakana, tj. minimalni omjer duljine i promjera  $\geq 3:1$  nije kriterij temeljen na znanstvenim podacima. Taj je omjer u stvari uveden 1958. godine (11, 12) od Savjeta za istraživanje azbesta, Konzorcija triju britanskih industrija azbesta, da bi se standardiziralo metode istraživanja i da bi se rezultate učinilo usporedivima. Rani rezultati pokusa Stanton i Layarda (13) i Potta (14) pokazali su da implantirana vlakna azbesta omjera duljine i promjera  $< 5:1$  uopće nisu karcinogena, da je karcinogenost vlakana omjera duljine i promjera  $< 10:1$  mala, te da tek vlakna omjera duljine i promjera  $> 10:1$  imaju značajna karcinogena svojstva. Iz toga se može zaključiti da bi bilo opravdano za ocjenu ugroženosti određivati vlakna omjera duljine i promjera  $> 10:1$ . Uostalom, i mineralozi općenito ne prihvaćaju definiciju vlakna na temelju omjera između duljine i promjera  $3:1$ .

#### *Bioperzistentnost*

Bioperzistentnošću se smatra relativna netopivost pojedinog vlakna, tj. trajanje njegova zadržavanja, u respiratornom traktu. Sve se više prihvaća da uz morfološke karakteristike vlakana treba pri ocjenjivanju opasnosti odrediti i bioperzistentnost. Dakle, bez obzira radi li se o prirodnim, umjetnim ili sintetskim

vlaknima, anorganskim ili organskim, vlakna treba karakterizirati dimenzijama i bioperzistentnošću. Što je bioperzistentnost jače izražena, vjerojatnost fibrogenog i karcinogenog učinka je veća (5, 15), mada ima i mišljenja da vrlo dug boravak vlakna u respiratornom traktu nije uvjet za uzrokovanje malignoma (16).

### Dileme u vezi s azbestom

Zahvaljujući njegovim izvanrednim tehnološkim svojstvima, azbest se upotrebljavalo u izradi tisuća proizvoda. Međutim, već je davno poznato da inhalabilna vlakna azbesta mogu prouzročiti tri ozbiljne bolesti: azbestozu, karcinom bronha odnosno pluća te mezoteliom pleure odnosno peritoneuma. Te bolesti mogu uzrokovati samo udahnuta vlakna, deponirana u respiratornom traktu. U širokoj komercijalnoj uporabi bila su tri glavna tipa azbesta: amozit i krocidolit (amfiboli) i krizotil (serpentin). Nema sumnje da svaki od njih može uzrokovati bilo koju od spomenutih bolesti uz dovoljne razine koncentracija i duljine izloženosti. Do danas u vezi s azbestom ima niz neodgovorenih pitanja.

#### *Ima li razlike u opasnosti od raznih tipova azbesta?*

U tom pitanju znanstvenici su podijeljeni u dvije nepomirljive skupine. Većina vjeruje da je rizik, a posebno karcinogeni rizik, od izloženosti amfibolima, posebno krocidolitu, viši od rizika izloženosti krizotilu. To je potvrđeno i nizom ocjena međunarodnih organizacija. Međunarodni program za zaštitu od kemikalija (International Programme on Chemical Safety - IPCS, zajednička organizacija Programa za zaštitu okoliša Ujedinjenih naroda - UNEP, Međunarodne organizacije rada - MOR i Svjetske zdravstvene organizacije - SZO) je 1989. godine na sastanku o smanjenju azbesta u okolišu (17) zaključio da "u svakoj situaciji prioritet treba dati suzbijanju izloženosti vlaknima amfibola (krocidolit, tremolit, amozit)". Komisija Europskih zajednica zaključuje 1996. godine (18): "Nedavna istraživanja su pokazala da su amfibolski tipovi vlakana opasniji od krizotila ... Općenito, epidemiološki, rizik od tipova azbesta je u opadanju idući od krocidolita i amozita prema krizotilu".

I najnovija evaluacija krizotila IPCS-a (19) slaže se s prijašnjom evaluacijom iz 1986. "da je rizik od mezotelioma u osoba eksponiranih krizotilu manji od rizika u osoba eksponiranih krocidolitu ili amozitu". Uostalom, i iz lista MDK određenog broja zemalja članica Europske unije može se razabrati da su granične vrijednosti za krizotil više od onih za druge vrste azbesta u Belgiji, Francuskoj, Grčkoj, Italiji, Nizozemskoj, Španjolskoj, Vel. Britaniji, a to odražavaju i granične vrijednosti Europske unije iz 1991. godine (tablica 1) (5, 18, 20). To dakako reflektira uvjerenje da je opasnost od krizotila manja u usporedbi s amfibolskim azbestom. I MOR 1986. (21) i SZO 1989. (22) predložile su zabranu amfibola, ali ne krizotila, a Komisija Europske unije je 1991. (23) zabranila uporabu i primjenu amfibola u zemljama-članicama ostavljajući dopuštenom primjenu krizotilnog azbesta za niz proizvoda (posebno azbest cement). Američke agencije (EPA - Environmental Protection Agency; OSHA - Occupational Safety and Health Administration) ne

Tablica 1. Granične vrijednosti koncentracija za krizotil i amfibole (vl/ml) (profesionalna izloženost)

| Izvor         | Krizotil        | Amozit | Krocidolit |
|---------------|-----------------|--------|------------|
| SZO (1989)    | 1               | <1     | <1         |
| ACGIH (95/96) | 2               | 0,5    | 0,2        |
| EPA (1989)    | zabranu uporabe |        |            |
| OSHA (1994)   | 0,1             | 0,1    | 0,1        |
| Hrvatska*     | 2               | 1      | 0,5        |

|                | Krizotil                                       | Druge vrste azbesta |
|----------------|------------------------------------------------|---------------------|
|                | (Commission of the European Communities, 1996) |                     |
| Austrija       | 0,15                                           | 0,15                |
| Danska         | 0,3                                            | 0,3                 |
| Finska         | 0,3                                            | 0,3                 |
| Njemačka       | 0,15                                           | 0,15                |
| Belgija        | 0,5                                            | 0,15                |
| Francuska      | 0,3                                            | 0,1                 |
| Grčka          | 1,0                                            | 0,5                 |
| Italija        | 0,6                                            | 0,2                 |
| Nizozemska     | 0,3                                            | 0,1                 |
| Španjolska     | 0,6                                            | 0,3                 |
| Vel. Britanija | 0,5                                            | 0,2                 |
| Europska Unija | 0,6                                            | 0,3                 |

\*Granične vrijednosti izražene su brojem čestica a ne brojem vlakana.

prihvaćaju te ocjene. Sve svoje analize, ocjene i odluke temelje na pretpostavci da razlike između opasnosti od raznih tipova azbesta nisu dovoljno dokazane. Međutim, sama EPA nekim svojim podacima ukazuje na znatne razlike u riziku za zdravlje od pojedinih vrsta azbesta. Tablica 2 pokazuje modificirane EPA-ine vrijednosti koeficijenta  $K_L$  (24), koji se uzima kao mjera karcinogenog potencijala određene izloženosti azbestu; to je ocijenjeni porast incidencije ili mortaliteta od jednogodišnje izloženosti koncentraciji 1 vl/ml. Iz vrijednosti  $K_L$  prikazanih u tablici 2, jasno se razabire da je rizik od karcinogenog učinka daleko najniži pri izloženosti čistom krizotilu osim u proizvodnji tekstila. Izloženost samo vlaknima amozita dovodi do mnogostruko višeg rizika, a isto tako i izloženost smjesama vlakana krizotila i amfibola. Visoki rizik pri izloženostima vlaknima samo krizotila u proizvodnji tekstila je više puta dokazan, a pripisuje se prisutnosti dugih vlakana u proizvodnji tekstila, koja su značajno više karcinogenosti od kratkih (25), ali koja su ustanovljena samo u profesionalnim izloženostima, a ne u vlaknima kojima je izložena opća populacija (26).

Tablica 2. Vagane geometrijske sredine koeficijenta  $K_L$  \*

| Procesi                    | Vrst azbesta | $K_L \times 10^4$ |
|----------------------------|--------------|-------------------|
| Proizvodnja tekstila       | krizotil     | 200               |
| Proizvodnja kočnica        | krizotil     | 2,3               |
| Rudarenje                  | krizotil     | 9,8               |
| Proizvodnja izolacije      | amozit       | 430               |
| Različiti proizvodi        | amozit       | 68                |
|                            | krizotil     |                   |
|                            | krocidolit   |                   |
| Svi procesi                | amozit       | 65                |
|                            | krizotil     |                   |
|                            | krocidolit   |                   |
| Svi procesi osim rudarenja | amozit       | 100               |
|                            | krizotil     |                   |
|                            | krocidolit   |                   |
| Tekstil i drugo            | amozit       | 130               |
|                            | krizotil     |                   |
|                            | krocidolit   |                   |

\*Modificirane vrijednosti EPA-e (24)

Na temelju velikog broja podataka o znatnoj razlici u opasnosti između amfibolskog i serpentinskog (krizotil) azbesta brane se "krizotilska" i "amfibolska" hipoteza: 1. uz dovoljno niske razine izloženosti krizotilu opasnost za čovjeka postaje prihvatljivom; 2. pri niskim koncentracijama krizotila postoji karcinogeni rizik samo u prisutnosti amfibola. Te su hipoteze i napadane, posebno od Udruženja Ramazzini (27, 28).

***Uzrokuje li fibrogeno odnosno karcinogeno djelovanje azbesta učinke s pragom ili bez praga izloženosti (threshold or non-threshold effects)?***

Nema sumnje da postoji definirani odnos između doze udahnutih vlakana azbesta i odgovora organizma: što je viša koncentracija i duljina izloženosti, to će biti viša prevalencija bolesti i smrtnost. Međutim, oblik krivulje doza-čin, a posebno pri vrlo niskim dozama kao što je to u slučaju izloženosti opće populacije, nije razjašnjen. Potpuno su suprotna mišljenja o tome je li odnos doze i učinka pri niskim razinama izloženosti linearan ili ne. Ekstrapolacija linearnog odnosa u ishodište koordinata znači da nema praga izloženosti ili drugim riječima da i najmanja izloženost azbestu može prouzročiti bolest i smrt. Drugi, međutim, vjeruju da za izloženost vlaknima azbesta postoji prag ispod kojeg ili uopće neće doći do patoloških promjena (posebno azbestoze i karcinoma pluća) ili je učinak tako rijedak da ga se epidemiološki uopće ne može ocijeniti. Kako se

negativni učinci, a posebno karcinogeni, u stvari uopće ne mogu dokazati, problem ostaje neriješen.

Situacija s mezoteliomom je nešto drugačija. Stope standardiziranog mortaliteta za mezoteliom u nekoliko europskih zemalja pokazuju posljednjih godina trend povećanja (29, 30). Kako je veliki dio dijagnosticiranih mezotelioma posljedica djelovanja vlakana azbesta, te se smrti bez stvarnog dokaza pripisuju tom djelovanju. Činjenica je, međutim, da je mezoteliom opisan u literaturi i prije početka eksploatacije azbesta, a da su ustanovljeni i drugi uzroci (31). Osim toga, vrijeme latencije za mezoteliom (vrijeme između prve ekspozicije i pojave bolesti) je 30 do 50 godina, pa su današnje smrti od mezotelioma posljedica izloženosti uglavnom smjesama krizotila i amfibola u dalekoj prošlosti kada su zbog nepoznavanja opasnosti razine izloženosti bile neusporedivo više od današnjih. Hoće li današnje (daleko niže) ekspozicije dovesti do sličnih posljedica nemoguće je objektivno ocijeniti.

U vezi s tim suprotstavljenim stavovima vrijedi spomenuti mišljenje skupine eksperata Komisije europskih zajednica koja je 1977. zaključila (32): "Nemoguće je doći do pouzdane kvantitativne procjene karcinogenog rizika (od azbesta) za opću populaciju. Posve je moguće da postoji razina izloženosti (koja je možda već dosegnuta u općoj populaciji) pri kojoj je rizik zanemarljivo malen". I ocjena IPCS-a iz 1986. (7) bila je: "U općoj populaciji rizik od mezotelioma i raka pluća koji se može pripisati azbestu nemoguće je pouzdano kvantificirati i vjerojatno je tako malen da se ne može izmjeriti. Rizik od azbestoze je praktički nula". Međutim, najnovija ocjena IPCS-a iz 1998. (19) bila je da izloženost krizotilu uzrokuje rizik od azbestoze, karcinoma pluća i mezotelioma po krivulji doze i učinka na kojoj nije dokazan prag za karcinogeni rizik.

#### *Pogrješke u aproksimiranju prošlih razina izloženosti*

Kao što je već rečeno, današnje smrti od karcinoma uzrokovanog vlaknima azbesta posljedica su ekspozicija prije 20 do 50 godina. Razine izloženosti prije toliko godina nesumnjivo su bile izrazito više nego danas. Kao primjer, u tablici 3 navodim podatke iz Kanade za godine 1973.-1995. (33). U to vrijeme se koncentraciju azbesta određivalo metodama različitim od današnjih. Danas se za ocjenjivanje opasnosti od vlakana rabe metode kojima se određuje koncentracija izražena brojem specifičnih vlakana u jediničnom volumenu zraka (vl/ml, vl/L, vl/m<sup>3</sup>). U prijašnje vrijeme određivalo se težinsku koncentraciju ukupne prašine u zraku (g/m<sup>3</sup>, mg/m<sup>3</sup>) ili, kasnije, brojčanu koncentraciju svih čestica (ne specifično vlakna) (najčešće mppcf: million particles per cubic foot). Kako se za kvantitativno ocjenjivanje rizika moraju uzeti u obzir razine izloženosti i u prošlosti, različiti su autori u svojim jednadžbama ocjene rizika preračunavali, kako težinske koncentracije ukupne aerogene prašine, tako i brojčane koncentracije ukupnih čestica, u danas tražene koncentracije specifičnih vlakana određenih dimenzija primjenjujući niz dvojbenih pretpostavki i aproksimacija. Tako se uvelo pogrješke od nekoliko redova veličina u matematičke aproksimacije

Tablica 3. Koncentracije vlakana azbesta u rudnicima i rudarskim gradovima Quebeca (vl/ml, vlakna dulja od 5μm) (33)

| Godina | srednja | Rudnici<br>najviša<br>vrijednost | najniža | Gradovi |
|--------|---------|----------------------------------|---------|---------|
| 1973.  | 15,9    | 52,2                             | 4,3     | 0,08    |
| 1974.  | 11,4    | 24,7                             | 3,3     | 0,08    |
| 1975.  | 8,7     | 16,7                             | 2,7     | -       |
| 1977.  | 2,6     | 5,4                              | 1,5     | 0,04    |
| 1979.  | 1,1     | 2,0                              | 0,7     | 0,05    |
| 1981.  | 1,0     | 1,5                              | 0,6     | 0,02    |
| 1983.  | 0,8     | 1,0                              | 0,5     | <0,01   |
| 1985.  | 0,7     | 1,4                              | 0,3     | <0,01   |
| 1987.  | 0,5     | 0,9                              | 0,1     | <0,01   |
| 1989.  | 0,7     | 0,9                              | 0,5     | <0,01   |
| 1991.  | 0,6     | 0,7                              | 0,3     | <0,01   |
| 1993.  | 0,4     | 0,5                              | 0,3     | <0,01   |
| 1995.  | (0,4)   | (0,5)                            | (0,2)   | <0,01   |

Rezultati u zgradama dobiveni su u usmenom kontaktu.

povijesnih koncentracija vlakana (34). To je jedan od razloga zbog kojeg su podaci o pobolijevanju i smrtnosti prognozirani sadašnjim (pa i priznatim) jednadžbama kvantitativne ocjene rizika u osoba izloženih izrazito nižim razinama u najmanju ruku vrlo nesigurne (35, 36).

#### **Kontrolirana uporaba, zabrana ili zamjena opasnih vlakana?**

U mnogim su proizvodima vlakna teško zamjenjiva. Ako se proizvodnja i uporaba vlakana azbesta zabrani, postat će od izrazite važnosti uvođenje zamjenskih vlakana. Neka su takva vlakna već u primjeni, kao što su staklena, kamena i šljakna te keramička vlakna, a i niz organskih sintetskih vlakana (ne samo kao zamjene za azbest).

U slučaju uvođenja zamjenskih vlakana umjesto vlakana azbesta, koja će prije ili kasnije biti zabranjena i u Hrvatskoj (već i zbog obveza prema Europskoj uniji), valja uzeti u obzir preporuke dviju nadležnih međunarodnih organizacija. Godine 1986. ILO preporuča (2): "Zamjenu azbesta odnosno proizvoda koji ga sadrže drugim materijalima ili proizvodima ili primjenu alternativnih tehnologija treba ovlaštena ustanova ocijeniti neopasnom ili manje opasnom". SZO zaključuje 1993. godine (3): "Sva inhalabilna bioperzistentna vlakna treba testirati na toksičnost i karcinogenost. Izloženost tim vlaknima treba održavati ispod iste razine koja se

zahtijeva za vlakna azbesta tako dugo dok se ne dokaže da su ta vlakna manje opasna" (kontrolirana uporaba).

Američki kongres je, na prijedlog EPA-e, 1989. godine donio Zakon o potpunoj zabrani azbesta u SAD (Asbestos Ban and Phase out Rule)(37). Godine 1991. jedan je američki apelacijski sud (US Court of Appeals for the Fifth Circuit) tu zabranu stavio van snage. Glavno obrazloženje za to povlačenje bilo je da EPA nije dovoljno analizirala druge manje opterećujuće ("less burdensome") opcije da se postigne prihvatljiva razina rizika, nije dala dovoljno dokaza da opravda zabranu, pa tako nije dokazala da je izabrala najmanje opterećujuću razumnu opciju ("the least burdensome reasonable option") kao što to traži Zakon (Toxic Substances Control Act). EPA nije ocijenila štetnosti koje mogu nastati uvođenjem zamjenskih materijala, od kojih su neki karcinogeni. Sud je posebno kritizirao EPA-inu odluku da se zabrani proizvodnja i primjena azbest-cementnih cijevi za vodu, jer nije ocijenila opasnost od polivinil klorida i kovanog željeza koji bi ih zamijenili, a koji mogu prouzrokovati smrtnost od raka. Sud je također kritizirao da nije prethodno napravljena ocjena opasnosti od automobilskih kočnica bez azbesta. Sud je zaključio da postoje uvjerljive indikacije da bi tada raspoložive kočnice bez azbesta značajno povisile broj smrtnih slučajeva u prometu. Sud je izrazio mišljenje da je besmislena odluka zabrane u slučaju EPA-ine procjene da bi to dovelo do smanjenja od jedne statističke smrti u razdoblju od 13 godina (pri primjeni azbestnog papira i nekih materijala za krovove), ako se uzme u obzir da, na primjer u SAD umire jedna osoba godišnje od progutane čačkalice. Sud je također ocijenio besmislenom spremnost EPA-e da se za spašavanje manje od jedne trećine statističkog života potroši 23,7 milijuna dolara, cijena koja nikada nije bila prihvaćena da se podrži neki propis iz područja sigurnosti.

### Glavni čimbenici predviđanja zdravstvenih štetnosti vlakana

Ključni su čimbenici za predviđanje potencijala ugrožavanja zdravlja vlaknima ovi: 1. osobina materijala da može stvarati aerogena inhalabilna vlakna; 2. morfološke, fizikalno-kemijske i kemijske značajke; 3. bioperzistentnost vlakna u plućima, 4. svojstvo vlakna da uzrokuje citotoksičnost, proliferaciju stanica, oštećenje kromosoma; 5. patološke promjene koje uzrokuju vlakna u kratkotrajnim i dugotrajnim izloženostima životinja inhalacijom.

### Postojeće klasifikacije vlakana i granične vrijednosti

U američkom pristupu (38) svaka smjesa teško topivih aerosola koja sadrži značajan udio dugih tankih vlakana (promjera  $\leq 1 \mu\text{m}$  i duljine  $\geq 10 \mu\text{m}$ ) smatra se potencijalno fibrogenom i karcinogenom. Neka kratka vlakna mogu biti fibrogena uz visoke razine izloženosti, ali neće biti karcinogena. S druge strane, karcinogeno vlakno će vjerojatno biti fibrogeno.

Njemačka Komisija za MDK (10) smatra sva anorganska vlakna odnosa duljine i promjera  $> 3:1$ , dulja od  $5 \mu\text{m}$ , promjera  $< 3 \mu\text{m}$  potencijalnim karcinogenima. To je temeljeno na činjenici da su u intraperitonealnim ili intrapleuralnim primjenama na glodavcima gotovo sva testirana anorganska vlakna izazvala karcinogene učinke. Dodatna indikacija karcinogenog potencijala su kromosomske aberacije. Pozitivni rezultati u intraperitonealnom, intrapleuralnom ili intratrahealnom testiranju dovode do klasifikacije u skupinu animalnih karcinogena. I bioperzistentnost je jedan od kritičnih parametara. Vlakna bioperzistentna u respiratornom traktu, ali bez negativnih učinaka u intraperitonealnim, intrapleuralnim ili intratrahealnim testovima, ne smatra se karcinogenima; na njih se može primijeniti MDK. Njemačka komisija nije predložila MDK za umjetna mineralna vlakna, jer njihovo karcinogeno djelovanje uzrokuje nepoznati mehanizam.

IARC je klasificirao (9) staklenu vunu, kamenu vunu, šljaknu vunu i keramička vlakna u skupinu mogućih karcinogena za čovjeka (IARC 2B). Staklena vlakna se ne mogu klasificirati (IARC 3).

Nizozemski Ekspertni komitet za profesionalne standarde (Dutch expert Committee on occupational Standards) predložio je ove granične vrijednosti za umjetna anorganska respirabilna vlakna (39): staklena vlakna 4,8 vl/ml, kamena vlakna 3,3 vl/ml, šljakna vlakna 21 vl/ml, keramička vlakna 1 vl/ml; mineralna vlakna kao skupina 3 vl/ml.

### Zaključak

U Hrvatskoj nije donešena definicija vlakana, nikada nisu raspravljene dimenzije vlakana od zdravstvenog značenja, u Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (40) vlakna se uopće ne spominju, u Pravilniku o maksimalno dopustivim koncentracijama (41) postoji MDK samo za "prašinu" azbesta (MDK izražen u broju čestica u mililitru zraka), a ne za vlakna specifičnog učinka na zdravlje. Metode za određivanje potencijalno fibrogenih odnosno karcinogenih vlakana u zraku do sada nisu normirane.

Može se predvidjeti da će i u nas prije ili kasnije biti donešena odluka o zabrani uporabe azbesta usprkos različitoj situaciji u Europi i SAD u vezi s takvom zabranom i usprkos znanstveno neuvjerljivom obrazloženju uzroka zabrane Europske unije (42).

Zbog toga će trebati:

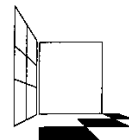
- a) donijeti definicije aerogenih vlakana te normirati metode njihova sakupljanja i mjerenja;
- b) propisati granične vrijednosti za barem neka vlakna koja će biti u češćoj uporabi, pri čemu je dodatno pitanje treba li ih propisati za karcinogena vlakna. Ako da, valja donijeti odluku treba li donositi granične vrijednosti za epigenetske karcinogene na razini neznčajnog zdravstvenog rizika, a za genotoksičke donijeti posebne granične vrijednosti na razini prihvatljivog rizika.

## Literatura

1. EU Commission directive 1999/77/EC. Official Journal L. 207. 06/08/1999, str. 18-20.
2. ILO International Convention No. 162 concerning safety in the use of asbestos. Geneva: International Labour Organization, 1986.
3. IPCS/WHO Environmental Health Criteria 151 "Selected synthetic organic fibres". Valić F, ur. Geneva: World Health Organization, 1993.
4. IARC Monographs on Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Suppl.7. Lyon: International Agency for Research in Cancer, 1987.
5. Valić F. Asbestos and Health. Local Authorities, Health and Environment Briefing Series 25. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 1998.
6. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE), European Commission. Opinion on chrysotile asbestos and candidate substitutes. Bruxelles, 1998. [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out17\\_en.html](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out17_en.html)
7. IPCS/WHO Environmental Health Criteria 53 "Asbestos and other natural mineral fibres". Valić F, ur. Geneva: World Health Organization, 1986.
8. IPCS/WHO Environmental Health Criteria 77. "Man made mineral fibres. Valić F, ur. Geneva: World Health Organization, 1988.
9. IARC Monographs on Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Man-made mineral fibres and radon. Vol.43. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 1988.
10. Greim HA, Ziegler-Skylakakis K. Strategies for setting occupational exposure limits for particles. Environ Health Perspect 1997; 105 (Suppl.5): 1357-1361.
11. Walton WH. The nature, hazards and assessment of occupational exposure to airborne asbestos dust - a review. Ann occup Hyg 1982; 25: 117-247.
12. Valić F, Skurić Z. Metodologija ocjenjivanja profesionalne izloženosti vlaknima azbesta. Arh hig rada toksikol 1988; 39: 169-181.
13. Stanton MF, Layard D. The carcinogenicity of fibrous minerals. U: Proceedings of the Workshop on Asbestos: Definitions and Measurement Methods, Special publication 506. Washington, D.C.: US National Bureau of Standards, 1978.
14. Pott F. Some aspects of the dosimetry and of carcinogenic potency of asbestos and other fibrous dust. Staub-Reinhalt Luft 1978; 38: 486-490.
15. IARC. Mechanisms of fibre carcinogenesis. Kane, AB, Boffetta P, Saracci R, Wilbourn JD, eds. IARC Scientific Publications No. 140. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 1996.
16. Nicholson WJ, Landrigan PJ. The carcinogenicity of chrysotile asbestos. U: Mehlman MA, ed. Advances in modern environmental toxicology. Vol.XXII. Princeton: Princeton Scientific Publication Co., Inc., 1994, 407-423.
17. Reduction of asbestos in the environment. Valić F, ur. Geneva: International Programme on Chemical Safety, 1989.
18. Commission of the European Communities. Communication 426. "Communication on the results of the assessment provided for in the Council Directive on the protection of workers from the risks related to exposure to asbestos at work". Bruxelles: 1996.
19. IPCS/WHO Environmental Health Criteria 203. "Chrysotile Asbestos". Valić F, ur. Geneva: World Health Organization, 1998.
20. ACGIH. Occupational exposure limits 1995/1996. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1995.
21. ILO. Asbestos recommendation, No.172. Geneva: International Labour Organization, 1986.
22. SZO. Occupational exposure limits for asbestos. Geneva: World Health Organization, 1989.
23. Commission Directive 659. Bruxelles: Commission of European Communities, 1991.
24. US EPA. Airborne asbestos health assessment update. EPA/600/8-84/003F. Washington, D.C.: Environmental Protection Agency, 1986.
25. Steyner L, Smith R, Bailer J et al. Exposure-response analysis of risk of respiratory disease associated with occupational exposure to chrysotile asbestos. Occup Environ Med 1997; 54: 646-652.
26. Lee RJ, Van Orden DR, Cork M, Crump KS. Exposure to airborne asbestos in buildings. Reg Tox Pharmac 1992; 16: 93-98.
27. Collegium Ramazzini. Updating the epidemiology of asbestos disease. Proceedings Annual Ramazzini Days. Med Lav 1995; 86(5): 388-500.
28. LaDou J, Landrigan P, Bailer IIIJC, Foa V, Frank A, on behalf of the Collegium Ramazzini. A call for an international ban on asbestos. Can Med Ass J 2001; 20: 489-490.
29. Peto J, Henderson BE, Pike MC. Trends in mesothelioma incidence and the forecast epidemic due to asbestos exposure during World War II. U: Peto R, Schneiderman M, eds. Quantification of occupational cancer. Banbury Report 9. Cold Spring Harbor, N.Y: 1981, 51-72.
30. Peto J, Decarli A, La Vecchia C, Levi F, Negri E. The European mesothelioma epidemic. Br J Cancer 1999; 79: 566-672.
31. McDonald JC, McDonald AD. The epidemiology of mesothelioma in historical context. Eur Respir J 1996; 9: 1932-1942.
32. CEC. Public health risks of exposure to asbestos. Bruxelles: Commission of European Communities, 1977.
33. Lebel J. Review of fibre concentrations in asbestos mines and Quebec asbestos mining towns. Sherbrooke: Quebec Asbestos Mining Association, 1995.
34. Valić F. Influence of exposure conversions and activity-specific exposure-response relationships on the chrysotile asbestos risk assessment. U: Gibbs GV, Dunnigan J, Kido M, Higashi T, eds. Health risks from exposure to mineral

- fibres - an international perspective. North York, Ontario: Captus University Publication, 1993, 129-135.
35. Valić F. Risk assessment of non-occupational asbestos exposure - can it be done? *Arh hig rada toksikol* 1988; 39: 499-505.
36. Valić F, Beritić-Stahuljak D. Is chrysotile asbestos exposure a significant health risk to the general population? *Central Europ J Publ Health* 1993; 1: 26-30.
37. US Environmental protection Agency (EPA). Asbestos manufacture, importation, processing, and distribution in commerce prohibitions. Final Rule. *Fed Reg* 1989; 54/132: 29462-29513.
38. Vu TV, Lai YD. Approaches to characterizing human health risks of exposure to fibres. *Environ Health Perspect* 1997; 105 (Suppl.5): 1329-1336.
39. Health Council of Netherlands, Dutch Expert Committee on Occupational Standards. Man-made mineral fibers. Health-based recommended occupational exposure limits. Publ.No.1995/O2WGD. The Hague: Health Council of the Netherlands, 1995.
40. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. *Nar nov* 1996; br.101, 4198-4200.
41. Pravilnik o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima. *Nar nov* 1992/1993, br. 92, 2088-2111.
42. Valić F. The asbestos dilemma. *Arh hig rada toksikol*, 2001, u pripremi za tisak.

*Upravljanje kakvoćom zraka,  
inspekcija i nadzor*



Šolić Gavranović, M.<sup>1</sup>

## Upravljanje kakvoćom zraka na lokalnoj razini - primjer grada Siska

**Sažetak:** Problematika zaštite zraka je obiman, složen i odgovoran posao, te, ne rijetko, nastupaju nejasnoće, tko, kako, zašto i kada treba obavljati djelatnost u provođenju zaštite i unapređenja kakvoće zraka. Kako povezati bitne elemente za upravljanje kakvoćom zraka i ostvariti suradnju različitih interesnih skupina u preuzimanju prava, ali i odgovornosti radi ostvarenja djelatnog sustava upravljanja kakvoćom zraka? Odgovor na prethodno iznesene postavke treba dati uspostavljeni sustav upravljanja kakvoćom zraka u gradskom i industrijskom području. U Programu dugoročnog nadzora i zaštite okoline u općini Sisak pripremljena je strategija za sustavno rješavanje svih elemenata gradskog okoliša. Također se ukazuje na realizaciju postavljenih ciljeva u kontekstu naknadno donešenog Zakona i podzakonskih akata iz područja zaštite zraka u Republici Hrvatskoj. U ovom radu istaknuti su realizirani projekti kojima je sisački Program bio osnov.

## Air Quality Management at Local Level - Example of the Town of Sisak

**Summary:** Dealing with air quality protection issues is a comprehensive, complicated and responsible task. Therefore, it is sometimes very difficult to find out exactly who, why when and how should be in charge of air quality protection and improvement. How to link the major elements of air quality management and achieve cooperation among various interest groups in assuming rights and responsibilities for the development of an effective air quality management system? Answers to the above questions should be given by an operative urban and industrial air quality management system. The Long-term Environmental Protection and Control Programme for Sisak Municipality contains a systematic management strategy for all urban environmental elements. Important points of realisation of the objective set within the framework of the subsequently enacted Law on air Quality Protection and its by-laws are outlined. The paper discusses the projects realised on the basis of the Sisak Municipality Programme.

---

<sup>1</sup> Mira Šolić Gavranović, Zagreb

## 1. Uvod

Među brojnim činiteljima koji su u razvoju društva utjecali na promjene u prirodi/okolišu sve se više ističe uloga čovjeka. Gotovo sve gospodarske aktivnosti dovode do onečišćenja zraka što prisiljava čovjeka da ozbiljnije razmišlja o okolini u kojoj živi i radi pa i šire. Podrobnijom analizom problema onečišćenja okoliša uočava se da je organiziranost društva često, da ne kažemo uvijek, bila najveći kamen spoticanja kog nije lišena niti jedna okolina odnosno niti bilo koji element okoliša, pa tako ni zrak.

Lanac čovjekove potrebe - želje - mogućnosti ima dva kraja: korist/dobit i opasnost /šteta. Ove činjenice nalažu da čovjekove aktivnosti (gospodarski rast ili urbanizacija) i mogućnosti (razvoj tehnologije i kulture) moraju biti manje od same koristi koju čovjek dobiva. Zaštita okoliša, odnosno zaštita zraka se svodi na organizirano upravljanje onečišćenjem. Nivo željenog standarda, razvoja i usklađivanja potreba ovisi od razine razvijenosti društvene svijesti, a sprovođenje isključivo od organiziranosti društva.

## 2. Kako se grad Sisak snašao u tim izazovima?

Sagledavši specifičnosti problematike zaštite okoliša u gradu Sisku kao i raspoloživi stručni potencijal 1982. godine počelo se sa objedinjavanjem rada na ovoj problematici. Skupština općine Sisak na sjednicama Vijeća udruženog rada i Vijeća mjesnih zajednica od srpnja 1982. godine donijela je nakon rasprave i prihvaćanja informacije o provođenju Zakona o prostornom planiranju i uređenju prostora odluku o obvezi izrade Programa dugoročnog nadzora i zaštite okoline u općini Sisak, u daljnjem tekstu Program.

Izrada Programa povjerena je Metalurškom fakultetu u Sisku. Izbor ove institucije proizašao je iz potrebe znanstvene utemeljenosti Programa kao iskazane aktivnosti znanstvenih radnika ovog fakulteta na području zaštite okoliša. Obvezu izrade Programa kao skup aktivnosti kojima bi se istražujući došlo do saznanja o postojećem stanju okoliša, utvrdile mjere i akcije sanacije, unapređenja i osigurao dugoročni nadzor, preuzeli su uz znanstvenike Metalurškog fakulteta u Sisku svi sudionici razvoja u gradu dogovorno i organizirano.

Uz deklarativno opredjeljenje za čisti zrak počele su konkretne akcije i aktivnosti. Programska koncepcija u dijelu koji se bavi zaštitom zraka trebala se odvijati u slijedećim fazama (1):

1. Prikupljanje, obrada i vrednovanje postojećih podataka (emisija i imisija)
2. Provođenje kratkoročnih mjerenja imisija i stvaranje osnove za dugoročni nadzor
3. Izrada i provjera operativnog matematičkog modela za proračun rasprostiranja štetnih tvari iz točkastih izvora
4. Izrada programa sanacije, sanacija i prijedlog mjera zaštite zraka

## 3. Realizacija postavljenih ciljeva

Već u samom začetku sisačkog programa pokazana je spremnost da se negativne posljedice ako već postoje, bez obzira na nedostatnu postojeću zakonsku regulativu koncipiraju na integralan način. Zakonodavni oslonac koji je ustrojen u Republici Hrvatskoj 90-tih godina samo je potvrda dobre osmišljenosti sisačkog Programa, jer su u njemu sadržani svi nužni elementi za sustavno upravljanje kakvoćom zraka. Shvaćeno je da problem onečišćenja zraka nije problem pojedinca, gradova, regija i države za sebe, već problem svih stanovnika i država. Sa vremenske distance od skoro dvadeset godina može se ustvrditi da se koncept Programa manje više uspješno ostvaruje, a navodimo glavne realizirane aktivnosti:

- Studija o opterećenju gradskog područja Siska štetnim industrijskim tvarima
- Studija stanja i unapređenja nadzora i zaštite okoline u općini Sisak
- Izvješća o stanju zaštite okoliša na području grada Siska
- Uspostava rada glavne meteorološke stanice, 60-metarski meteorološki stup
- Izrada središnje gradske datoteke za trajno prikupljanje, čuvanje i obradu imisijskih podataka
- Izrada modela rasprostiranja štetnih tvari iz točkastih izvora
- Donešena je Odluka o zaštiti zraka od onečišćenja (1984)
- Imenovan je Inspektor zaštite okoliša kao neovisna institucija izvan sanitarne inspekcije
- Informiranje građana putem predavanja, tribina i stalne radio emisije "Zeleni val" na radio Sisku
- Osnovani odbori pri mjesnim zajednicama
- Osigurano financiranje udruženim sedstvima - - proračun i onečišćivači

Važno je istaći razumijevanje i potporu tadašnjih nadležnih institucija koje su za potrebe potpore provođenja cjelokupnog Programa ustrojile Inspektorsku službu. Djelokrug inspektora zaštite okoliša bio je:

- provođenje Zakona o zaštiti i unapređenju okoliša
- sudjelovanje u sustavu prostornog planiranja i nadzora nad gospodarenjem prostorom sa stajališta zaštite okoliša,
- organiziranje izrade, postupka izbora izvodača, osiguranje načina ocjene Studije o utjecaju na okoliš i izdavanje suglasnosti za izgradnju objekata koji utječu na okoliš,
- organiziranje provedbe nadzora (monitoringa) i
- organiziranje provjere podešenosti te mjerenje emisije putem dimnih plinova kotlovnica centralnog grijanja i kućnih ložišta. (2)

U nedostatku hrvatskih emisijskih i imisijskih normi Inspeksijska služba djeluje prema njemačkim normama i Smjernicama SDČVJ (3, 4, 5).

Konačni cilj realizacije Programa je, da podaci za grad Sisak budu segment koji će se ugraditi u cjeloviti nadzor i zaštitu okoliša ne samo sisačke regije već i cijele Republike Hrvatske.

Slijedom toga 1992. godine grupi autora iz Siska tadašnje Ministarstvo graditeljstva i zaštite okoliša povjerava izradu pilot projekta "Nadzorno-informacijskog sustava (NIS) hrvatskog emisijskog katastra, bitnog dijela Informacijskog sustava zaštite okoliša Republike Hrvatske.

#### 4. Zakonodavne osnove u Republici Hrvatskoj

Gradnja pravnog sustava za područje zaštite okoliša a time i zaštite zraka započelo je nakon osamostaljene Republike Hrvatske.

Donošenjem Zakona o zaštiti zraka (NN 48/95), Uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 140/97), Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96) i Pravilnika o katastru emisija u okoliš (NN 36/96) stvaraju se osnove za provođenje mjera sustavnog praćenja kakvoće zraka i provode mjere za sprečavanje onečišćenja zraka.

Zakon o zaštiti zraka utvrđuje način praćenja kakvoće zraka, način klasifikacije područja s obzirom na kakvoću zraka, uvodi obvezu provedbe mjera za sprečavanje i smanjivanje onečišćenja, vođenja registra izvora, definira instrumente kojima će se provoditi preventivne i zaštitne mjere, propisuje uspostavljanje informacijskog sustava kakvoće zraka, propisuje ovlaštenja za donošenje provedbenih propisa, uvodi načelo "onečišćivač plaća" i razrađuje prava i dužnosti upravnog i inspekcijskog nadzora.

Zakon o zaštiti zraka među mjerama za sprečavanje onečišćenja uvodi potrebu usklađivanja dokumenata prostornog uređenja i programa prostornog uređenja s programom zaštite okoliša, posebno zaštite zraka, odnosno cjelovitim planiranjem. (6)

#### 5. Zaključak

Na žalost je u tranziciji države došlo do nekih promjena kao npr. do ukidanja Inspektora zaštite okoliša i ne iznalaženje modaliteta upravljanja Glavnom meteorološkom stanicom i prestanak njezina rada.

Koordinaciju Programa od 1990. godine vrši Zavod za razvoj i planiranje grada Siska, koji je 1998. godine donio Program zaštite okoliša grada Siska usaglašen sa zahtjevima koje propisuju novi Zakoni Republike Hrvatske.

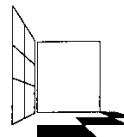
Emisijski katastar, nadzor/monitoring kakvoće zraka i matematičko modeliranje čine cjelinu na kojoj se zasniva svaka svrhovita upravljačka strategija za zaštitu zraka. (7) Grad Sisak je jednu fazu u ovom lancu realizirao izradom operativnog modela rasprostiranja štetnih tvari u zrak, kojem nije bila svrha samo dopunsko utvrđivanje stupnja kakvoće zraka u Sisku već i slijedeći zahtjevi:

- \* potreba za racionalnim prostornim planiranjem grada,
- \* potrebe za proširenjem programske strategije za očuvanje kakvoće zraka, odnosno procjene troškova eventualne alternativne strategije,
- \* potrebe za utvrđivanjem razdoblja, kada je nužno kratkoročno reducirati emisije, kako bi se spriječilo jače pogoršanje kakvoće zraka,
- \* potrebe za izradom Studija utjecaja na okoliš planiranih novih zahvata ili rekonstrukcije postojećih postrojenja.

Uspostava informacijskog sustava za prilagodbeno (adaptivno) upravljanje kakvoćom zraka pričekat će neke nove entuzijaste koji će ponovo povezati institucije i stručnjake na nivou grada i usmjeriti ka zajedničkom cilju - razvoju uz neugrožavanje okoliša.

#### Literatura:

1. Program dugoročnog nadzora i zaštite okoline u općini Sisak, Metalurški fakultet Sisak Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 1983.
2. M. Šolić, L. Tadić; Upravljanje kakvoćom sisačkog gradskog zraka, Gospodarstvo i okoliš, 1, 1994.
3. Odluka o zaštiti zraka od zagađivanja, Sl. vjesnik u Sisku, br. 50, 1984.
4. TA - Luft 1986. Tehnička uputstva za očuvanje vazduha, Savez društava za čistoću vazduha Jugoslavije, Sarajevo, 1986.
5. Smjernica SDČVJ 151, Granične vrijednosti zagađenosti zraka (GVZ), 1987.
6. Zaštita zraka - Polazne podloge za prostorni plan županije Primorsko-goranske, Ekenerg, Zagreb, 1997.
7. J. Jendričko et al; Hrvatski emisijski katastar, Gospodarstvo i okoliš, 3, 1993.



Lebinec, I.<sup>1</sup>, Barnjak, D.<sup>1</sup>, Švel-Cerovečki, S.<sup>1</sup>

### **Interna norma o obveznom izvješćivanju pri ispuštanju opasnih i/ili štetnih tvari u okoliš u funkciji zaštite zraka u INA-Industriji nafte**

**Sažetak:** *INA-Interna norma o obveznom izvješćivanju pri ispuštanju opasnih i/ili štetnih tvari u okoliš stupila je na snagu 1. siječnja 1999. godine. Normom su propisana dva načina izvješćivanja: žurno izvješće, u kojem se daje kratki pregled nepredviđenog događaja, a dostavlja se odmah po nastanku događaja te konačno izvješće, koje se dostavlja Službi zaštite okoliša Sektora strateškog razvoja, istraživanja i investicija nakon što je događaj (nezgoda) istražen i posljedice sanirane.*

*Definirani su kriteriji za obvezu dostavljanja konačnog izvješća, a odnose se na vrstu i količinu ispuštene opasne i/ili štetne tvari te troškove sanacije posljedica nepredviđenog događaja.*

**Konačno izvješće,** koje se predaje nakon što je slučaj zaključen, sadrži podatke o: organizacijskom dijelu INE u kojem je akcident nastao, mjestu i vremenu nastanka te trajanju izvanredne situacije; vrsti, količini i svojstvima tvari ispuštene u okoliš, poduzetim mjerama, posljedicama nezgode, postupcima sanacije, troškovima sanacije i eventualnih kazni, reakciji javnosti i medija na izvanredni događaj te prijedlog korektivnih i preventivnih mjera, uz procjenu troškova.

*U INI je u 1999. godini došlo do osam nepredviđenih ispuštanja opasnih i/ili štetnih tvari u zrak koja su, po kriterijima iz Norme, zahtijevala dostavu konačnih izvješća, a za 2000. godinu pristigla su četiri konačna izvješća. U organizacijskim dijelovima INE u 2000. godini zbililo se četrnaest nepredviđenih emisija u zrak, a budući da uz emisiju u zrak, često dolazi i do ispuštanja u tlo i vodu, što zahtijeva dugotrajnu sanaciju, može se očekivati veći broj konačnih izvješća koja se odnose na nepredviđena ispuštanja opasnih i/ili štetnih tvari u zrak u 2000.*

### **Internal Standard on Obligatory Reporting during Emissions of Hazardous and/or Harmful Substances into Environment for the Purpose of Air Protection in INA-Industrija nafte**

**Summary:** *INA-Internal Standard on obligatory reporting during emissions of hazardous and/or harmful substances into environment came into force on January 1, 1999. The Standard prescribes two ways of reporting: urgent report as a brief review of an unforeseen event to be*

---

<sup>1</sup> Ivanka Lebinec, Dubravka Barnjak, Svea Švel-Cerovečki, INA-Industrija nafte, d.d., Sektor strateškog razvoja, istraživanja i investicija, Služba zaštite okoliša, ZAGREB

*handed in immediately after such an event has occurred, and final report to be sent to the Environmental Protection Department of the Division of Strategic Development, Research and Investment after such an event has been investigated and its consequences rehabilitated. The criteria defined for the obligatory sending of final report include the type and quantity of the emitted hazardous and/or harmful substance, as well as costs of rehabilitation of the emergency event consequences.*

*Final report to be handed in after the event has been concluded contains data on: the organizational part of INA in which the accident occurred, place and time of occurrence, and duration of accidental situation; type, quantity and properties of the substance emitted into environment, measures taken, consequences of the accident, remedial procedures, costs of rehabilitation and possible penalties, reactions of public and media to the emergency situation, as well as the proposed corrective measures, with a cost estimate. In the year 1999, in INA occurred eight accidental emissions of hazardous and/or harmful substances into air, which, according to the Internal Standard criteria, required the issue of final reports, while in 2000 there were four such reports. In the year 2000, in organizational parts of INA occurred fourteen accidents involving unforeseen emissions into air. Considering that simultaneously with emissions into air there often occur also leaks into soil and water, which require a long rehabilitation process, there may be expected a larger number of final reports regarding the unforeseen emissions of hazardous and/or harmful substances into air in the year 2000.*

## UVOD

U cilju praćenja uzroka, nastanka i posljedica izvanrednih događaja s utjecajem na okoliš, kao i djelovanja na njihovom sprečavanju, u INA-Industriji nafte d.d. 1. siječnja 1999. godine stupila je na snagu INA-Interna norma o obvezatnom izvješćivanju pri ispuštanju opasnih i/ili štetnih tvari u okoliš.

Normom su propisana dva načina izvješćivanja u izvanrednim situacijama: **žurno izvješće**, koje se dostavlja neposredno nakon saznanja o događaju i **konačno izvješće**, koje se dostavlja u Službu zaštite okoliša Sektora strateškog razvoja, istraživanja i investicija nakon što je događaj istražen i posljedice sanirane.

Norma propisuje vrste internog izvješćivanja, obrasce za izvješćivanje te kriterije za dostavu konačnog izvješća.

U skladu s Normom, u Službi zaštite okoliša analiziraju se pristigla žurna izvješća, koja se odnose na akcidente s manjim ili većim utjecajem na okoliš te konačna izvješća. Troškovi uzrokovani akcidentima (uključujući sanaciju okoliša te troškove odšteta ili kazni) uspoređuju se s troškovima predloženih preventivnih mjera, kojima bi se mogao izbjeći dio nepredviđenih situacija.

### INA-Interna norma o obvezatnom izvješćivanju pri ispuštanju opasnih i/ili štetnih tvari u okoliš

INA-Internu normu o obvezatnom izvješćivanju pri ispuštanju opasnih i/ili štetnih tvari u okoliš izradio je stručni tim, u skladu s MARS (Mayor Accident Reporting System) metodologijom i na osnovu dviju smjernica Evropske unije: Council Directive 82/501/EC (SEVESO Directive) i Council Directive 96/82/EC (SEVESO 2 Directive, odnosno COMAH).

Konačno izvješće, koje je propisano Internom normom dostavlja se nakon što je slučaj zaključen u Službu zaštite okoliša Sektora strateškog razvoja i istraživanja INE.

Normom su definirani kriteriji za obvezu dostave konačnih izvješća, a odnose se na vrstu i količinu opasne tvari ispuštene u okoliš te troškove sanacije posljedica akcidenta.

Obveza dostave konačnih izvješća postoji za sljedeće količine tvari, raspoređenih u osam kategorija:

| Tip opasne i/ili štetne tvari                                  | Količina/kg |
|----------------------------------------------------------------|-------------|
| 1 Vrlo toksične                                                | 5           |
| 2 Toksične                                                     | 50          |
| 3 Eksplozivne                                                  | 50          |
| 4 Vrlo eksplozivne                                             | 10          |
| 5 Zapaljive                                                    | 500         |
| 6a Vrlo zapaljive                                              | 50          |
| 6b Vrlo zapaljive tekućine                                     | 500         |
| 7 Izuzetno zapaljive                                           | 10          |
| 8 Štetne po okoliš                                             |             |
| - vrlo toksične za vodene organizme                            | 100         |
| - mogu uzrokovati dugotrajne posljedice na vodenim organizmima | 500         |
| Tvari izvan ove klasifikacije                                  |             |
| - reagiraju burno s vodom                                      | 50          |
| - u dodiru s vodom oslobađaju otrovni plin                     | 25          |

Kod djelatnosti istraživanja, proizvodnje i transporta nafte i plina konačno se izvješće izrađuje ako dođe do ispuštanja najmanje *500 kg nafte ili plinskog kondenzata u kopno, odnosno 500 m<sup>3</sup> zemnog plina u zrak*.

Kod emisija opasnih i/ili štetnih tvari u vodu, konačno izvješće se izrađuje ako količina opasne i/ili štetne tvari ispuštene u vodu *premašuje pedeseterostruku dopuštenu količinu, određenu u vodopravnoj dozvoli*.

Konačno izvješće također je potrebno načiniti i za svako ispuštanje štetnih i/ili opasnih tvari u okoliš, bez obzira na vrstu i količinu ispuštene tvari, ako *troškovi sanacije iznose 10 000 kuna ili više*.

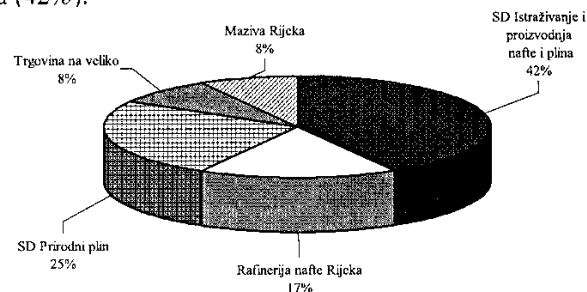
Konačno se izvješće dostavlja na propisanom obrascu, a sadrži podatke o: organizacijskom dijelu INE, mjestu i vremenu nastanka izvanredne situacije, kao i njenom trajanju, vrsti i količini tvari ispuštene u okoliš, poduzetim mjerama, uzrocima i posljedicama nezgode, postupcima sanacije, troškovima sanacije i eventualnih kazni, reakciji javnosti i medija na izvanredni događaj te prijedlog korektivnih i preventivnih mjera.

### Akcidenti pri kojima je došlo do nekontrolirane emisije opasnih i/ili štetnih tvari u zrak u INI u 1999. i 2000. godini

Od 1. siječnja 1999., kad je Norma o izvješćivanju stupila na snagu, u INI se sustavno prate nepredviđeni događaji, koji imaju ili mogu imati utjecaj na okoliš. U ovom su radu analizirani samo oni akcidenti, koji su prema kriterijima iz Norme,

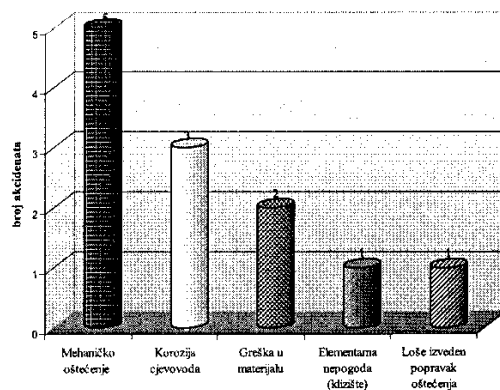
zahtijevali izradu konačnog izvješća i za koje je konačno izvješće dostavljeno, a odnose se na nekontrolirane emisije u zrak. Za akcidente koji su se zbili u 1999. godini pristiglo je ukupno 29 konačnih izvješća, a za one iz 2000. 22. Na nepredviđena ispuštanja u zrak u 1999. odnosi se osam konačnih izvješća, a u 2000. četiri.

Na slici 1 prikazan je udio pojedinih organizacijskih dijelova INE u akcidentnim situacijama u kojima je došlo do ispuštanja u zrak u 1999. i 2000. godini. Vidljivo je da se najviše nezgoda dogodilo u Segmentu djelatnosti Istraživanje i proizvodnja nafte i plina (42%).



**Slika 1:** Udio organizacijskih dijelova INE u nepredviđenim ispuštanjima opasnih i/ili štetnih tvari u zrak u 1999. i 2000. godini

Pri najvećem broju akidenata s nekontroliranom emisijom u zrak došlo je do ispuštanja prirodnog plina, zatim ukapljenog naftnog plina i plinskog kondenzata te u jednom slučaju, pri požaru na vrhu dimnjaka, do povećane emisije ugljik(II)-oksida i čađe. Uzroci akidenata s nekontroliranim emisijama opasnih i/ili štetnih tvari u zrak, za koje su dostavljena konačna izvješća, prikazani su na slici 2.



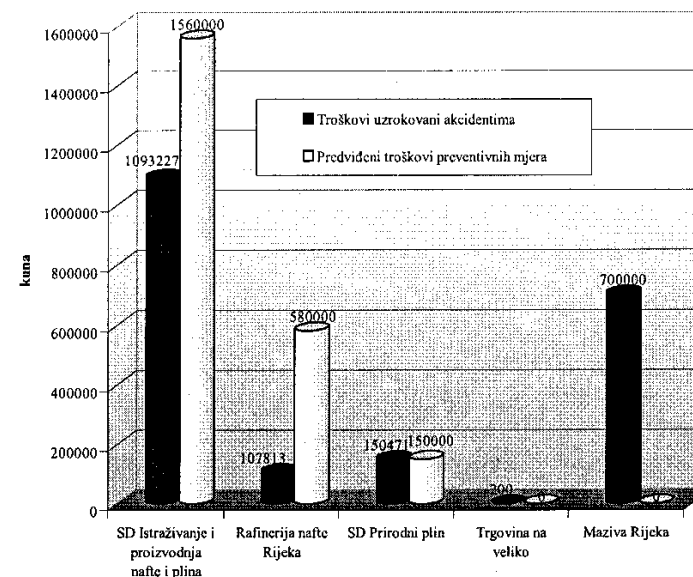
**Slika 2:** Uzroci akidenata s nekontroliranom emisijom opasnih i/ili štetnih tvari u zrak u INI u 1999. i 2000. godini

Najčešći uzrok akidenata su razne vrste mehaničkih oštećenja, čije posljedice mogu biti požari i eksplozije, a zatim slijedi korozija cjevovoda, uzrokovana dotrajalošću. Uzrok je jednog od akidenata, pri kojem je došlo do ispuštanja 10 tona ukapljenog naftnog plina u zrak, mehaničko oštećenje tijekom krađe ukapljenog naftnog plina postavljanjem obujmice sa slavinom na produktovod. U svim analiziranim akcidentnim situacijama angažirane su vlastite specijalne interventne ekipe, u Segmentu djelatnosti Istraživanje i proizvodnja nafte i plina i ugovorne specijalne interventne ekipe, u 58% slučajeva angažirani su vatrogasci, u svakom četvrtom slučaju policija te u jednom slučaju medicinsko osoblje.

Sanacija posljedica akidenata, što u nekim slučajevima uključuje i ponovno osposobljavanje postrojenja za rad, trajala je od nekoliko minuta do pet i pol mjeseci.

Troškovi uzrokovani akcidentom, o kojima se izvješćuje u konačnom izvješću, uključuju troškove zbog oštećenja okoliša (troškovi sanacije okoliša, eventualnih odšteta i kazni) te troškove korektivnih mjera i pretpostavljene troškove preventivnih mjera, kojima bi se spriječilo eventualno ponavljanje sličnih akidenata.

Na slici 3 prikazani su realni troškovi uzrokovani akcidentima s nekontroliranom emisijom u zrak u 1999. i 2000. godini u pojedinim organizacijskim dijelovima INE, u usporedbi s pretpostavljenim troškovima preventivnih mjera.



**Slika 3:** Troškovi uzrokovani nepredviđenim ispuštanjem opasnih i/ili štetnih tvari u zrak po organizacijskim dijelovima INE, u 1999. i 2000. godini, uspoređeni s predviđenim troškovima preventivnih mjera

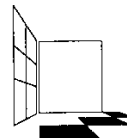
## ZAKLJUČAK

Najveći broj akcidenata sa značajnijom emisijom opasnih i/ili štetnih tvari u zrak zbio se u Segmentu djelatnosti Istraživanje i proizvodnja nafte i plina. Sukladno tome, najveći su i troškovi sanacije posljedica akcidenata, kao i pretpostavljeni troškovi preventivnih mjera. U SD Istraživanje i proizvodnja nafte i plina, slično kao i u SD Prirodni plin, akcidenti se uglavnom događaju zbog propuštanja cjevovoda, a kao korektivna mjera provodi se zamjena dijelova cjevovoda ili njihovo oblaganje polimernom masom (relining), što se uglavnom predlaže i provodi i kao preventiva za sprečavanje eventualnih budućih propuštanja. Najčešći je uzrok puknuća cjevovoda korozija, ali i mehanička oštećenja, naprezanja u tlu (aktiviranje klizišta), lutajuće struje i drugo.

U INI se kontinuirano provodi zamjena i sanacija postojećih cjevovoda, čija ukupna duljina samo u Sektoru proizvodnje nafte i plina iznosi preko 3000 km, što može bitno doprinijeti smanjenju broja akcidentnih situacija pri kojima dolazi do nekontroliranog ispuštanja opasnih i/ili štetnih tvari, kako u zrak, tako i u tlo i vode.

## LITERATURA

1. Environmental Handbook, Environmental Regulations for the Oil & Gas Exploration and Production Industry, Utah Division of Oil, Gas & Mining, 1996.
2. Council Directive 82/501/EC (SEVESO Directive)
3. Council Directive 88/610/EC
4. Council Directive 96/82/EC (SEVESO 2 Directive, odnosno COMAH)
5. G. Drogaris: Mayor Accident Reporting System, Lessons Learned from Accidents Notified, Elsevier, Amsterdam, 1993.
6. INA Glasnik, 27. veljače 2001.



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
 Šibenik, 26.-29. rujan 2001.

Švel-Cerovečki, S.<sup>1</sup>, Pavlinić, Z.<sup>1</sup>

## INA – treće desetljeće upravljanja kakvoćom zraka

**Sažetak:** U radu su prikazane aktivnosti koje su poduzete u INI tijekom tri decenija u cilju upravljanja kakvoćom zraka i smanjenja štetnih emisija u zrak.

Najznačajnije onečišćujuće tvari, koje se emitiraju u zrak u naftnoj industriji su:  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $H_2S$ , ukupni ugljikovodici, PAH,  $CO_2$ , CO, merkaptani te krute čestice s adsorbiranim teškim metalima (Hg, Pb). Glavni izvori emisija su ložišta, procesi pri dobivanju i rafiniranju naftnih ugljikovodika te distribucija nafte, plina i njihovih derivata.

INA je zbog svojeg mogućeg utjecaja na kakvoću zraka uključena u rješavanje nacionalnih prioriteta: klimatske promjene, zakiseljavanje i eutrofikacija, sprječavanje nastanka troposferskog ozona i zaštitu slojeva stratosferskog ozona.

Poštujući zahtjeve održivog razvoja, primjenom načela čistije proizvodnje te značajnim investicijama INA doprinosi poboljšanju kakvoće zraka na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj razini.

## INA - Third Decade of Air Quality Management

**Summary:** This paper has shown activities performed by INA during the period of three decades for the purpose of managing the air quality and reducing harmful emissions into the air.

The most significant polluting substances emitted into the air by oil industry are:  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $H_2S$ , total hydrocarbons, PAH,  $CO_2$ , CO, mercaptanes, as well as solid particles with the adsorbed heavy metals (Hg, Pb). Main sources of emissions are fire-boxes, processes in the production and refining of oil-based hydrocarbons, and distribution of oil, gas and their products.

Because of its possible effect on the air quality, INA has been involved in solving the national priorities: climate changes, acidification and eutrophication, preventing the creation of tropospheric ozone, and protection of stratospheric ozone layers.

Following the requirements of sustainable development, and applying the principles of cleaner production, as well as by major investments, INA contributes to the air quality improvement on local, regional and global levels.

<sup>1</sup> Svea Švel-Cerovečki, Zlata Pavlinić, INA-Sektor strateškog razvoja, istraživanja i investicija, Služba za zaštitu okoliša, ZAGREB

## Uvod

INA-Industrija nafte, osnovana 1964. godine je dioničko društvo, čija osnovna djelatnost je istraživanje i pridobivanje naftnih ugljikovodika, prerada nafte, skladištenje, transport i trgovina nafte i naftnih derivata. INA učestvuje sa 65% u proizvodnji energije u Hrvatskoj, a sa 67% u potrošnji energije u Hrvatskoj (1) i 2000. godine pokrivala je 83% tržišta u Hrvatskoj, 65% tržišta u Bosni i Hercegovini i 35% tržišta u Sloveniji.

Takvom aktivnošću, proizvodima i servisom moguće je onečišćenje zraka lokalnog karaktera (povećanje koncentracije onečišćujućih tvari u nižim slojevima atmosfere), regionalnog karaktera (emisija kiselih plinova) i globalnog karaktera (emisija stakleničkih plinova, koji doprinose klimatskim promjenama). Stupanj onečišćenja zraka ovisi o kvaliteti sirovine, tehnološkom procesu, stanju postrojenja te sustavu upravljanja aktivnostima.

Najznačajnije onečišćujuće tvari, koje se emitiraju u zrak su  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ukupni ugljikovodici, PAH,  $\text{CO}_2$ , CO, merkaptani te krute čestice s adsorbiranim teškim metalima (Hg, Pb). Glavni izvori emisija su ložišta, procesi pri dobivanju i rafiniranju naftnih ugljikovodika te distribucija nafte, plina i njihovih derivata. 1997. angažirana konzultantska tvrtka Freshfield snimila je zatečeno stanje na području zaštite okoliša (i zraka kao njene sastavnice) u INI. Na temelju dobivenih rezultata i zakonske regulative, Freshfield je dao smjernice za ustroj i daljnji rad na zaštiti okoliša. (2).

1998. donesena je odluka da se u INI uvede sustav upravljanja zaštitom okoliša prema međunarodnom standardu ISO 14001, što je pridonijelo i sustavnijem upravljanju kakvoćom zraka. Napravljene su snimke postojećeg stanja na području upravljanja zrakom, odredili su se značajni aspekti aktivnosti, proizvoda i usluga koji negativno utječu na čistoću zraka, definirali su se planovi i programi za uklanjanje/ublažavanje štetnih efekata i osiguravanje kontinuiranog poboljšanja kakvoće zraka. Provedba upravljanja kakvoćom zraka osigurava se nadzorom i nezavisnim ocjenjivanjima. Nadalje, dokumentirano se određuju odgovornosti pojedinaca (koji bi nemarom mogli izazvati neželjene emisije), a informiranjem i edukacijom djelatnika stvara se i potiče svijest ljudi o čistoći/zaštiti zraka kao imperativu održivog razvoja.

Tri organizacijska dijela INE uspješno su certificirana. Svjedodžbu o izgrađenosti sustava upravljanja okoliša prema normi ISO14001 dobila su: Maziva Zagreb 18. lipnja 1999., Rafinerija nafte Rijeka 5. ožujka 2001. i Maziva Rijeka 18. svibnja 2001. U Rafineriji nafte Sisak uskoro se očekuje certificiranje, a u ostalim dijelovima INE provode se aktivnosti u cilju certificiranja.

## Praćenje kakvoće zraka

Od 1978. godine u rafinerijama INE provodi se kontinuirano mjerenje kakvoće zraka s obzirom na dva karakteristična indikatora onečišćenja zraka;  $\text{SO}_2$

(metodom acidimetrije) i dima (metodom fotometrije) (3). Rezultati istraživanja pokazali su da imisijske koncentracije tih onečišćivača opadaju tijekom perioda mjerenja. Od 1990. do 1995. određene su značajno niže imisijske koncentracije, koje su posljedice ratnih događanja i smanjenja proizvodnje (4). Nakon rata emisije pokazuju prosječno trend porasta.

Mjerenja, koje je provela INA u industrijskoj zoni Žitnjak u Zagrebu, pokazala su da se ovo područje prema koncentraciji sumpor dioksida i dima u zraku može svrstati u I kategoriju (5). Mjerenjima su bile obuhvaćene lokacije INE u Zagrebu, a uključuju prostore bivšeg dijela INE, DIOKI-ja (tri mjerna mjesta) i INA-Maziva Zagreb (jedno mjereno mjesto). Mjerna postaja u INA-Maziva Zagreb postavljena je u središtu tvorničkog kruga na udaljenosti četrdesetak metara od izvora emisija. Osamdesetih godina u INI se razvijaju i primjenjuju metode za određivanje ugljikovodika u zraku (6). Tijekom šesnaestogodišnjeg mjerenja ukupnih ugljikovodika u okruženju Maziva Zagreb može se zaključiti da se navedene vrijednosti nalaze u rasponu koncentracija koji je karakterističan za ukupne ugljikovodike urbanih područja (7). Za mjerodavnu kategorizaciju onečišćenosti zraka područja Žitnjak nužno bi bilo mjeriti koncentracije i ostalih onečišćujućih tvari koje se s tog područja emitiraju u zrak.

Tijekom 1999. godine u Rafineriji nafte Rijeka provedeno je prvo probno mjerenje imisijskih koncentracija  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ , benzena, etilbenzena, toluena, ksilena, formaldehida,  $\text{H}_2\text{S}$ , CO i ukupnih lebdećih čestica visoko sofisticiranom opremom na četiri mjerne stanice u okruženju Rafinerije (8). Imisijske postaje instalirane su na različitim udaljenostima od Rafinerije kako bi mogle biti pokazatelji direktnog i indirektnog utjecaja na okoliš. Mjerenja se nastavljaju, a obrađena su za 2000. godinu u obliku studije (9). Prosječne vrijednosti izmjera uglavnom su niže od graničnih dopuštenih vrijednosti, međutim zbog čestih kvarova na osjetljivim analizatorima neki se rezultati ne mogu smatrati relevantnima za ocjenu stanja zraka u odnosu na navedeni polutant.

Na plinskom polju Molve praćenje koncentracija  $\text{H}_2\text{S}$  provodi se na 6 lokaliteta (10), a praćenje koncentracija žive provedeno različitim tehnikama pokazalo je podudaranje u rezultatima (11). Srednje godišnje vrijednosti izmjera ispod su graničnih vrijednosti. Efikasnost uklanjanja Hg iz otpadne plinske smjese sa  $\text{CO}_2$  (koja se izdvaja iz prirodnog plina,) zbog potreba smanjenja troškova praćenja, a uz istu razinu pouzdanosti rezultata, na proizvodnim pogonima prirodnog plina uspješno se prati primjenom novog koncepta u praćenju stanja zraka; biomonitoringom s epifitskim lišajevima kao bioindikatorima koncentracije žive u zraku (12). Identificiraju se izvori opasnosti vezani uz tehnološki proces, a troškovi mjerenja smanjuju se za više od 70%.

Kako je praćenje koncentracija  $\text{H}_2\text{S}$  u Rafineriji nafte Sisak, koje je u funkciji već dvije godine, ukazalo na vrijednosti iznad dozvoljenih načinjen je program kojim će se neželjene emisije smanjiti i u tijeku je njegova provedba (13).

## Emisije

Katastar emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora u INI se vodi od 1996. i obuhvaća emisije iz industrijskih i energetskih postrojenja. Vrijednosti emisija određene su mjerenjem, materijalnom bilansom ili pomoću emisijskih faktora.

Poštujući Uredbu o emisiji onečišćujućih tvari iz stacionarnih izvora u INI su provedena mjerenja emisija i utvrđeni izvori na koje je potrebno uspostaviti kontinuirani ili povremeni monitoring (srednja i velika ložišta, industrijska postrojenja). U Rafineriji nafte Sisak postavljen je monitoring na Kombiniranom postrojenju-6 (destilacijska peć) i dva monitoringa dimnih plinova u Energani. Naftaplin također ima uspostavljen monitoring  $H_2S$  na lokacijama proizvodnje plina. U tijeku je uspostava kontinuiranog monitoringa u Rafineriji nafte Rijeka. 1999. u INI je stupila na snagu interna norma o obvezatnom izvješćivanju pri ispuštanju opasnih i/ili štetnih tvari u okoliš (14). Njome je definiran i način izvješćivanja kada je opasna ili štetna tvar nekontrolirano ispuštena u zrak. Takvi izvještaji se analiziraju i propisuju korektivne i preventivne mjere kako se neželjene emisije ne bi ponovile.

U INI su provedena istraživanja prekursora organskih sumpornih spojeva, prisutnih u sirovoj nafti, uzročnika kiselih kiša. Istraživanjima matičnih stijena, na osnovu uvjeta taloženja, može se predvidjeti koje će nafte biti bogate sumporom, a koje siromašne na organskim sumpornim spojevima. Ustanovljeno je da se iz gornjojurskih naslaga Dinarida može očekivati otpuštanje nafte vrlo bogate organskim sumpornim spojevima (15), za razliku od Panonske nafte, koja sadrži male količine sumpora.

Značajna emisija onečišćujućih tvari u zrak dolazi upotrebom goriva. U INI su tijekom osamdesetih godina provedena specifična istraživanja emisija iz mobilnih izvora (16). Određeni su pojedini policikličkih aromatskih ugljikovodici, uključujući vrlo kancerogen benzo(a) piren u ispušnim plinovima vozila. Ustanovljeno je da su emisije iz automobila na benzinski motor znatno više od emisija automobila na dizel motor.

Tehnološki procesi u naftnoj industriji daju svoj "doprinos" porastu količine stakleničkih plinova u atmosferi. Godišnja emisija stakleničkih plinova iz INE iznosi oko 2500 kt.

Najznačajniji izvori stakleničkih plinova u INI su:

- a) izgaranje goriva u energetskim postrojenjima (emisija  $CO_2$ ),
- b) fugativne emisije (emisija  $CH_4$ , NMVOC,  $NO_x$ ),
- c)  $CO_2$  emisije kod proizvodnje prirodnog plina

Za procjenu emisija stakleničkih plinova u INI i njihov doprinos globalnom zatopljenju upotrebljena je IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) metodologija.

Analiza  $CO_2$  i  $CH_4$  emisija pokazala je da najveće  $CO_2$  emisije nastaju kao posljedica izgaranja goriva u energetskim postrojenjima (one su tri puta više

nego one koje nastaju rafiniranjem sirove nafte), a najznačajnije  $CH_4$  emisije su kod proizvodnje i obrade prirodnog plina, a zatim kod transmisije i distribucije plina potrošačima (17, 18).

Pri eksploataciji nafte i plina u procesu pročišćavanja prirodnog plina dobiva se otpadni plin s više od 90% ugljičnog dioksida, koji se ispušta u atmosferu.

Postoji nekoliko načina na koje se nastali  $CO_2$ , nakon pročišćavanja, može korisno upotrijebiti: kao tekući  $CO_2$ , u prehrambenoj industriji, kao suhi plin, za proizvodnju leda, kao sirovina za proizvodnju petrokemikalija, u građevinskom materijalu (trajno vezanje  $CO_2$  u betonu i žbuki), injektiranje ugljičnog dioksida pod pritiskom u proizvodne bušotine pri proizvodnji nafte i plina može znatno povećati iscrpak ugljikovodika, geološka sekvestracija ugljičnog dioksida u negativne bušotine iz isključivo ekoloških razloga (smanjenje emisije  $CO_2$ ). Jedna od opcija primjenit će se za smanjenje emisija u INI kod proizvodnje plina.

Ovisno o lokaciji i svakoj pojedinačnoj situaciji razrađuju se specifične mjere za smanjenje emisije stakleničkih plinova; podešavanje ložišta, prelazak na ekološki povoljnije energente, rekonstrukcija sustava baklji, izgradnja zatvorenih sustava kod rukovanja ugljikovodicima, primjena kogeneracije.

## Praćenja kemijskih štetnosti radne okoline

U organizacijskim dijelovima INE provode se mjerenja kemijskih štetnosti radne okoline u razdoblju svake dvije godine, tako da se jednom obuhvaća ljetni period, a drugi puta zimski period. Mjerenja obuhvaćaju ukupne ugljikovodike, pojedine ugljikovodike,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ , merkaptane i prašinu. Također se provode ispitivanja mikroklimatskih uvjeta; temperature i vlažnosti zraka, brzine strujanja zraka, tlaka zraka i smjera vjetrova.

Rezultati provedenih mjerenja u posljednjih četiri godine pokazali su da su zabilježene koncentracije kemijskih štetnosti uglavnom ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (19).

## Tehnologije, proizvodi, projekti u funkciji smanjenja štetnih emisija, zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u INI

Rezultati emisijskih i imisijskih mjerenja statistički se obrađuju, vrijednosti uspoređuju sa zakonom određenim standardima, te se na temelju dobivenih podataka izrađuju izvješća, koja predstavljaju jednu od najvažnijih baza za postavljanje cilja, plana i programa za postizanje željene kakvoće zraka. INA donosi svoje kratkoročne programe zaštite zraka, koji se odnose na optimalno vođenje i održavanje pogona i opreme, modifikaciju procesa i uvođenje tehnološke discipline i dugoročne programe, koji obuhvaćaju ulaganja u novu tehnologiju i zahtijevaju znatna materijalna sredstva.

1997., startalo je s radom u Rafineriji nafte Rijeka novo postrojenje za hidrodesulfurizaciju i blagi hidrokrekning plinskog ulja kojim se postiže proizvodnja

dizel goriva sa sadržajem sumpora koji odgovara zahtjevima EU. U isto vrijeme Clausovo postrojenje za desulfurizaciju rafinerijskog plina je rekonstruirano i stavljeno u pogon. Zahvatom je postignuto znatno smanjenje emisija  $\text{SO}_2$ . Podešavanjem izgaranja, instalacijom specijalnih plamenika smanjila se emisija dušikovih oksida.

U postrojenju centralne plinske stanice Molve već devetu godinu se koristi LO-CAT postrojenje u cilju zaštite zraka. Katalitičkom oksidacijom, s efikasnošću od 92%, sumporovodik (nuzprodukt pri dobivanju plina) se prevodi u elementarni sumpor.

Asortiman i kvaliteta proizvoda u INI stalno se poboljšava. Bezolovni benzin počeo se proizvoditi još u ranim sedamdesetim godinama. Eurodizel sa sadržajem sumpora 350 ppm, koji odgovara specifikacijama EU, prvo je bio namijenjen za izvoz, a danas se nalazi na šezdesetak benzinskih postaja širom Hrvatske.

Tržište plina, ekološki pogodnog energenta, u Hrvatskoj se povećava. Uz proizvodnju plina na plinskom polju u kontinentalnom dijelu Hrvatske, INA u sjevernom dijelu Jadrana proizvodi plin u suradnji s Agipom. Plin sa sjevernog Jadrana je 98% metan, bez štetnih primjesa, koje bi se mogle odraziti na kakvoću zraka.

Biodizel je ekološki povoljan energent koji je u svijetu našao primjenu u prometnom i industrijskom sektoru. U INI su započela i provode se istraživanja biodizela iz uljane repice, dobivenog esterifikacijom s metanolom.

U tijeku je Inina realizacija 17 ekoloških projekata (za potrebe rafinerija u Rijeci, Sisku i proizvodnih postrojenja plinskih polja) koji se financiraju (vrijednost 36 mil.eura) iz kredita EBRD. Realizacijom nekih od projekata postići će se značajno smanjivanje emisije onečišćujućih tvari u zrak:

Sanacijom rezervoara na Urinju u Rafineriji nafte Rijeka smanjit će se emisije hlapivih organskih spojeva 95%.

Zamjenom peći na Vakuum destilaciji na Mlaki (Maziva Rijeka) smanjit će se, potrošnja goriva po 1 toni sirovine aproksimativno za 80%, što će se odraziti na smanjenje štetnih emisija  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  i krutih čestica.

Obradom sulfidnih voda na Mlaki (Maziva Rijeka) smanjit će se emisije  $\text{NH}_3$ , merkaptana i  $\text{H}_2\text{S}$  i time eliminirati i neugodni mirisi.

Rekonstrukcijom Diskontinuirane oksidacije bitumena na Mlaki (Maziva Rijeka) spriječit će se neželjene emisije u zrak

Uspostavom monitoringa kakvoće zraka na Mlaki (Maziva Rijeka) koji će uključiti  $\text{H}_2\text{S}$ , TOC, BTX i meteorološke parametre i postojećeg monitoringa na Urinju (Rafinerija Rijeka) omogućit će se momentalni uvid u kakvoću zraka istočnog i zapadnog dijela Rijeke, gdje INA ima svoja postrojenja i brži odaziv u slučaju neželjenih emisija.

Rekonstrukcijom postrojenja hidroobrade benzina na Kombiniranom postrojenju-2 u hidrodesulfurizaciju plinskih ulja i koking benzina u Rafineriji nafte Sisak i revitalizacijom starog postrojenja za hidrodesulfurizaciju plinskih ulja u Rafineriji nafte Rijeka smanjit će se količine sumpora u dizel gorivu,

odnosno povećati proizvodnja dizel goriva sa smanjenom količinom sumpora, čime će se smanjiti i štetne emisije u zrak.

Rekonstrukcijom LO-CAT postrojenja na plinskom polju Molve smanjit će se emisije  $\text{H}_2\text{S}$  i merkaptana.

U Rafineriji nafte Rijeka odobrene su investicijske studije Zamjena spremnika za ukapljeni naftni plin (20), Revitalizacija postrojenja za obradu ukapljenog naftnog plina (21) i Sanacijska rekonstrukcija postrojenja za atmosfersku destilaciju (22), kojima će se postići uz smanjenje štetnih emisija i smanjenje toplinskih gubitaka i ušteda energije.

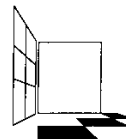
U Rafineriji nafte Sisak u programu dugoročnih mjera za smanjenje štetnih emisija u zrak uz izgradnju HDS postrojenja plinskog ulja predviđa se izgradnja i postrojenje za izdvajanje sumpora postupkom Claus-a.

Preventivnim djelovanjem u cilju smanjenja onečišćenja, nužnim značajnim ulaganjima u modernizaciju starih i izgradnju novih postrojenja u proizvodnji, preradi i distribuciji nafte, plina i njihovih derivata te racionalnoj upotrebi energije INA želi promovirati održivi razvoj i čišću proizvodnju i doprinjeti poboljšanju kakvoće zraka na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj razini.

## Literatura

1. INA-Glasnik, Zagreb, prosinac 2000.
2. Freshfield's Report on the Environment in INA, Zagreb, september 1997.
3. INA-FSRIKI, Određivanje kakvoće zraka u INA-Rafineriji, Zagreb, izvješće, Zagreb, lipanj, 1979.
4. INA-SSRIKI, Određivanje kakvoće zraka u INA-Maziva Zagreb, izvješće, Zagreb, svibanj 1996.
5. Wilder Lj., Švel-Cerovečki S., Pejčić M., Bobić V., Pančocha D., Priopćenja, Prvi hrvatski znanstveno-stručni skup zaštita zraka '97, Crikvenica, listopad, 1997., str 537.
6. Plavljanić B., Mimica B., Švel-Cerovečki S., Wilder Lj., Stipčević M., Zbornik proširenih izvoda radova, II jugoslavenski simpozij o ugljikovodicima, Beograd, siječanj, 1986.
7. Pavlinić Z., Pančocha D., Švel-Cerovečki S., Donelli D., Zbornik radova, Drugi hrvatski znanstveno-stručni skup zaštita zraka '97, Šibenik rujan, 1999., str. 525.
8. INA-SSRI, Kvaliteta zraka u okruženju INA-Rafinerije nafte Rijeka, Zagreb, studija, lipanj, 2000.
9. INA-SSRII, Kakvoća zraka u okruženju INA-Rafinerije nafte Rijeka, Zagreb, studija, travanj 2001.
10. Vađenec J., Juranić T., Juranić Lj., Priopćenja, Prvi hrvatski znanstveno-stručni skup zaštita zraka '97, Crikvenica, listopad 1997., str 381.
11. Špirić Z., Lukić M., Vađenec J., Jaković L., Zbornik radova, Drugi hrvatski znanstveno-stručni skup zaštita zraka '97, Šibenik, rujan, 1999., str. 291.

12. Špirić Z., Horvat M., Zbornik radova, International Environmental Conference, Albuquerque, NM, SAD, studeni, 2000.
13. INA-RN Sisak, Sanacijski program za smanjenje onečišćenja zraka H<sub>2</sub>S-om, Sisak, ožujak 2000.
14. INA-SSRI, Interna norma INA N 04-006/98
15. Švel-Cerovečki S., I.Eškinja, A. Alajbeg, J.Anal.Appl.Pyrolysis 34, 1995.
16. Švel-Cerovečki, S., Cvitaš, T., Zbornik radova Simpozij o ekološkim problemima suvremenog prometa, Zagreb, listopad 1986. st. 203.
17. Švel-Cerovečki, S., Romić L. Zbornik radova, Drugi hrvatski znanstveno-stručni skup zaštita zraka '97, Šibenik, rujan, 1999., str. 227.
18. Romić L, Švel-Cerovečki, S., Nafta 5, 2000.
19. INA-SSRI, Izvešća sa zapisnikom o ispitivanju radne okoline u INI, Zagreb, (razdoblje 1997.-2000.)
20. INA-RN Rijeka, Zamjena spremnika za ukapljeni naftni plin, studija, Rijeka, siječanj, 2001.
21. INA-RN Rijeka, Revitalizacija rekuperacije 2, studija, Rijeka, svibanj, 2001.
22. INA-RN Rijeka Sanacijska rekonstrukcija toppinga 3, studija, Rijeka, svibanj, 2001.



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
 Šibenik, 26.-29. rujan 2001.

Teparić, Z.<sup>1</sup>, Barbalić, N.<sup>1</sup>, Svedrović, Lj.<sup>1</sup>, Bandalović, M.<sup>1</sup>

## **Zaštita i poboljšanje kakvoće zraka – bitna značajka djelatnosti Sektora za termoelektrane HEP-a**

**Sažetak:** Djelatnost Sektora za termoelektrane Hrvatske elektroprivrede d.d., Zagreb u bitnom se udjelu sastoji od zadaća iz područja zaštite okoliša. U okviru izrade tih zadaća rješenja su dobivana korištenjem suvremenih znanja iz područja zaštite okoliša, ali također i na temelju postavki vlastitih predložaka i njihova rješavanja. Pritom je, s obzirom na osobitosti termoelektrana, od svih sastavnica okoliša, najviše pažnje poklonjeno zraku. U radu se ukratko navode značajke usvojenog pristupa, posebno prema pitanjima zaštite i poboljšanja kakvoće zraka pri planiranju i gradnji termoelektrana, te se razmatra ispravnost i pouzdanost dobivenih rješenja.

## **Protection and improvement of air quality - substantial activity of HEP's Thermal Power Division**

**Summary:** Activities of the Thermal Power Division in Croatian Electricity Company (HEP) encompass in their significant portion tasks in the field of environmental protection. In the framework of activity on such goals the up-to-date knowledge has commonly been used, but some solutions and results on the basis of own models have been achieved as well. Taking into account the specifics of thermal power plants the main attention is paid to air. In the presented paper, the characteristics of the adopted principle in regard to problems of air protection and improvement by planning and constructing new power plants are described. Correctness and confidence of the obtained solutions are discussed as well.

## **Uvod**

Skupina zadataka Sektora za termoelektrane (STE) HEP-a, u proteklom razdoblju, 6 – 7 godina, izuzev uobičajenih poslova u okviru osiguranja energetske proizvodnje, sadržala je rad na nekoliko razvojnih projekata za izgradnju termoelektrana, te na rješavanje imovinsko-pravnih pitanja u okviru vlasništva HEP-a u termoelektranama BiH i SRJ. U istom tom razdoblju donosili su se u Hrvatskoj zakonski akti koji

<sup>1</sup> Zlatan Teparić, Nikola Barbalić, Ljerk Svedrović, Mirko Bandalović, HEP - Sektor za termoelektrane, ZAGREB

određuju obveze termoeenergetskih postrojenja (postojećih i budućih) prema okolišu i, isto tako, određuju postupke za nadzor rada i provođenja mjera za očuvanje i poboljšanje okoliša. U takvom ozračju – necjelovito određenih obveza – vrednovanje i ocjena (tj. odluke) za niz rješenja koja određuju “okolišnu” sliku postojećih ili namjeravanih gradnji, bili su sučeljeni s nizom teškoća. S obzirom na spomenute uvjete, djelatnici STE su, često, do rješenja morali dolaziti uz postavku vlastitih predložaka i njihova rješavanja. U pojedinim slučajevima dobivena rješenja su nadišla svoju prvotnu namjenu te znače doprinos općim znanjima o utjecaju termoelektrana na okoliš. Od svih sastavnica okoliša izrazito je najviše prostora ustupljeno zraku, tj. temama u vezi sa zaštitom i poboljšanjem kakvoće zraka, jer, prema publikaciji “Termoelektrane i kakvoća zraka” [1], slijedi da je utjecaj termoelektrana na zrak “jedan od najznačajnijih utjecaja elektroenergetskih objekata na okoliš”. Dat će se pregled onog dijela, iz djelatnosti STE u području zaštite i poboljšanja kakvoće zraka, za koji postoje dostupni /objavljeni/ radovi (u znanstveno-stručnim časopisima ili zbornicima), radi pružanja mogućnosti pristupa njihovu cjelovitom sadržaju.

### Značenje temeljnih pojmova i određenje sklopa postupaka za ocjenu kakvoće zraka

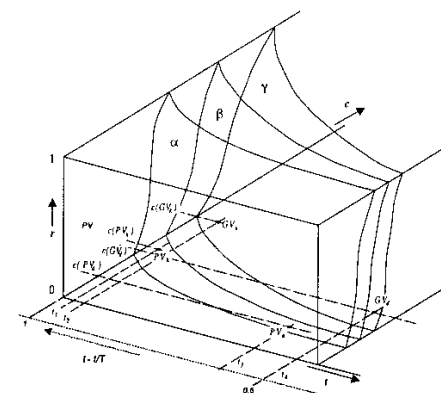
Utvrđene su razlike koje danas postoje među različitim pravnim i normizacijskim sustavima u svijetu (različite države i/ili zajednice država) u odnosu na pojedine postupke, cjelokupne sklopove postupaka, te i mjerila za ocjenu kakvoće zraka. Te razlike su dokaz da današnji znanstveni temelji nisu dovoljni za uspostavu općeg, jedinstvenog sustava postupaka i mjerila za vrednovanje kakvoće zraka [2]. Zbog toga je prihvaćeno da jedino ispravno mjerilo za uspostavu mjere kakvoće zraka jesu imisijski učinci koje u imisijskih prijamnika mogu izazvati onečišćujuće tvari. Tada slijedi da temeljne sastavnice postupaka za razredbu kakvoće zraka čini niz: (i) odabir imisijskih prijamnika (u smislu grupe) u odnosu na koje treba vrednovati kakvoću zraka; (ii) odabir ljestvice imisijskih učinaka u odabranim 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. Takva razredba omogućava jasniju raščlambu pojedinih sastavnica u nizu i određivanje ispravnog značenja utjecajnih veličina.

Promatran je imisijski tok  $I(t)$  onečišćujuće tvari  $\zeta$  na odabranog prijamnika/na odabrani prijamnik i gustoća imisijskog toka  $c \cdot (\vec{v} \cdot \vec{n}_0)$ . Pokazano je [3,4] da gustoća imisijskog toka ovisi o čitavom nizu veličina koje je, radi cjelovite predodžbe, uputno podijeliti u dvije skupine: I. **Imisijski uvjeti:** (i) polje koncentracija; (ii) polja svih veličina (vektora brzine zraka, tlaka, temperature,...) koje utječu, tj. mogu utjecati, na vektor brzine onečišćujućih tvari na ovojnoj površini prijamnika; II. **Prijamski uvjeti:** (i) položaj svake točke površine prijamnika u

promatranom razdoblju; (ii) vrijednosti svih svojstava prijamnika koja utječu na vektor brzine onečišćujućih tvari na ovojnoj površini prijamnika.

Realizacija funkcije imisijskog toka pojedinog iz neke promatrane grupe prijamnika ovisi o realizacijama imisijskih i prijamskih uvjeta. Na temelju raščlambe značenja stohastičkih značajki imisijskih i prijamskih uvjeta slijedi da se mjerodavna funkcija imisijskog toka za određenu grupu prijamnika može izraziti *koncentracijskim iskazom* pri čemu vrijedi određenje: *Koncentracijski iskaz je skup ograničenog broja veličina kojima se, za određeni prostor i određeno vremensko razdoblje, iskazuje sadržanost onečišćujućih tvari u zraku.*

Ako je, u odnosu prema određenoj onečišćujućoj tvari  $\zeta$ , svakom koncentracijskom iskazu, za svaki od uvažavanih prijamnika, moguće pridružiti skup rizika imisijskih učinaka, ispunjen je nužan uvjet za ustanovljenje mjere kakvoće zraka (u odnosu prema onečišćujućoj tvari  $\zeta$ ). 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 važećih relacija i uopćenje mjerila s obzirom na sve uvažavane prijamnike. Prirodno, vrednovanje je nužno “proširiti” na sve (sve bitne) onečišćujuće tvari i, po mogućnosti, njihovo usporedno djelovanje. Takvim postupkom kvalitativno je izvedena “opća” funkcija rizika [3], definirana u  $n$ -dimenzijskom prostoru. No, s obzirom na postojeću razinu istraženosti utjecaja onečišćujućih tvari na okoliš (tj. na uvažavane prijamnike), “opću” funkciju rizika je nužno “spustiti” do 3-D potprostora [5]. U tom potprostoru rizik  $r_\epsilon \in [0,1]$  nastupanja imisijskog učinka  $\epsilon$ , ( $\epsilon = \alpha, \beta, \gamma, \dots$ ), u ovisnosti o koncentraciji  $c$  i vremenu njena djelovanja  $t$ , pri sadržanosti u zraku onečišćujuće tvari  $\zeta$ , jesu funkcije čiji su grafovi glatke površine u koordinatnom sustavu  $(0, t, c, r)$ . Familija površina  $r_\epsilon(t, c, \epsilon)$  u cijelosti određuje smisao razredbe kakvoće zraka (kategorije/razredi I, II, III) i njenih određenja s pomoću značenja preporučenih (PV) i graničnih (GV) vrijednosti kakvoće zraka [5 – 7], (sl.1.).



Slika 1. Familije površina

## Okolišno-gospodarske osobitosti rada postojećih i gradnje novih termoelektrana

U određivanju strateških pravaca u zaštiti okoliša termoelektrane imaju vrlo značajnu ulogu, posebno u dijelu koji se odnosi na zaštitu kakvoće zraka. Zbog toga HEP daje redovna godišnja izvješća o kakvoći zraka u okolici termoelektrana, redovito izvještava o procjenama i mjerenjima emisije onečišćujućih tvari i razrađuje strategiju i mjere za smanjenje emisije iz postojećih objekata (npr., [8,9,27]). Međutim, za predstojeću, nužnu izgradnju termoelektrana objekata uvjeti su stroži. Suvremeni pristup projektiranju i izgradnji nalaže da se moraju primijeniti sve mjere zaštite okoliša, kako bi se možebitni nepovoljni utjecaji sveli na najmanju moguću mjeru i postigla najveća moguća očuvanost okoliša. Takvo načelo je, npr., dosljedno primijenjeno u predloženim rješenjima budućeg razvitka termoelektrana postrojenja HEP-a u gradu Zagrebu [10]. Slično, za namjeravanu gradnju termoelektrane na ugljen 2 x 350 MW – Lukovo Šugarje bila je predviđena primjena najsuvremenijih postupaka za smanjenje utjecaja na okoliš i dokazana je mogućnost okolišno prihvatljive i gospodarski vrlo isplative proizvodnje električne energije [11] i, dalje, na isti način je postupljeno u analizama za namjeravanu gradnju termoelektrane na ugljen 2 x 275 MW – Kongora (BiH) [12]. Iskustva i znanja stečena u pripremi gradnje TE Lukovo Šugarje iskorištena su, dalje, pri vrednovanju tehno-ekonomskih značajki zaštite okoliša termoelektrana objekata u kojih pogonsko gorivo nije ugljen [13], posebno od trenutka (1999. godine) kad je (privremeno) napušteno opredjeljenje za gradnju konvencionalnih termoelektrana na ugljen [14]. Takvim, novim gradnjama (a vrijedi i za postojeće objekte) nužno je osigurati i dokazati povoljnu “okolišnu” sliku. Za taj izuzetno osjetljiv zadatak valja nastupati s dokazima koji, pri oblikovanju stajališta opće javnosti, mogu nadvladati nestručne i neutemeljene istupe koji se, uobičajeno, u javnim glasilima objavljuju s većim “intenzitetom” i pažnjom. Kao prilog dokazima koje valja predložiti javnosti, izvedeni su postupci s pomoću kojih se uvjerljivo može nastupati u raspravama o nužnosti i “okolišnoj” prihvatljivosti gradnje novih termoelektrana objekata [15,16].

## Vrednovanje normi za kakvoću zraka i emisijskih normi

Dva su bitna razloga zbog kojih je nužno ispravno vrednovanje normi za kakvoću zraka i normi za emisiju onečišćujućih tvari: (i) argumentirana rasprava (bilo s ponudateljima opreme ili s predstavnicima nadležne inspeksijske službe), (ii) jasno/nedvojbeno nastupanje prema javnosti, u cilju objašnjenja okolišno prihvatljivih uvjeta rada postojećih i namjeravanih gradnji termoelektrana objekata. Tako, npr., prilikom stvaranja podloga za usvajanje emisijskih normi za spalionice otpada [17] ukazano je na važnost nadvladavanja NIMBY – sindroma (Not In My BackYard) pri namjeravanim gradnjama objekata s možebitnim utjecajima na okoliš te je istaknuto da je to bitna vodilja pri usvajanju/oblikovanju brojčanih

vrijednosti (*sic*) normi za nadzor tih objekata. S tim u vezi, kasnije je upozoreno na različitost emisijskih normi u Smjernici Europske unije 94/67/EC i njemačkoj uredbi 17.BImSchV: zbog istovjetnosti brojčanih iznosa u iskazima normi stječe se dojam da se i europskom smjernicom i njemačkom uredbom određuju jednaki “granični” emisijski uvjeti, no, stvarno, među njima postoje suštinske razlike [18]. To je bio povod kritičkog razmatranja, prvo normi za kakvoću zraka [19,20] i, zatim, normi za ograničenje emisija u zrak iz velikih ložišta [21,22]. Bitan rezultat jest što se granične vrijednosti, u odnosu na jednu, promatranu onečišćujuću tvar  $\zeta$ , razmatraju kao složene veličine (što one stvarno jesu), tj. kao “informacijski vektori” [21]:  $G_i = \langle \alpha_i, \alpha_2, \dots, \alpha_n \rangle$ ,  $(j=1, n; i=1, m)$ , i norma (u odnosu na onečišćujuću tvar  $\zeta$ ) jest skup graničnih vrijednosti:  $N = \{G_i\}$ ,  $(i=1, m)$ , gdje su  $\alpha_i$  sastavnice kojima su navedene veličine cjelovito određene: brojčani iznos, vrijeme usrednjavanja, normirani uvjeti, mjerodavni udio kisika, kvantilska razina itd. Iskazivanje graničnih vrijednosti kao složene veličine prihvaćeno je, dosljedno, u izričajima Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, što, na žalost, nije (ili nije moglo biti) istaknuto i u Uredbi o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari iz stacionarnih izvora: to je, često, uzrokom necjelovitog razumijevanja “graničnih” emisijskih uvjeta [23]. Vrednovanje normi/graničnih vrijednosti za kakvoću zraka ili za emisije u zrak, s obzirom na postojeću razinu istraženosti, nije moguće obaviti na temelju opće funkcije rizika, odnosno na temelju poznavanja izravne veze emisijskih s imisijskim uvjetima. Zbog toga, razrađen je matematički model za usporedbu normi za kakvoću zraka, utemeljen na pouzdanim iskustvenim podacima o raspodjeli koncentracija onečišćujućih tvari u okolišnom zraku [24], koji je, dalje, također primijenjen, iako s manje pouzdanosti – zbog nedovoljno iskustvenih podataka, i na raščlambu emisijskih normi [21, 25].

Tablica 1.: SO<sub>2</sub> – poredak normi za kakvoću zraka prema strogoći -za dugotrajno djelovanje:

| norma             | CH     | PV  | WHO | JAP   | USA   | GV    | GER   |
|-------------------|--------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|
| ROI( $b_1, b_2$ ) | -0,015 | 0   | 0   | 0,030 | 0,043 | 0,051 | 0,109 |
| poredak           | 1      | 2/3 | 2/3 | 4     | 5     | 6     | 7     |

-za kratkotrajno djelovanje:

| norma             | WHO1   | JAP1   | PV | JAP2  | CH2   | CH1   | USA   | GV    | GER   |
|-------------------|--------|--------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ROI( $b_1, b_2$ ) | -0,071 | -0,051 | 0  | 0,072 | 0,105 | 0,435 | 0,904 | 1,030 | 1,334 |
| poredak           | 1      | 2      | 3  | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     |

Oznake u tablici: CH – Švicarska; PV – hrvatske “preporučene vrijednosti”; WHO – Svjetska zdravstvena organizacija; JAP – Japan; USA – SAD; GV – hrvatske “granične vrijednosti”; GER – Njemačka; EU – Europska unija; ROI( $b_1, b_2$ ) – kvantitativni pokazatelj strogoće [24]

Razvojem spomenutog matematičkog modela razrađen je i postupak za preračunavanje graničnih vrijednosti [26]. Primjenom modela na granične vrijednosti kakvoće zraka onečišćujućih tvari znakovitih za termoeenergetske objekte, ustanovljen je njihov poredak po štogoći: za "ugledne", uključujući i hrvatske, granične vrijednosti [25], kao i značenje hrvatskih emisijskih normi za velika ložišta u odnosu prema odgovarajućim "uglednim" europskim i svjetskim normama. U tablici 1., kao primjer, naveden je ustanovljeni poredak normi kakvoće zraka za SO<sub>2</sub> [21]. Na sličan način, no s nešto manje pouzdanosti, utvrđena je izuzetna strogoća hrvatskih emisijskih normi za najveći razred ložišta [24], što bi se moralo uvažiti prigodom najavljenih revizije odgovarajućih emisijskih normi.

### Kontinuirano mjerenje emisije onečišćujućih tvari u zrak

Mjerenje emisije onečišćujućih tvari u zrak za Sektor za termoelektrane ima izuzetno značenje, i s obzirom na zakonske obveze i s obzirom na odrednice HEP-ove poslovne politike u području zaštite okoliša [27]. Prema Uredbi o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, za razred velikih ložišta (prema toplinskoj snazi) propisano je kontinuirano mjerenje emisija. U taj razred spadaju praktički sva ložišta Hrvatske elektroprivrede. S obzirom na plan integracijskih aktivnosti Hrvatske u cilju približavanja Europskoj uniji (nužne prilagodbe kako bi se postupno preuzeo vrlo zahtjevn, tzv. *acquis communautaire*), nije upitna nužnost prihvatanja postupka u nadzoru emisija onečišćujućih tvari u zrak. Jedino, s obzirom na velika financijska ulaganja koja iziskuje, ima smisla razmatrati pitanja opravdanosti njihove bezpogovorne primjene i/ili prekoračenja/postroženja minimalnih uvjeta, propisanih prema smjernicama Vijeća Europske unije. U europskim zemljama su postupak provedbe kontinuiranog praćenja emisija onečišćujućih tvari u zrak i vrednovanje njima dobivenih rezultata cjelovito uređeni nizom uredbi. U Hrvatskoj je izrada takvih uredbi u završnoj fazi rada [27].

Radi cjelovitog shvaćanja osobitosti kontinuiranih mjerenja emisije i kakvoće zraka te radi davanja doprinosa izradi dopunskih uredbi, nužno je bilo ukazati na stvarno značenje mjernih vrijednosti, moguće greške iskazanih brojčanih iznosa i, konačno, na postupak njihova vrednovanja – usporedbu sa graničnim vrijednostima. Zbog toga je bilo razumno krenuti od analize postupka diskretizacije neprekidne funkcije koncentracije  $c(t)$ , koja se uobičajeno provodi i pri kontinuiranim i pri "nekontinuiranim" mjerenjima.

Ako je zadano vrijeme usrednjavanja  $\tau$  tada funkciji koncentracijskog toka  $c(t)$ ,  $t \in [0, T]$ , integrabilnoj u istom razdoblju, odgovara funkcija srednjih vremenskih vrijednosti:

$$x(t, \tau) = \frac{1}{\tau} \int_{t-\tau}^t c(u) du, \quad t \in [\tau, T], \text{ gdje je } u \text{ označavanju istaknuta ovisnost o parametru}$$

$\tau$  - vremenu usrednjavanja. Funkcija  $x(t, \tau)$  jest izravno funkcija pomičnih srednjih

vrijednosti za izabrane vrijednosti  $\tau$ , a njene vrijednosti u točkama  $k \cdot \tau$ , ( $k = 1, T/\tau$ ) jednake su vrijednostima diskretnog skupa sukcesivnih mjernih rezultata s vremenom usrednjavanja  $\tau$ :

$$c_{k\tau} = \int_{(k-1)\tau}^{k\tau} c(u) \cdot du, \quad (k = 1, m; m = T/\tau), \text{ s pomoću kojih je diskretizirana funkcija } c(t).$$

O greškama koje se, s obzirom na izabrani mjerni postupak, mogu načiniti pri diskretizaciji funkcije  $c(t)$  raspravljeno je detaljno za slučaj mjerenja koncentracijskog polja okolišnog zraka [2]. Zaključci se, skoro u cijelosti, mogu primijeniti i za emisijska mjerenja [28]. Kasnije je pokazano [29] da je postupak diskretizacije povezan s nizom procjena i pojednostavljenja i, općenito, s informacijskim gubicima, te da se prijelaz funkcije koncentracijskog toka na diskretni skup sukcesivno vremenski usrednjenih vrijednosti može promatrati u dva stupnja: (i) prijelaz na funkciju pomičnih srednjih vrijednosti; (ii) diskretizacija funkcije pomičnih srednjih vrijednosti duž vremenske osi. Za prvi stupanj znakoviti su: moguća promjena srednje vrijednosti i smanjen razmak varijacija ekstrema i kvantila. Za drugi stupanj znakoviti su: stalnost srednje vrijednosti; promjenjivost varijance i smanjena vjerojatnost otkrivanja ekstremnih vrijednosti [30].

Kontinuiranim mjerenjima emisije krutih čestica u zrak posvećena je posebna pozornost, jer, pored uobičajenih grešaka koje imaju "ostala" kontinuirana mjerenja onečišćujućih tvari u zrak, njima su pridružene i greške uvjetovane gravimetrijskim postupkom baždarenja te greške uvjetovane znanjem/iskustvom izvršitelja mjerenja [28]. Pri tome su posebno važna ispravna rješenja osobitih mjeriteljskih zadaća: izbora mjerodavnog mjernog presjeka, osiguranja izokinetičkih uvjeta, postizanja dovoljne statističke pouzdanosti ovisnosti ekstinkcije o koncentraciji i ispravne obrade i vrednovanja mjernih rezultata. Kako se integralna srednja vrijednost ekstinkcijskog presjeka i vrijednosti koncentracije međusobno povezuju preko različitih određenja funkcije razdiobe čestica po veličini (prema različitim mjerama količine tvari), uvođenje formalnih postupaka u njihovu preračunavanju doprinijelo bi smanjenju mjerne nesigurnosti [31,32]. Razmatranja o mjernim greškama emisijskih mjerenja proširena su i na postupak određivanja stupnja odvajanja sustava i uređaja za pročišćavanje fluida [33], jer se iznos stupnja odvajanja koristi ili kao mjera kakvoće ugrađene opreme ili kao mjera udovoljavanja zakonski propisanih emisijskih uvjeta. S mjeriteljskog stajališta, iznos stupnja odvajanja je opterećen većom greškom nego što su iznosi emisijskih vrijednosti, jer greška ovisi o sastavnicama bilance odvajanja, na temelju kojih se računa/određuje kao složena veličina. Ukazano je na osobitosti odvajanja čestica, u kojih je mjerodavan frakcijski stupanj odvajanja te je, u tom slučaju, greška razmatrana i u ovisnosti o veličini čestica [33].

### Zaključak

S obzirom na temeljne odrednice HEP-ove poslovne politike u području zaštite okoliša (publikacija: Hrvatska elektroprivreda i okoliš, 1999.), analizirana je

djelatnost u području zaštite i poboljšanja kakvoće zraka Sektora za termoelektrane HEP-a, u proteklom razdoblju od oko 6 – 7 godina, u kojemu su doneseni bitni zakonski akti u području zaštite okoliša, posebice u području zaštite i poboljšanja kakvoće zraka. Uočljiva značajka te djelatnosti jest da je, u odnosu prema ostalim sastavnicama okoliša, najviše pozornosti posvećivano zadaćama u vezi sa zaštitom zraka. To je i razumljivo, jer, sa stajališta možebitnih utjecaja termoelektrana na okoliš, zrak je sigurno "najvažnija" sastavnica okoliša. Predočeni pregled djelatnosti Sektora za termoelektrane u području zaštite i poboljšanja kakvoće zraka ograničen je, što je razumljivo, unutar raspona dostupnih/objavljenih radova. Istina jest da neki od tih radova nadilaze okvire djelatnosti i izravnog zanimanja Sektora za termoelektrane, ali djelovanje u području zaštite okoliša, makar i usputno, ne bi smjelo biti suvišno ili, posebice, samo deklarativno.

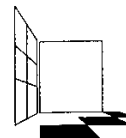
#### Zahvala

*Kolegicama i kolegama iz Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ekonerga i Ministarstva zaštite okoliša i prostornog uređenja zahvaljujemo na pomoći: pri korištenju literature, na savjetima i na izravnoj suradnji.*

#### Literatura

1. Jelavić V., Jurić Ž., Delija V., Sušec Đ., Termoelektrane i kakvoća zraka, brošura, HEP d.d., Zagreb,
2. Barbalić N., Jelavić V.: Ocjena kakvoće zraka (I.): Sastavnice postupka ocjene kakvoće zraka; imisijske veličine i značenje mjernih vrijednosti koncentracije onečišćujućih tvari, Gospodarstvo i okoliš 5 (1997), str. 209 – 215,
3. Barbalić N., Jelavić V., Ocjena kakvoće zraka (II.): Značenje imisijskih i prijamskih uvjeta u imisijskom prijelazu; Imisijski rizik, Gospodarstvo i okoliš 5 (1997), str. 389 – 393,
4. Barbalić N., Jelavić V., Temelji sustavne izgradnje i/ili poboljšanja postupka za ocjenu kakvoće zraka, Znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka 97", Crikvenica, 1997, Priopćenja, str. 75 – 81,
5. Barbalić N., Marijan G., Višedimenzijско obilježje funkcije rizika onečišćujućih tvari u zraku i njeno određenje u 3-D potprostoru, Drugi hrvatski znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka '99", Šibenik, 1999, Priopćenja, str. 479 – 488,
6. Barbalić N., Marijan G., Marić M., Positioning of air quality standards in the field of immission effects, 12<sup>th</sup> World Clean Air and Environmental Congress, Seoul, 2001, Ref. F 72a,
7. Barbalić N., Marijan G., Jelavić V., Razvoj teorijskog predloška za procjenu uvjeta o kakvoći zraka za nove termoelektrane na ugljen, Energija 47 (1998), str. 357 – 374,
8. Jelavić V., Jurić Ž., Barbalić N., Analiza mogućnosti smanjenja emisije iz termoelektrana Hrvatske elektroprivrede, Prvi hrvatski znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka'97" Crikvenica, 1997, Priopćenja, str. 103 - 109,
9. Jelavić V., Jurić Ž., Barbalić N., Analysis of emission reduction possibilities in the Croatian national electricity sector, 11<sup>th</sup> World Clean Air and Environment Congress, Durban, September 1998, Proceedings: 8B-5,
10. Bandalović M., Perica J., Problematika stanja i budućeg razvitka termoelektrana postrojenja HEP-a u gredu Zagrebu do 2010. godine, 2. međunarodno znanstveno-stručno savjetovanje "Energetika i procesna postrojenja" Dubrovnik, svibanj 1996., Priopćenja str. 12 - 19,
11. Dulčić J., Teparić Z., Termoelektrana na jadranskoj obali, ložena ugljenom – sigurna i stabilna elektroenergetska budućnost Republike Hrvatske, EGE br.13 (1998), str. 69 - 72,
12. Barbalić N., Okolišno-gospodarske osobitosti možebitne izgradnje i rada termoelektrane na ugljen 2 x 275 MW – Kongora, Rudarsko-geološki glasnik 3, 1999., str. 107 – 111,
13. Škrinjar K., Barbalić N., Tehno-ekonomska usporedba sustava za ograničenje emisija u zrak kod termoelektrana na ugljen i plin, 4. međunarodno znanstveno-stručno savjetovanje "Dubrovnik 2000.", Dubrovnik, svibanj 2000., Priopćenja, str. 44 - 55,
14. Barbalić N., Škrinjar K., Competitiveness of coal fired versus gas fired thermal power plants determined by comparing environmental pollution abatement costs and energy generation costs, 12<sup>th</sup> Regional Conference IUAPPA and 4<sup>th</sup> International Conference EIA, Prague, 2000, Ref. C – 04,
15. Barbalić N., Marijan G., Teparić Z.: Public acceptance of evaluation of air emission and immission standards in the case of new TPP construction, International scientific and technical conference "Power – Coal – Environment", Mošćenička Draga, 1998, Proceedings: Ref. D.9,
16. Barbalić N., Marijan G., Marić M., The meaning of air quality and flue gas emission standards for public acceptance of new thermal power plants, Arh Hig Rada Toksiol, Vol. 51 (2000), str. 217 – 233,
17. Barbalić N., Jelavić V., Flue gas emission limits and technical prerequisites necessary for waste incineration, Gospodarstvo i okoliš 4 (1996), str.: I. 24 – 32, II. 116 – 127,
18. Barbalić N., Jelavić V., Significant differences in the estimates of the waste incineration plant emission in consequences of the "marginal" differences among the prescribed monitoring and estimation procedures, 9<sup>th</sup> Regional Conference IUAPPA and 3<sup>rd</sup> International Conference EIA, Prague, 1996, Proceedings: Vol. 3, pp. 534 – 539,
19. Barbalić N., Bandalović M., Starman Ž., Marijan G., Vrednovanje mjerne skale ustanovljene "Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka" u odnosu prema europskim i svjetskim mjerilima, Prvi hrvatski znanstveno – stručni skup "Zaštita zraka'97" Crikvenica, 1997, Priopćenja, str. 297 – 305,
20. Barbalić N., Bandalović M., Jelavić V., Marijan G., Idealised way of establishing an unbiased measuring scale of air quality in relation to the existing practice, 11<sup>th</sup> World Clean Air and Environment Congress, Durban, September 1998, Proceedings: 4C-4,

21. Barbalić N., Varaždinec Z., Teparić Z., Marijan G., Raščlamba sklopa emisijskih normi i graničnih vrijednosti emisija u zrak, *Gospodarstvo i okoliš* 7 (1999), str. 440 – 447,
22. Varaždinec Z., Barbalić N., Teparić Z., Značenje sastavnica emisijskih normi za određivanje i vrednovanje emisijskih uvjeta, *Drugi hrvatski znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka '99"*, Šibenik, 1999, Priopćenja, str. 153 – 162,
23. Barbalić N., Marijan G., Teparić Z., Jamčenje uvjeta postavljenih glede zaštite kakvoće zraka – izlučni uvjet ponuđačima izgradnje TE 2 x 350 MW na ugljen, 3. međunarodno znanstveno-stručno savjetovanje "Dubrovnik '98", Dubrovnik, lipanj 1998, Priopćenja: str. 60 – 66,
24. Barbalić N., Marijan G., Jelavić V., Analiza normi za kakvoću zraka znakovitih onečišćujućih tvari, *Drugi hrvatski znanstveno – stručni skup "Zaštita zraka '99"*, Šibenik, 1999, Priopćenja, str. 141 – 149,
25. Barbalić N., Marijan G., Order of Croatian air quality and flue gas emission standards in the framework of world wide criteria, 12<sup>th</sup> Regional Conference IUAPPA and 4<sup>th</sup> International Conference EIA, Prague, 2000, Ref. C – 03,
26. Barbalić N., Marijan G., A mathematical formalism for interpreting the comparison and recalculation of air quality standards on the basis of lognormality, *Journal of computational and applied mathematics – u postupku dorade*, 2001,
27. Bandalović M., Mjerenja emisije u termoelektranama Hrvatske elektroprivrede, *Stručni skup: Emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora*, Trakošćan, lipanj 1998, pred. 4.,
28. Barbalić N., Marijan G., Razmatranje postupka i procjene veličina koje određuju pouzdanost kontinuiranog mjerenja emisije čestica u zrak, 4. međunarodno znanstveno-stručno savjetovanje "Dubrovnik 2000", Dubrovnik, svibanj 2000., Priopćenja, str. 51 – 56,
29. Barbalić N., Škrinjar K., Mlinar M.: Statističke značajke funkcije imisijskog toka i analiza posljedica njihove diskretizacije s pomoću vremena usrednjavanja, *Drugi hrvatski znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka 99"*, Šibenik, 1999, Priopćenja, str. 305 – 314,
30. Barbalić N., Marijan G., Teparić Z., Stochastic characteristic of immission quantities and consequences of their estimation by discretization of concentration time series functions, 12<sup>th</sup> World Clean Air and Environmental Congress, Seoul, 2001, Ref. F 72b,
31. Barbalić N., Bilić Ž., Marijan G., Analiza definicijskih značajki koje unaprijed ograničavaju pouzdanost kontinuiranog mjerenja emisije čestica u zrak, *Gospodarstvo i okoliš* 9 (2001), str. 52 – 58,
32. Barbalić N., Marijan G., Bilić Ž., Conditions and phenomena which a priori limit the confidence of continuous measurement of particulate emission in the air, 12<sup>th</sup> World Clean Air and Environmental Congress Seoul, 2001, Ref. F 72c,
33. Barbalić N., Škrinjar K.: Analiza greške pri određivanju stupnja odvajanja uređaja za čišćenje fluida, 4. međunarodno znanstveno-stručno savjetovanje "Dubrovnik 2000", Dubrovnik, svibanj 2000., Priopćenja, str. 91 – 97.



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
 Šibenik, 26.-29. rujan 2001.

Jakovljević, Ž.<sup>1</sup>, Stanić, Z.<sup>2</sup>, Surko, D.<sup>3</sup>

## Zaštita zraka kao dio Plana zaštite okoliša termoelektrane Sisak

**Sažetak:** Najveća među domaćim termoelektranama koje kao pogonsko gorivo koriste loživo ulje pripremila je Plan zaštite okoliša. Dokument se smatra temeljem budućeg sustava upravljanja okolišem (EMS – Environmental Management System), a zadaća mu je prepoznati aktualno stanje i planirati buduća djelovanja. Ovaj se članak bavi pitanjima zaštite zraka kao jednom od sastavnica cjelovitog pristupa zaštiti okoliša u okvirima Plana. Analizirano je postojeće stanje na postrojenju te utvrđeni ciljevi i programi djelovanja u svezi s ovim aspektom rada termoelektrane Sisak.

## Air Pollution Prevention as a Part of the Environmental Protection Plan at Sisak Thermal Power Plant

**Summary:** The largest one among Croatian oil-fired thermal power plants has prepared the Environmental Protection Plan. Prospective Environmental Management System (EMS) is to be based on that document, whose tasks were to identify the current status and to outline the plan for future activities. This article deals with air pollution issues being a part of the integral approach taken within The Plan. The present state at the plant was analyzed, while the objectives, targets and programs regarding air pollution prevention were established as well.

### 1. Uvod

Suvremeni pristup pitanjima zaštite okoliša danas podrazumijeva uspostavljanje upravljačkog sustava čijim će se funkcioniranjem i neprekidnim poboljšavanjem ukupno djelovanje poduzeća odvijati na način prihvatljiv za okoliš. Ovaj neodvojivi sastavni dio upravljačke strukture organizira i vodi djelatnosti u zaštiti okoliša. U nas se, u pravilu, naziva "sustavom upravljanja okolišem", prema izvornom engl. "environmental management system" (EMS).

1 Mr. Žarko Jakovljević, dipl.ing., EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša, ZAGREB

2 Mr. Zoran Stanić, dipl.ing., Hrvatska elektroprivreda, Sektor za razvoj, ZAGREB

3 Damir Surko, dipl.ing., Hrvatska elektroprivreda, Direkcija za proizvodnju, Sektor za termoelektrane, Pogon TE Sisak

Model sustava upravljanja okolišem, kakav je definiran normom HRN EN ISO 14001, sadrži pet jasno raspoznavljivih faza: donošenje politike upravljanja okolišem, planiranje, primjenu i rad, provjeru i popravne radnje, te ocjenu koju donosi posloводство. Sustav je dinamičan, pa se nakon uspostave nastavlja razvijati kroz neprekidna poboljšavanja.

Hrvatska elektroprivreda (HEP) prepoznala je važnost sustavnog pristupa u rješavanju problema zaštite okoliša. Dijelom je to posljedica razvoja domaćih propisa, ali također i svjesnosti uprave o značaju pitanja okoliša u poslovnom razvoju tvrtke. Prvi studijski radovi s ovakvim obilježjima nastali su sredinom devedesetih godina, a 1996. je objavljena "Izjava o poslovnoj politici HEP-a u zaštiti okoliša", s deset eksplicitno iskazanih temeljnih odrednica. Aktivnosti su značajno intenzivirane tijekom 2000/2001. Između ostalog, u termoelektrani Sisak (TES) izrađen je Plan zaštite okoliša (Ekenerg, 2000.), kao temeljni dokument budućeg EMS sustava elektrane, čije su zadaće bile identificirati po okoliš značajne aspekte rada termoelektrane, definirati ciljeve u odnosu postrojenja spram okoliša, te osmisliti programe aktivnosti na ostvarenju ciljeva. U svjetlu prethodnog spomenutog ISO 14001 modela sustava, Plan seže do (uključivo) faze planiranja, dakle obuhvatio je aktivnosti koje prethode samoj implementaciji i operativnoj uspostavi sustava.

U ovom se radu naglašavaju pitanja zaštite zraka kao jedna od sastavnica cjelovitog pristupa zaštiti okoliša iz okvira Plana. Prikazano je aktualno stanje postrojenja, u vrijeme izrade Plana i u vrijeme pripreme ovog rada, a k tome i utvrđeni ciljevi i programi, te razina njihove realizacije.

## 2. Osnovno o termoelektrani Sisak

Termoelektrana je smještena u južnoj industrijskoj zoni Siska, na desnoj obali Save. Prostor elektrane ograničen je sa zapadne i s južne strane industrijskom zonom INA Rafinerije Sisak, a s istočne strane rijekom Savom.

Proizvodnja električne energije na lokaciji započela je 1970. godine, puštanjem u pogon prvog bloka termoelektrane - klasičnog parnog kondenzacijskog ciklusa snage 210 MW. Drugi blok, konceptijski jednak i jednake snage, u pogonu je od 1976. Kao gorivo koriste se teško ulje i prirodni plin. Danas su aktualna razmišljanja o trećoj jedinici kao plinsko-parnom (kombi) bloku, snage oko 380 MW, s prirodnim plinom kao gorivom.

Teško ulje dobavlja se cjevovodom, izravno iz susjedne rafinerije, ili željezničkim cisternama (u iznimnim okolnostima). Prirodni plin se dovodi iz magistralnog plinovoda INA Naftaplina.

Oba bloka sisačke termoelektrane imaju po dva parna kotla, te po jednu kondenzacijsku parnu turbinu i električni generator. Kotlovi prvog bloka lože se teškim uljem ili prirodnim plinom, a kotlovi drugog bloka uljem, plinom, kombinirano s oba goriva, ili naftom (u nuždi). Dimni plinovi nastali izgaranjem u kotlovima ispuštaju se bez prethodnog pročišćavanja kroz 140 i 200 m visoke dimnjake.

## 3. Ispuštanje onečišćujućih tvari u zrak

Od početka devedesetih godina Hrvatska elektroprivreda priprema *izvješća o emisiji onečišćujućih tvari* (na godišnjoj razini) iz vlastitih termoelektrana. Prva izvješća bavila su se emisijom "klasičnih" onečišćujućih tvari – sumporovog oksida ( $\text{SO}_2$ ), dušikovih oksida ( $\text{NO}_x$ ) i čestica, a potom je opseg postupno proširen na ugljikove okside ( $\text{CO}_2$  i  $\text{CO}$ ), te najznačajnije teške metale (kadmij, olovo, živu i nikal).

Tablicom 1. prikazana je *godišnja emisija* onečišćujućih tvari u zrak iz termoelektrane Sisak u razdoblju 1990-1999, kao i *udjel TES* u ukupnoj emisiji HEP-ovih termoelektrana. Uočljive su više vrijednosti u 1998. i 1999. dijelom zbog povećanog angažmana proizvodnih jedinica TES u elektroenergetskom sustavu, ali i zbog niže kvalitete tekućeg goriva (visok sadržaj sumpora i nečistoća).

Tablica 1: Emisija iz TES i udjel u ukupnoj emisiji TE HEP-a u razdoblju 1990-1999.

| Onečišćujuća tvar | Emisija iz TES, t/god* |          | Udjel TES u emisiji TE HEP, % |          |
|-------------------|------------------------|----------|-------------------------------|----------|
|                   | 1990-97.               | 1998-99. | 1990-97.                      | 1998-99. |
| $\text{SO}_2$     | 3000 – 10000           | ~ 12000  | 13 – 17                       | ~ 26     |
| $\text{NO}_x$     | 1800 – 2500            | ~ 3300   | 22 – 40                       | ~ 30     |
| Čestice           | 200 – 800              | ~ 1000   | 20 – 40                       | ~ 36     |
| $\text{CO}_2$     | 700 – 1300             | ~ 1300   | 28 – 39                       | ~ 32     |

\* $\text{CO}_2$ : 1000 t/god

Pri tome je u razdoblju 1993-1998. *udjel termoelektrane HEP-a* u ukupnoj emisiji Hrvatske iznosio 30 – 53 % za  $\text{SO}_2$  (s maksimumom u 1998.), 8 – 15 % za  $\text{NO}_x$  i 13 – 21 % za  $\text{CO}_2$  (maksimum u 1992. za oba plina).

Slijedom Uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, koncem 1998. i početkom 1999. provedena su tzv. *prva mjerenja emisije* iz TES. Mjerenja su obavljena na svakom od četiri kotla uz izgaranje ulja, te na dva kotla bloka 1 uz izgaranje plina. Važno je uočiti da su tijekom provedbe prvih mjerenja emisije, uz loženje uljem, zabilježene vrijednosti veće od budućih graničnih vrijednosti emisije (također propisanih spomenutom uredbom) za  $\text{SO}_2$  i čestice, na svim kotlovskim jedinicama. Mjerenja provedena tijekom loženja plinom bila su usmjerena na emisiju dušikovih oksida, a izmjerene vrijednosti također su bile veće od budućih graničnih vrijednosti emisije (GVE). *Nove GVE* stupaju na snagu 1. srpnja 2002. ( $\text{SO}_2$ , ulje) odnosno 1. srpnja 2004. ( $\text{NO}_x$ , čestice, oba goriva). Iz analize radnog vremena kotlovskih postrojenja u prethodnom razdoblju, te projekcije za predstojeće razdoblje od 1. srpnja 2004. do isteka planiranog životnog vijeka postrojenja, zaključeno je da sva ložišta u TES očekuje primjena strožih GVE nakon 1. srpnja 2004.

*Međunarodne obveze* smanjenja emisije preuzete na državnoj razini ne unose dodatne obveze za postojeća ložišta TES. Spomenuta domaća uredba praktički je "ugradila" ove zahtjeve u nove GVE za "klasične" onečišćujuće tvari, a za ograničenje emisije stakleničkih plinova još nije stupio na snagu međunarodni protokol, pa nema niti provedbenih mjera.

Uredba o GVE propisuje i *praćenje emisije* onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora. Za velike uređaje za loženje posebno su propisane tvari čiju je emisiju potrebno pratiti kontinuiranim mjerenjem, uz zahtjev da mjerenja započnu najkasnije 1. veljače 2000. U vrijeme izrade Plana zaštite okoliša TES u tijeku su bile aktivnosti na izradi projekta i nabavci opreme.

#### 4. Opći i pojedinačni ciljevi i programi u zaštiti zraka

U tablici 2. prikazani su opći i pojedinačni ciljevi u zaštiti zraka te programi/mjere za njihovo ostvarenje, kako su definirani u Planu zaštite okoliša TE Sisak. Termini *opći cilj*, *pojedinačni cilj* i *program* uvedeni su u Plan zaštite okoliša prema normi HRN EN ISO 14001 te slijede smisao definicija iskazanih u normi u onoj mjeri u kojoj je to moguće na planskoj razini razrade, prije samog uspostavljanja sustava upravljanja okolišem.

Očito je da je postavljanje ciljeva u svezi s ugradnjom sustava trajnog nadzora emisije, popraćenih vrlo konkretnim provedbenim mjerama, izravno motivirano zahtjevima važećih propisa. Ovo je, međutim, potrebno tumačiti i kao izravnu implementaciju jedne od temeljnih odrednica iskazanih u Izjavi o poslovnoj politici HEP-a u zaštiti okoliša, koja najavljuje da će se “ugrađivati i održavati na svakoj lokaciji gdje se nalaze HEP-ovi objekti trajne sustave redovnog nadzora zaštite okoliša”.

Slično prethodnom, ciljevi smanjenja emisije onečišćujućih tvari također su, dijelom, posljedica reakcije na predstojeća pooštrena ograničenja ispuštanja u zrak, ali proizlaze i iz odrednice o smanjivanju emisija u zrak, vode i tlo, prema poslovnoj politici HEP-a u zaštiti okoliša.

Opredijeljenost za pomaganje razvoja područne mreže za praćenje kakvoće zraka ponovno izravno proizlazi iz poslovne politike HEP-a u zaštiti okoliša. Od važnosti je već danas, ali i posebno u slučaju proširenja proizvodnih kapaciteta na postojećoj lokaciji. Tada se može očekivati intenziviranje mjeriteljske aktivnosti radi utvrđivanja “nultog stanja” onečišćenja zraka i uočavanja eventualnih neposrednih utjecaja novog postrojenja. Slijedom Zakona o zaštiti zraka, ciljane mjerenja u okolici izvora onečišćenja postaju dodatnim dijelom programa mjerenja područne mreže.

Kao dio neposredno nadređene poslovne jedinice te, konačno, cjelovitog sustava Hrvatske elektroprivrede, sama termoelektrana nema autonomnost koja bi joj omogućavala samostalnu provedbu zacrtanih programa i ostvarenje ciljeva. Očita je potreba za organizacijskom, financijskom i svakom drugom potporom rukovodno i funkcionalno nadležnih struktura HEP-a. U tom se kontekstu ovdje spominje i reorganiziranje poslova zaštite okoliša u HEP-u kao jedan od važnih ciljeva, kojeg se ne može izravno prepoznati po učincima u okolišu, ali koji zasigurno postaje preduvjet i sredstvo za ostvarivanje drugih ciljeva iskazanih po pojedinim sastavnicama okoliša ili poslovne djelatnosti.

Tablica 2: Ciljevi i programi zaštite zraka prema Planu zaštite okoliša termoelektrane Sisak

| Opći ciljevi                                                                   | Pojedinačni ciljevi                                                                                                                                                                                                                  | Programi / mjere                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ugraditi i održavati sustav trajnog nadzora emisije onečišćujućih tvari u zrak | Instalirati i staviti u funkciju mjerni sustav za kontinuirano praćenje emisije                                                                                                                                                      | Dovršiti i revidirati projekt ugradnje sustava<br>Pribaviti mjernu i prateću opremu prema projektnoj dokumentaciji<br>Ugraditi i ispitati mjernu opremu<br>Međusobno povezati u cjeloviti funkcionalni sustav mjerne i druge komponente<br>Osposobiti osoblje termoelektrane za korištenje sustava i osnovno održavanje                                           |
|                                                                                | Uspostaviti sustav prihvata i obrade mjernih podataka koji će osigurati izravnu usporedivost mjernih rezultata sa zahtjevima iz domaćih propisa                                                                                      | Izraditi novi ili doraditi isporučenu programsku podršku (softver) za prikupljanje, obradu i prikaz mjernih podataka<br>Ugovoriti s ovlaštenim institucijama:<br>- periodičku provjeru ispravnosti mjernog sustava i umjeravanje mjernih uređaja<br>- održavanje i servisiranje mjerne i prateće opreme<br>- održavanje i nadogradnju softvera za obradu podataka |
|                                                                                | Organizirati održavanje ukupnog sustava i umjeravanje mjernih instrumenata kroz predstojeće razdoblje uporabe sustava                                                                                                                | Koristiti niskosumporno loživo ulje (S manje od 1 %)                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                                                                                | Smanjiti do 1.7.2002. koncentraciju SO <sub>2</sub> u dimnim plinovima kod izgaranja ulja na razinu nižu od granične vrijednosti koja će se primjenjivati od tog datuma                                                              | Koristiti niskosumporno loživo ulje (S manje od 1 %)                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Smanjiti emisiju onečišćujućih tvari u zrak                                    | Smanjiti do 1.7.2002. koncentraciju čestica u dimnim plinovima kod izgaranja ulja na razinu nižu od današnje granične vrijednosti, a potom do 1.7.2004. na razinu nižu od granične vrijednosti koja će se primjenjivati od 1.7.2004. | Provesti dodatne analize/studije kao podlogu za odluku o uvođenju dodatnih mjera za smanjenje emisije<br>(Po potrebi, primijeniti dodatne mjere)                                                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                | Smanjiti do 1.7.2004. koncentraciju NO <sub>x</sub> u dimnim plinovima kod izgaranja plina na razinu nižu od granične vrijednosti koja će se primjenjivati od tog datuma                                                             | Provesti dodatne analize/studije kao podlogu za odluku o uvođenju dodatnih mjera za smanjenje emisije<br>(Po potrebi, primijeniti dodatne mjere)                                                                                                                                                                                                                  |
| Pomagati razvoj područne mreže za praćenje kakvoće zraka                       |                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |

## 5. Aktualno stanje

U trenutku nastanka ovog rada, približno šest mjeseci nakon dovršetka Plana zaštite okoliša, uvidom u aktualno stanje pogona TES u svezi s ciljevima i programima zaštite zraka, može se konstatirati:

- Na oba bloka ugrađeni su mjerni sustavi za kontinuirano praćenje emisije. Sustavi se dovode u funkciju umjeravanjem, koje se provodi u skladu s uvjetima angažiranja postrojenja u elektroenergetskom sustavu.
- Osoblje TES osposobljava se za korištenje i tekuće održavanje mjernih sustava. Predviđeno je da se veće održavanje povjeri isporučitelju opreme.
- Kao potpora mjernom sustavu predviđena je modificirana tipska programska podrška (softver), prilagođena domaćim propisima.
- Započelo se s projektom osuvremenjivanja sustava plamenika.

## 6. Zaključak

Pozitivan odnos pojedinog poduzeća prema okolišu od posebnog je značaja za postizanje visoke uspješnosti, povećanje tržišne vrijednosti i ostvarenje povoljnije slike u javnosti. Hrvatska elektroprivreda odabrala je sustavan pristup i odlučila izraditi Plan zaštite okoliša kao polazni dokument budućeg sustava upravljanja okolišem (EMS) u termoelektrani Sisak.

Kroz izradu Plana identificirani su po okoliš značajni aspekti rada elektrane, te utvrđeni ciljevi i programi/mjere za realizaciju ciljeva. Značajka dokumenta je cjelovitost pristupa, po sastavnicama okoliša ili osnovnim poslovnim djelatnostima.

U ovom je radu posebno istaknuta problematika zaštite zraka, kao slikovita ilustracija razine razrade, specifičnosti pristupa i prisutnosti stanovitih ograničenja.

Ciljevi i programi zaštite zraka prepoznaju se, dijelom, kao reakcija na zahtjeve propisa, ali također i kao pokušaj racionalnog korištenja prirodnih resursa i tehnološke opreme, te ostvarenja želje za uspostavljanjem kvalitetnijeg odnosa s lokalnom zajednicom i poboljšanjem slike o poduzeću u javnosti.

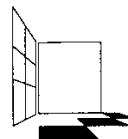
U razdoblju od izrade Plana na ovamo pristupilo se realizaciji pojedinih programa, pa je i na taj način iskazana spremnost da se s problemima uhvati u koštac i preuzme inicijativa. Rukovodno i funkcionalno nadređene organizacijske cjeline sustava elektroprivrede pružit će elektrani potrebnu potporu u provedbi programa i ostvarenju ciljeva.

### Literatura:

- (1) Plan zaštite okoliša termoelektrane Sisak, Ekonerg, 2000.
- (2) EMS – Sustav upravljanja okolišem u Hrvatskoj elektroprivredi (Iskustva drugih i moguće koristi za Hrvatsku elektroprivredu), Ekonerg, 2000.
- (3) Godišnja izvješća o emisiji štetnih tvari u atmosferu iz termoelektrana HEP-a,

Ekonerg, 1993 – 1999.

- (4) Izvješće o mjerenju emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora u TE Sisak, Ekonerg, 1998. i 1999.
- (5) Hrvatska norma HRN EN ISO 14001, Sustavi upravljanja okolišem – Specifikacija s uputama za uporabu (ISO 14001:1996; EN ISO 14001:1996), Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo, 1998.
- (6) Osnovne studijske podloge za izradu plana zaštite okoliša Hrvatske elektroprivrede, Ekonerg/APO/Enconet, 1996.



Ferenčić, M.<sup>1</sup>, Vadunec, J.<sup>1</sup>, Vadić, V.<sup>2</sup>

## Monitoring stanja okoliša CPS Molve

**Sažetak:** Prirodni plin iz ležišta "duboke Podravine" pored ugljikovodika u svom sastavu sadrži i niz štetnih primjesa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , RSH, Hg, slojna voda) koje je radi zadovoljenja kvalitete izlaznog proizvoda i sigurnosti rada samih procesnih postrojenja, potrebno izdvojiti i na kraju zbrinuti bez štetnog utjecaja na okoliš. Iz tog razloga, na području između Virja i Molvi izgrađena su energetska postrojenja (CPS Molve I/II/III) koja danas Hrvatskoj osiguravaju gotovo 1/3 ukupno proizvedene primarne energije.

INA Naftaplin je usporedo s početkom eksploatacije prirodnog plina na ovim prostorima (1981.) započeo sa mjerenjem nultog stanja okoline CPS Molve s ciljem otkrivanja mogućeg onečišćenja okoliša radom procesnih postrojenja. Mjerenja se provode sve do danas, a u suradnji sa raznim znanstvenim ustanovama i institutima.

Na osnovi rezultata dugogodišnjih mjerenja stanja okoliša, može se zaključiti, da proizvodnja prirodnog plina na CPS Molve nema bitnog utjecaja na kakvoću zraka i na širi eko sustav. I nadalje se ulažu napor da emisija štetnih primjesa bude svedena na minimum, a napose kroz realizaciju novih eko projekata.

## Monitoring of Environment Condition at Gas Treatment Plant (GTP) Molve

**Summary:** Natural gas recovered from Deep Podravina reservoir is containing besides hydrocarbons also a series of harmful components ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , RSH, Hg, formation water) that have to be removed and eventually stored in an environmentally correct manner in order to comply with specified product quality parameters and to insure safe process plant's operation. Three gas treatment plants (GTP Molve I, II & III) have therefore been erected in the area between Virje and Molve, and today they account for 1/3 of total primary power produced in Croatia.

Simultaneously with the early stage of natural gas production in this region (1981) INA-Naftaplin started to measure the zero condition of GTP Molve surroundings with a purpose to detect possible pollution in this area caused by process plant's operation. This measuring practice is still maintained and involves different scientific institutions and authorities.

1 Mladen Ferenčić, Josip Vadunec, INA Industrija nafte d.d., Istraživanje i proizvodnja nafte i plina, Sektor proizvodnje nafte i plina, Okrug PODRAVINA, ĐURĐEVAC

2 Vladimira Vadić, IMI – Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, ZAGREB

*Based on result of long term environment condition measurement a conclusion may be drawn that natural gas production at GTP Molve does not essentially influence the air quality nor the eco-system in the larger sense. Substantial efforts are still invested to keep the emission of harmful components at a minimum level and realization of the new ecological projects is an essential part of this task.*

## UVOD

Tehnološki razvikanje uvjetovan je velikim zahvatima u okolišu koji obično rezultiraju narušavanjem sklada prirodnih zakona. Da nije to uvijek tako, dokazuju i 20 godišnji rad procesnih postrojenja za obradu prirodnog plina na Molve. Otkrićem prirodnog plina u ležištima "duboke Podravine" (polja Molve 1974., Kalinovac 1978., Stari Gradac 1979. i Gola duboka 1988.), nužne su bile velike i rizične aktivnosti (istraživanje, pridobivanje, transport, obrada plina) u okolišu. Primjenom najsuvremenijih tehnologija, materijala i poštujući stroge ekološke zahtjeve, ovi rizici su smanjeni na minimum.

Plin se iz 34 proizvodne bušotine, preko 6 plinskih stanica sabirno-transportnim sustavom doprema na obradu na CPS (centralna plinska stanica) Molve I/II/III. CPS Molve I puštena je u rad 1980. godine ulaznog kapaciteta  $1 \times 10^6$  m<sup>3</sup>/dan sirovog plina, CPS Molve II 1984.,  $3 \times 10^6$  m<sup>3</sup>/dan i 1992. u rad je pušteno postrojenje CPS Molve III kapaciteta  $5 \times 10^6$  m<sup>3</sup>/dan. Tehnološki proces obrade obuhvaća: separaciju ulaznog plina, uklanjanje Hg, izdvajanje CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, dehidraciju plina, ekstrakciju C<sub>2</sub>+ komponente te oksidaciju H<sub>2</sub>S u elementarni sumpor. Svakako da su ključni elementi u zaštiti zraka adsorberi žive i Lo-Cat postrojenje izgrađeni isključivo u svrhu zaštite čovjekova okoliša. U Lo-Cat postrojenju vrši se odsumporavanje ispušnog plina, na taj način da iz otpadne struje CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S izdvaja H<sub>2</sub>S koji se pretvara u elementarni sumpor. Odsumporeni CO<sub>2</sub> se ispušta u zrak, nakon što je iz njega izdvojen H<sub>2</sub>S.

Tablica 1: Sastav ležišnog fluida iz polja Duboke Podravine

| SASTAV FLUIDA            |             |           |              |             |
|--------------------------|-------------|-----------|--------------|-------------|
| POLJE                    | Molve       | Kalinovac | Stari Gradac | Gola duboka |
| ugljkovodici, vol. %     | 74,60       | 86,45     | 90,00        | 43,89       |
| dušik, vol. %            | 1,64        | 1,37      | 0,94         | 2,38        |
| ugljični dioksid, vol. % | 23,75       | 12,17     | 9,02         | 53,64       |
| sumporovodik, ppm        | 80          | 100       | 400          | 900         |
| živa, µg/m <sup>3</sup>  | 1000 – 1500 |           |              |             |

## PRAĆENJE STANJA OKOLIŠA

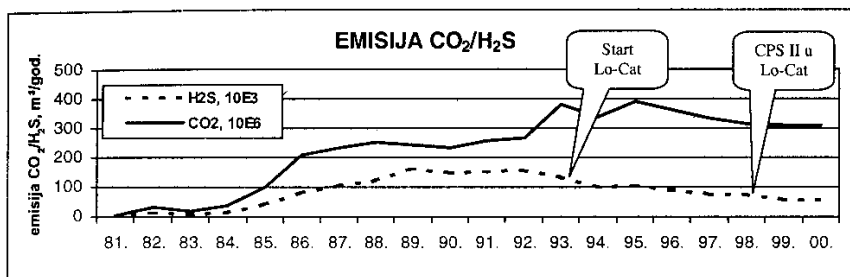
INA Naftaplin je usporedo s početkom eksploatacije prirodnog plina na ovim prostorima (1981.) započeo sa mjerenjem nultog stanja te praćenjem stanja okoliša CPS Molve sve do danas, a sve s ciljem otkrivanja mogućeg onečišćenja okoliša radom procesnih postrojenja.

- 28.2.1981. nakon 16 sati rada postrojenja CPS I i promjene boje Benfield otopine naknadnim mjerenjima ustanovljeno je da prirodni plin osim CO<sub>2</sub> sadrži i oko 60 ppm H<sub>2</sub>S.
- Mjerenje nultog stanja okoline CPS Molve – IMI Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Hidrometeorološki zavod.
- 1983. otkrivena je živa u prirodnom plinu.
- Mjerenje sadržaja H<sub>2</sub>S u radnoj okolini kontinuiranim praćenjem putem senzora postavljenih u krugu procesnih postrojenja CPS I i II.
- Mjerenja sadržaja H<sub>2</sub>S u životnoj sredini obavljana su do 1987. na mjernim stanicama u krugu bušotina Mol-9, 10, 11, 12 te na CPS Molve. Podaci dobiveni mjerenjima nisu pokazivali da bi 24-satni uzorci prekoračivali dopuštenu granicu – IMI.
- 1987. i 1988. godine mjerenja se obavljaju u naseljima Molve, Virje i Novigrad Podravski, dobiveni rezultati bili su daleko ispod dopuštenih granica – IMI.
- 1989. godine u fazi realizacije Projekta PODRAVINA, izrađena je i prihvaćena Studija utjecaja na okolinu – INA Projekt.
- 1990/91., 1995/96. i 1999/2000. prema unaprijed utvrđenom programu provedena su sveobuhvatna istraživanja onečišćenja zraka, vode, tla (kemijske značajke i kemijska onečišćenja, promjena vrste i sadržaja pedomikroflora, fauna tla), vegetacije koja se koristi za krmu i šumske vegetacije, dakle svih dijelova okoliša i biosfere. 2000. godine prvi puta ispitivana je živa u urinu radnika CPS Molve te stanovnika sela Molve i Kalnik. Sva ova istraživanja provedena su pod vodstvom IMI-a, a u suradnji sa eminentnim znanstvenostručnim ustanovama (veterinarski, šumarski, agronomski, šumarski fakultet, Državni hidrometeorološki zavod, Zavod za javno zdravstvo kopriivničko-križevačke županije itd.).
- 1999/2000. – Biomonitoring – praćenje eventualnih onečišćenja u zraku pomoću lišajeva.

Shodno rezultatima javne rasprave (travanj, 2001.) monitoring okoliša CPS Molve provodit će se i nadalje, a u koordinaciji Zavoda za javno zdravstvo kopriivničko-križevačke županije.

## EMISIJA

Otkrivanjem novih i daljnjom razradom ležišta, povećavala se proizvodnja prirodnog plina, a time i emisija CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Puštanjem u rad Lo-Cat postrojenja (1993.) emisija H<sub>2</sub>S smanjena je na minimum. Puštanjem u rad polja Gola duboka 2000. godine, koncentracija H<sub>2</sub>S u ulazu u Lo-Cat postrojenje popela se do 950 ppm što je skoro dvostruko od projektirane, to je za posljedicu imalo povećanje koncentracije H<sub>2</sub>S na ispuštima i do 250 ppm. Iz tog razloga prišlo se iznalaženju novih tehnoloških rješenja s ciljem smanjenja emisije H<sub>2</sub>S i realizaciji tzv. EKO projekata.

Ilustracija 1: Godišnja emisija CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S na CPS Molve

## IMISIJA

Kvaliteta zraka u životnom prostoru regulirana je Zakonom o zaštiti zraka (NN 48/95.) i Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96.).

### Sumporovodik - H<sub>2</sub>S

|           | H <sub>2</sub> S, µg/m <sup>3</sup> |       |          |       |
|-----------|-------------------------------------|-------|----------|-------|
|           | 1990/91.                            | 1994. | 1995/96. | 2000. |
| Mol-9     | 1,4                                 | 0,8   | 0,42     | 0,42  |
| Mol-10    | 1,5                                 | 0,5   | 0,38     | 0,46  |
| Mol-11    | 1,3                                 | 0,8   | 0,54     | 0,60  |
| Mol-12    | 1,2                                 | 0,4   | 0,27     | 0,97  |
| Mol-14    | -                                   | -     | 0,30     | -     |
| CPS Molve | 1,6                                 | 0,7   | 0,56     | -     |

Tablica 2: Rezultati srednjih godišnjih koncentracija H<sub>2</sub>S na mjernim bušotinama

### Merkaptani - RSH

|           | RSH, µg/m <sup>3</sup> |       |          |       |
|-----------|------------------------|-------|----------|-------|
|           | 1990/91.               | 1994. | 1995/96. | 2000. |
| Mol-9     | 2,4                    | 0,5   | 2,20     | 16,39 |
| Mol-10    | 3,9                    | 0,6   | 2,15     | 25,01 |
| Mol-11    | 3,3                    | 1,3   | 5,41     | 20,43 |
| Mol-12    | 3,1                    | 0,6   | 2,80     | 7,25  |
| Mol-14    | -                      | -     | 3,69     | -     |
| CPS Molve | 1,8                    | 0,6   | 0,77     | -     |

Tablica 3: Rezultati srednjih godišnjih koncentracija RSH na mjernim bušotinama

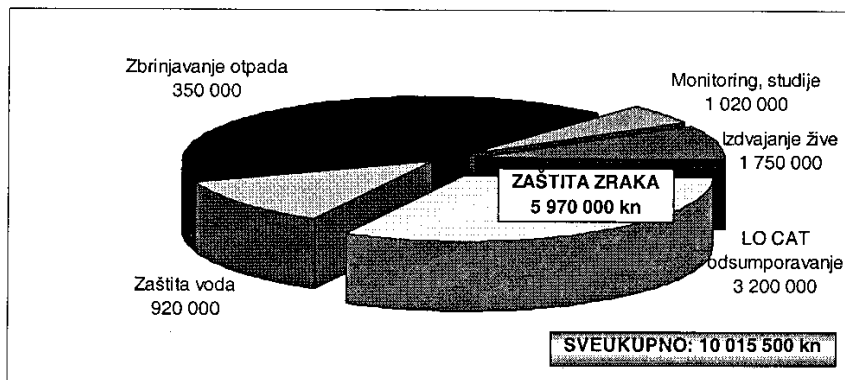
## Živa - Hg

|           | Hg, µg/m <sup>3</sup> |       |          |       |            |
|-----------|-----------------------|-------|----------|-------|------------|
|           | 1990/91.              | 1994. | 1995/96. | 1997. | 1999/2000. |
| Mol-9     | 25,38                 | 0,4   | 3,28     | 0,011 | 0,009      |
| Mol-10    | 19,05                 | 5,2   | 2,46     | 0,009 | 0,003      |
| Mol-11    | 28,11                 | 0,9   | 1,99     | 0,000 | 0,004      |
| Mol-12    | 22,87                 | 0,7   | 2,80     | 0,028 | 0,003      |
| Mol-14    | -                     | -     | 3,73     | 0,013 | -          |
| CPS Molve | -                     | 1,0   | 3,73     | 0,020 | -          |

Tablica 4: Rezultati srednjih godišnjih koncentracija žive na mjernim bušotinama

U više navrata mjerena je koncentracija glavnih polutanata (H<sub>2</sub>S, RSH, Hg) u zraku na mjernim stanicama koje se nalaze u krugu bušotina Mol-9, 10, 11, 12, 14 i CPS Molve. Rezultati mjerenja su dati u slijedećim tablicama.

## TROŠKOVI ZAŠTITE OKOLIŠA



Slika 2: Troškovi zaštite okoliša na Pogonu Molve 2000. godine

Valja napomenuti da su još kod projektiranja i izgradnje uložena znatna financijska sredstva u pojedine objekte koji imaju ključnu ulogu u zaštiti okoliša (LO-CAT postrojenje, adsorberi žive, sustav za obradu otpadnih voda), a i današnje održavanje ovih objekata predstavlja značajan trošak. Struktura financijskih sredstava uložених u zaštitu okoliša dana je na slici br.2.

## NOVI EKO PROJEKTI

Vođeni načelima brižnog gospodarenja resursima bez utjecaja na okoliš, te prateći

nova tehnološka dostignuća, na Pogonu Molve započeto je s realizacijom triju tzv. EKO PROJEKATA:

1. Smanjenje emisije  $H_2S$ /RSH
2. Izgradnja postrojenja za sušenje sumpornog mulja
3. Izgradnja građevine za prihvati i obradu tekućeg i krutog tehnološkog otpada iz proizvodnje nafte i plina

Prva dva projekta ušla su u program financiranja Europske banke za obnovu i razvoj (EBRD).

Smanjenje emisije  $H_2S$ /RSH isključivo je projekt zaštite zraka i zadovoljenja zahtjeva iz Uredbe o GVE.

### Smanjenje emisije $H_2S$ /RSH

Godine 1997. stupila je na snagu Uredba o graničnoj vrijednosti emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (N.N. 140/97) kojom je znatno postrožena GVE za  $H_2S$  i iznosi  $5 \text{ mg/m}^3$  (3,5 ppm). Rezultati mjerenja emisije  $H_2S$  ukazuju na višestruko prekoračenje GVE odnosno  $Q_e/Q_g = 72$ , stoga proizlazi obveza kontinuiranog mjerenja emisije  $H_2S$ . Odredbe ove Uredbe početi će se primjenjivati od 1. srpnja 2004., a do tada valja iznaći rješenje za višestruko smanjenje emisije  $H_2S$ , dakle ispod GVE.

U razmatranju su tri različita tehnološka rješenja smanjenja emisije  $H_2S$ :

1. katalitičko sagorijevanje – sagorijevanje pomoću katalizatora na  $240^\circ\text{C}$ 
  - prednosti: rješavanje emisije  $H_2S$  ispod 3,5 ppm
  - nedostaci: velika emisija  $SO_2/SO_3$ , veliki operativni troškovi, potrebna rekonstrukcija LO-CAT, problem zbrinjavanja katalizatora kao opasnog otpada
2. termičko spaljivanje – spaljivanje  $H_2S$  na  $800^\circ\text{C}$ 
  - prednosti: rješavanje emisije  $H_2S$  ispod 3,5 ppm
  - nedostaci: velika emisija  $SO_2/SO_3$ , ostaju operativni troškovi LO-CAT, potrebna rekonstrukcija LO-CAT
3. Thiopaq – konverzija  $H_2S$  u elementarni sumpor pomoću bakterija
  - prednosti: nema emisije  $SO_2/SO_3$ , manja rekonstrukcija LO-CAT, mali investicijski i operativni troškovi, nepotrebno čišćenje LO-CAT apsorbera
  - nedostaci: nema garancije za emisiju  $H_2S$  ispod 10 ppm

Pri odabiru pojedinog tehnološkog rješenja sigurno valja u obzir uzeti i niz drugih čimbenika.

### ZAKLJUČAK

Energetski resursi predstavljaju okosnicu razvoja svake zemlje. Da bi te resurse preveli u povoljne oblike korištenja, valja iznaći takova rješenja koja će za

posljedicu imati što manja zagađenja okoliša. Više takovih tehnoloških rješenja primjenjeno je i na procesnim postrojenjima za obradu prirodnog plina INA Naftaplina na pogonu Molve. Još pri projektiranju ovih objekata vodila se briga o što manjem zahvaćanju u prostor i zaštiti okoliša. Cijeli sustav obrade prirodnog plina na pogonu Molve koncipiran je tako da izdvojeni nusprodukti (štetne primjese) budu zbrinuti na takav način da nema nikakvih posljedica na okoliš. 20 godišnja eksploatacija ugljikovodika te usporedni monitoring okoliša ukazuju na slijedeće:

1. Rezultati praćenja sadržaja kemijskih onečišćenja ( $CO_2$ ,  $H_2S$ , R-SH) u zraku, vodi, tlu, livadskoj i šumskoj vegetaciji, divljači, na području plinskog polja Molve ne pokazuju nikakovo povećanje sadržaja onečišćenja u zraku, vodi, tlu i šumskim ekosustavima.
2. Rezultati istraživanja pokazuju da radioaktivna kontaminacija okoliša na plinskom polju Molve nije povećana radom plinskih bušotina.
3. Nalazi žive u urinu ispitanika daleko su ispod koncentracija danih u preporuci Svjetske zdravstvene organizacije.
4. Utvrđene koncentracije žive utvrđene u uzorcima divljih i domaćih životinja na području CPS Molve i sela Molve relativno su niske i u korelaciji su s rezultatima dobivenim prilikom sličnih istraživanja nekontaminiranih područja.

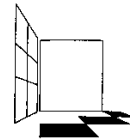
Podravina je isključivo poljoprivredni kraj sa značajnom biljnom i stočnom proizvodnjom, sa bogatom i raznolikom florom i faunom, pa je očuvanje ekosustava od primarnog značaja. Na osnovu tih činjenica, pučanstvo ovog dijela Podravine s pravom vidi izgled za bolju sutrašnjicu svog cjelokupnog, ekološki i gospodarski održivog razvitka.

Sukladno novim stremljenjima ka čistoj proizvodnji energije i gospodarenju resursima u skladu sa zahtjevima sustava upravljanja zaštitom okoliša, ISO 14000, ostvarenje predviđenih zahvata na postrojenju CPS Molve III, novi EKO projekti svakako bi pridonijeli ostvarenju načela gospodarski i ekološki održivog razvoja.

### LITERATURA:

1. Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada: Sumarno izvješće o utvrđivanju postojećeg stanja ekosistema na lokalitetu plinskog polja Molve, Zagreb, 1991.
2. Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada: Analiza kemijskih onečišćenja u zraku na lokalitetu Molve za 1994., Zagreb, 1995.
3. Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada: Stanje ekosustava plinskog polja Molve 1995/96. i usporedba sa stanjem 1990/91. godine, Zagreb, 1998.
4. Monitoring okoliša CPS Molve 1999.-2000. – sumarno izvješće, Đurđevac, 2000.
5. M. Ferenčić, L. Jaković, I. Mađer, J. Vadunec: Proizvodnja plina na Pogonu Molve – 20 godina brige za okoliš, Zagreb, EGE, 5/2000.
6. J. Vadunec, T. Juranić, M. Ferenčić: Iskustva o radu LO-CAT postrojenja CPS Molve – stalna briga o zaštiti okoliša, Zagreb, EGE, 4/97.
7. Tehnička dokumentacija INA Naftaplina

*Emisije*



Stanić, Z.<sup>1</sup>, Glamuzina, H.<sup>1</sup>

### **Provedba projekata energetske učinkovitosti Hrvatske elektroprivrede i mogući utjecaji na smanjenje emisija u zrak**

**Sažetak:** U skladu sa svjetskim i europskim trendovima u energetici i zaštiti okoliša, te odredbama Poslovne politike zaštite okoliša, u Hrvatskoj elektroprivredi (HEP) pokrenut je program unaprijeđenja energetske učinkovitosti na strani potrošača, te priprema za osnivanje poduzeća za provedbu projekata energetske učinkovitosti (HEP ESCO, Energy Service Company) u vlasništvu HEP-a. U sklopu pripreme za osnivanje HEP ESCO poduzeća, koje će razvijati i financirati projekte energetske učinkovitosti, identificiran je niz potencijalnih, komercijalno održivih projekata, koji bi pored ušteda na energiji doprinjeli i smanjenju emisija onečišćujućih tvari u okoliš. Kako je provedba mjera za unaprijeđenje energetske učinkovitosti prepoznata kao jedna od aktivnosti za smanjenje emisije stakleničkih i drugih štetnih plinova, od strane vodećih europskih i svjetskih elektroprivreda, pa tako i HEP-a, u referatu je dan pregled mogućeg utjecaja do sada identificiranih projekata energetske učinkovitosti u HEP-u, na smanjenje emisije onečišćujućih tvari u okoliš.

### **Energy Efficiency Projects in Croatian Electricity Company and Their Impact on Emission Reduction**

**Summary:** In coordinance with its Environmental Policy Statement and along with World and European power sector tendencies in environmental protection, the Croatian Electricity Company (HEP) has launched an Energy efficiency programme on demand side and preparation activities to establish company which will give energy saving services (HEP ESCO, Energy Service Company) owned by HEP. Within the scope of HEP ESCO company establishment preparation activities, several economically sustainable projects were identified. Apart from energy savings, those projects will contribute to power sector pollution reduction. As energy efficiency measures are identified by leading electric power companies, and therefore by HEP, as one of measures for reduction of greenhouse and other pollutant gasses emission, this paper presents an analysis of emission and energy savings potential that may be achieved through identified energy efficiency projects.

---

<sup>1</sup> Zoran Stanić, Hrvoje Glamuzina, Hrvatska elektroprivreda d.d., Sektor za razvoj, ZAGREB

## 1. UVOD

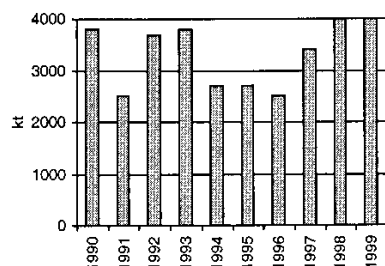
Obveza moderne elektroprivredne kompanije je podržavanje i provođenje projekata smanjenja onečišćenja okoliša. Hrvatska elektroprivreda (HEP) uz pomoć Svjetske Banke i GEF-a (Global Environmental Fond) pokrenula je osnivanje kompanije za pružanje dodatnih energetske usluga, u prvom redu energetske efikasnosti, uz istovremeno smanjenje emisija u okoliš. U okviru osnivačkih aktivnosti identificirano je nekoliko potencijalnih projekata, od kojih su neki već u predizvedbenoj fazi, a koji bi uz smanjenje potrošnje električne i toplinske energije, indirektno omogućili smanjenje emisije onečišćujućih tvari u okoliš. Jednako kao što je energetske uštede moguće monetarno kvantificirati, tako je potrebno utvrditi mogućnosti projekata energetske efikasnosti za ostvarenje ušteda u emisijama (ponajprije CO<sub>2</sub>), koje svoju cijenu postižu na tržištu emisijama.

U nastavku su dani opći pokazatelji stanja praćenja emisije CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i čestica za HEP, prikazan je jedan od modela provedbe projekata energetske učinkovitosti kroz ESCO (Energy Service Company) projekte i, konačno, dani su rezultati ušteda kroz provedbu projekata energetske učinkovitosti HEP-a.

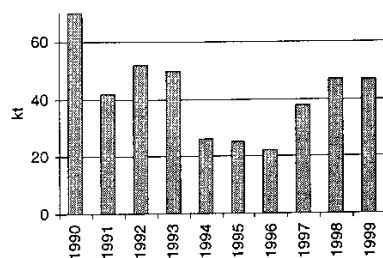
## 2. EMISIJE

Utjecaj provedbe projekata energetske učinkovitosti HEP-a na smanjenje emisije onečišćujućih tvari u zrak promatrat će se kroz procjenu smanjenja emisija ugljičnog dioksida, sumpornih i dušičnih oksida, te čestica.

Prema podacima iz 1999. godine [1.], iz termoelektrana HEP-a emitira se oko 4 Mt ugljičnog dioksida godišnje (Slika 1.), što je oko 22% nacionalne emisije i u omjeru s proizvedenom električnom energijom i brojem stanovnika Hrvatsku svrstava među europske zemlje s najnižom emisijom ugljičnog dioksida [2.]. S druge strane, prisutna je mogućnost ratifikacije Kyoto protokola, za čije bi ispunjenje, ukoliko se obveza smanjenja emisija prenese na sve sektore jednako, HEP trebao održavati emisiju CO<sub>2</sub> u periodu 2008-2012. godine ispod za 5 posto umanjene vrijednosti iz 1990.



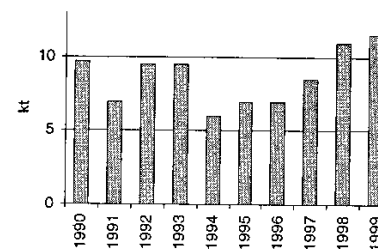
Slika 1 Emisija ugljičnog dioksida iz termoelektrana HEP-a



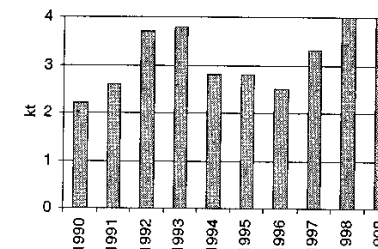
Slika 2 Emisija sumpornog dioksida iz termoelektrana HEP-a

Termoelektrane HEP-a u emisiji SO<sub>2</sub> iz energetskeg sektora (98% ukupne nacionalne emisije) sudjeluju sa oko 51%. Trend porasta emisija SO<sub>2</sub> i čestica u periodu 1996-1998. uzrokovan degradacijom kvalitete tekućeg goriva i porastom proizvodnje električne energije iz termoelektrana koje koriste to gorivo, zaustavljen je prema preliminarnim podacima za 2000. godinu.

Najveći udio u nacionalnoj emisiji NO<sub>x</sub> ima sektor cestovnog prometa koji emitira oko 66% ukupne emisije ili oko 35 kt [2.]. Iz termoelektrana HEP-a u 1999. godini emitirano je 11,5 kt NO<sub>x</sub>, što ukupnoj nacionalnoj emisiji doprinosi oko 14,6% (slika 3).



Slika 3 Emisija dušikovih oksida iz termoelektrana HEP-a



Slika 4 Emisija čestica iz termoelektrana HEP-a

## 4. PROJEKTI ENERGETSKE UČINKOVITOSTI U HEP-u

Hrvatska elektroprivreda je kao temeljni elektroprivredni subjekt Republike Hrvatske prepoznala važnost i ulogu energetske učinkovitosti kako u ekološkom, tako i u ekonomskom smislu, te je 1996. godine energetska učinkovitost na strani potrošnje uvrštena među 10 temeljnih načela Poslovne politike u zaštiti okoliša HEP-a [3.].

Primjena mjera energetske učinkovitosti u elektroenergetskom i toplinskom sektoru je aktivnost koja se u HEP-u odvija već niz godina. To se prvenstveno odnosi na mjere energetske učinkovitosti, koje se kontinuirano provode kroz zamjene i rekonstrukcije postojeće elektro i toplinske opreme i postrojenja, zatim izbor i ugradnju nove opreme, te aktivnosti redovnog održavanja opreme. Tu posebno treba napomenuti programe vezane uz racionalno korištenje električne i toplinske energije, koji su bili aktualni iza osamdesetih godina, a imali su pretežno edukativnu funkciju korisnika električne i toplinske energije. Ovome se pitanju unazad dvije godine pristupilo sustavno i s aspekta moguće komercijalizacije, kroz primjenu ESCO modela za pružanje komercijalnih usluga na području energetske učinkovitosti.

Postoji nekoliko modela djelovanja ESCO poduzeća u svijetu, ovisno o interesima tržišta i strukturi ESCO kompanije. Općenito, ESCO usluge moguće je pružati izvan ili unutar matične kompanije, ukoliko je ESCO dio veće kompanije. Vrlo često ESCO kompanija osim usluga tehničke prirode (energetski audit, mjerenje

i verifikacija i slično) pruža i usluge financiranja projekata energetske učinkovitosti. Usluge financiranja usko su vezane za tehničke usluge, jer se istima garantira povrat kreditnih sredstava u predviđenom roku. Vrlo često ESCO kompanija osigura cijela ili dio sredstava za financiranje konkretnog projekta, provede tehnički dio, a potraživanja namiruje iz ostvarenih ušteda tijekom perioda povrata. Kako je period povrata u pravilu kraći od životnog vijeka ugrađene opreme, ESCO klijent nakon perioda povrata ostvaruje pravo na punu uštedu [4.].

Aktivnosti, vezane uz primjenu mjera energetske učinkovitosti i osnivanje HEP ESCO poduzeća u HEP-u počele su u srpnju 1999. godine, kada je posredstvom Svjetske Banke dobivena donacija od 187,994 US\$. Donirana sredstva između ostalog su utrošena na identifikaciju potencijalnih projekata energetske učinkovitosti i izradu studija izvodljivosti, za ukupno osam identificiranih potencijalnih projekata koji bi dalje bili odabrani i provedeni prema tržišnim principima.

U Tablici I daje se pregled nekoliko najvažnijih projekata energetske učinkovitosti, odnosno onih za koje postoji dovoljan fond podataka da se daju procjene smanjenja emisije onečišćujućih tvari [5.-9.].

Tablica I Pregled projekata i mogućnosti smanjenja potrošnje električne energije i instalirane snage

|                                         | Instalirana snaga /kW | Promjena instalirane snage | Potrošnja električne energije /kWh | Promjena potrošnje električne energije |
|-----------------------------------------|-----------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|
| Javna rasvjeta Grada Zagreba            | 3.303                 | -16%                       | 14.355.369                         | -25%                                   |
| Zgrada Distribucije HEP-a               | 79,6                  | -20%                       | 500.000                            | -22%                                   |
| Zgrada DP Velika Gorica                 | 26,4                  | -33%                       | 33.000                             | -32%                                   |
| Zgrada osnovne škole 'J.J. Strossmayer' | 40,6                  | -20%                       | 60.000                             | -20%                                   |
| Male kotlovnice u Dubravi               | -                     | -                          | 460.000                            | -11%                                   |

## 5. IZBJEGNUTE EMISIJE PROVEDBOM PROJEKATA ENERGETSKE UČINKOVITOSTI

Emisije onečišćujućih tvari u zrak se prema međunarodno prihvaćenoj metodologiji izračunavaju na temelju potrošnje fosilnog goriva za proizvodnju električne energije i njegovih karakteristika.

Na sličnom se principu temelji metodologija izračuna faktora emisije za elektroenergetski sustav, odnosno kao omjer ukupne emisije pojedine onečišćujuće tvari i ukupne električne energije osigurane za potrebe hrvatskog elektroenergetskog sustava. Faktori emisije za najvažnije onečišćujuće tvari se na temelju izravnog mjerenja i proračuna mijenjaju svake godine. U 1999. godini faktor emisije na razini sustava za ugljični dioksid iznosio je 199 g/kWh, za SO<sub>2</sub> 3,44 g/kWh, za NO<sub>x</sub> 0,8 g/kWh, te za čestice 0,19 g/kWh i te su vrijednosti upotrebljene u proračunu smanjenja emisija [xi].

Tablica II Sumarni pregled ušteda električne energije i izbjegnutih emisija onečišćivača provedbom projekata energetske učinkovitosti

|                                  | Godišnje uštede energije / kWh | Godišnje smanjenje emisije |                     |                     |              |
|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|--------------|
|                                  |                                | CO <sub>2</sub> /t         | SO <sub>2</sub> /kg | NO <sub>x</sub> /kg | čestice /kg  |
| Javna rasvjeta Grada Zagreba     | 3,551.400                      | 706,7                      | 12 200              | 2 840               | 674,7        |
| Zgrada Distribucije HEP-a        | 110.600                        | 22,0                       | 380                 | 90                  | 21           |
| Zgrada pogona Velika Gorica      | 10.700                         | 3,8                        | 40                  | 8,5                 | 2            |
| Osnovna škola 'J.J. Strossmayer' | 12.000                         | 2,1                        | 40                  | 9,6                 | 2,3          |
| Male kotlovnice u Dubravi        | 460.000                        | 91,5                       | 1 580               | 368                 | 87,4         |
| <b>Ukupno</b>                    | <b>4.144.700</b>               | <b>826,1</b>               | <b>14 240</b>       | <b>3316,1</b>       | <b>787,4</b> |

Rezultati prikazani u Tablici II daju uvid u potencijale smanjenja emisija onečišćujućih tvari u zrak. Treba napomenuti kako valja uzeti u obzir i mogućnost trgovine emisijama CO<sub>2</sub> na međunarodnom tržištu po cijenama 10-30 USD/t. Mogućnost ostvarivanja dodatnih prihoda prodajom emisijskih dozvola treba uračunati u ukupnu bilancu projekta.

Kada bi, primjerice, ESCO projektom obuhvatili sve osnovne i srednje škole u Republici Hrvatskoj kojih ima oko 1250 i pod pretpostavkom se u svima ostvare približno jednake uštede, tada bi ukupna godišnja ušteda električne energije iznosila 15 GWh, smanjenje emisija CO<sub>2</sub> bilo bi 5250 t godišnje, a smanjenje emisija sumpora 54 t, također kroz jednu godinu. Pridoda li se tome još i smanjenje količina opasnog i neopasnog otpada koje bi trebalo zbrinuti, zaposlenje ljudi, bolju osvijetljenost u učionicama, te smanjeno održavanje, može se vidjeti da beneficije ostvarene provedbom ESCO projekata nisu samo ekonomske i ekološke, već i sociološke. Navedeni ESCO projekti na neki način predstavljaju pilot projekte, odnosno procjenu potencijala ušteda za sektore kojima pripadaju (javna rasvjeta, škole, zgradarstvo, industrija itd.).

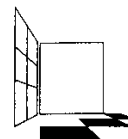
## 6. ZAKLJUČAK

Hrvatska je potpisnica međunarodnih sporazuma o smanjenju emisija CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> (Međunarodna konvencija UN o promjeni klime, Konvencija o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka) prihvaćajući na taj način obvezu za kontinuiranim smanjivanjem emisija onečišćujućih tvari i opredjeljenje za razvoj po načelima održivosti. HEP kao jedan od najvažnijih gospodarskih subjekata u državi mora preuzeti dio tih obveza, provodeći na taj način nacionalnu strategiju i načela Politike zaštite okoliša.

Unaprijeđenje energetske učinkovitosti na strani potrošača, pored drugih koristi koje donosi krajnjem korisniku električne i toplinske energije, neposredno utječe na smanjenje opterećenja elektroenergetskog sustava, što u konačnici rezultira smanjenom emisijom onečišćujućih tvari u zrak i vodu, te smanjenim nastajanjem industrijskog otpada. U ovom članku ukratko su prikazane neke aktivnosti HEP-a u tome području poglavito s aspekta smanjenja emisija onečišćujućih tvari u zrak hrvatskog elektroenergetskog sustava.

## 7. LITERATURA

1. 'Izvješće o zaštiti okoliša u 2000.', HEP, 2001.
2. 'Energija u Hrvatskoj - Godišnji energetski pregled 1995-1999', Republika Hrvatska, Ministarstvo gospodarstva, 2000.
3. 'HEP i okoliš, stanje krajem 1998', Izvještaj o okolišu, Sektor za razvoj HEP-a, 1999.
4. 'Briefing Paper on Energy Services Companies', WEEA (World Energy Efficiency Association), 1999.
5. 'Studija izvodljivosti rekonstrukcije dijela javne rasvjete u gradu Zagrebu', Schiller Associates, HEP, Spelprojekt, 2001.
6. 'Feasibility Study For Performance Contracting at HEP Primary Electrical Distribution Center', Schiller Associates, 2000.
7. 'Studija izvedivosti za projekt uštede energije DP Elektra Zagreb-pogon Velika Gorica', EKONERG, 2000.
8. 'Studija izvedivosti za projekt uštede energije OŠ J.J.Strossmayer', EKONERG, 2000.
9. 'Feasibility Study For Performance Contracting Dubrava District Heating System', Schiller Associates, 2000.
10. 'Određivanje emisije stakleničkih plinova iz TE HEP-a u razdoblju od 1985. do 1990. godine u skladu s IPCC metodologijom', EKONERG, 1998.
11. 'Hrvatska elektroprivreda 1999. - Godišnje izvješće', Hrvatska elektroprivreda d.d., 2000.



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
 Šibenik, 26.-29. rujna 2001.

Fijan - Parlov, S.<sup>1</sup>, Mesić, M.<sup>2</sup>

## Prethodni rezultati proračuna emisije stakleničkih plinova iz poljoprivrede

**Sažetak:** Proračun emisije stakleničkih plinova iz poljoprivrede predstavlja sastavni dio Prvog nacionalnog izvješća o promjeni klime koje je Republika Hrvatska kao stranka Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC) dužna izraditi prema obvezama koje proizlaze iz Konvencije. U ovom radu daje se prikaz prethodnih rezultata proračuna emisije stakleničkih plinova iz poljoprivrede, na temelju najboljih raspoloživih podataka i u skladu s metodologijom propisanom od strane Međuvladinog tijela - (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC). U ukupnoj bilanci emisija prema pojedinim stakleničkim plinovima, za referentnu 1990. godinu, poljoprivredne aktivnosti sudjeluju s 41 posto u emisiji metana ( $CH_4$ ) i s 70 posto u emisiji dušikovog oksida ( $N_2O$ ).

## Preliminary Calculation and Results of Greenhouse Gas Emission from Agriculture

**Summary:** The Republic of Croatia, as a party of the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), has the obligation to prepare the First National Communication on Climate Change, which includes estimation of greenhouse gas emission from agriculture. Agricultural activities contribute directly to emissions of greenhouse gases. Methane ( $CH_4$ ) and nitrous oxide ( $NO_2$ ) are the primary greenhouse gases emitted by agricultural activities. On the basis of the best available data emissions were estimated for the period from 1990. – 1995., in accordance with methodology prescribed by the scientific body of the Convention (Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC). Methane emissions from enteric fermentation and manure management represent 41 percent of total  $CH_4$  emissions (in year 1990.) from anthropogenic activities, respectively and agricultural soil management activities such as fertiliser application and other cropping practices were the largest source of Croatian  $N_2O$  emissions, accounting for 70 percent.

<sup>1</sup> Snježana Fijan - Parlov, EKONERG INSTITUT, ZAGREB

<sup>2</sup> Milan Mesić, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, ZAGREB

## 1. UVOD

Proračun emisije stakleničkih plinova iz poljoprivrede predstavlja sastavni dio Prvog nacionalnog izvješća o promjeni klime koje je Republika Hrvatska kao stranka Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC) dužna izraditi prema obvezama koje proizlaze iz Konvencije. Rezultati izvješća omogućit će izradu nacionalnih programa akcija vezanih uz mjere smanjenja stakleničkih plinova, te će predstavljati vrlo važan element u planiranju razvoja obzirom na obveze koje proizlaze iz Konvencije i Kyoto protokola. Republika Hrvatska bi prema Konvenciji trebala zadržati emisiju na razini 1990. godine a prema Kyoto protokolu smanjiti ukupnu emisiju stakleničkih plinova u razdoblju od 2008. do 2010 godine za oko 5 posto u odnosu na baznu godinu (1990. godina). Za proračun emisije korišten je model preporučan od strane znanstvenog tijela Konvencije – Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (6).

## 2. PRORAČUN EMISIJE STAKLENIČKIH PLINOVA IZ POLJOPRIVREDE

Poljoprivredne aktivnosti izravno doprinose emisiji stakleničkih plinova i to kroz nekoliko različitih procesa. U cilju potpunije raščlambe u proračunu emisije utvrđena su tri izvora plinova staklenika:

- Domaće životinje: unutrašnja fermentacija ( $\text{CH}_4$ ) i gospodarenje gnojivima ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ )
- Poljoprivredna tla ( $\text{N}_2\text{O}$ )
- Spaljivanje ostataka poljoprivrednih kultura ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ )

Metan ( $\text{CH}_4$ ) i didušik oksid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) primami su staklenički plinovi koji se emitiraju kao posljedica poljoprivrednih aktivnosti. Prema rezultatima dobivenim IPCC metodologijom proračuna emisija utvrđeno je da mliječne krave predstavljaju najveći izvor metana ( $\text{CH}_4$ ). Gospodarenje poljoprivrednim tlima, primjena organskih i mineralnih gnojiva, te pojedini agrotehnički zahvati u uzgoju pojedinih kultura imaju za posljedicu razmjerno veliku emisiju didušik oksida ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Spaljivanje ostataka poljoprivrednih kultura i gospodarenje stajskim gnojivom razmjerno su mali izvor emisije ( $\text{N}_2\text{O}$ ).

Tablica 1.: Emisija iz poljoprivrede (Gg-gigagrama)

| Staklenički plin/Izvor                 | 1990         | 1991         | 1992         | 1993         | 1994         | 1995         |
|----------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b><math>\text{CH}_4</math></b>        | <b>75,32</b> | <b>71,91</b> | <b>67,08</b> | <b>55,57</b> | <b>50,78</b> | <b>48,06</b> |
| Unutrašnja fermentacija                | 64,06        | 61,06        | 56,58        | 47,14        | 42,35        | 40,44        |
| Gospodarenje gnojivima                 | 11,05        | 10,85        | 10,49        | 8,42         | 8,42         | 7,61         |
| Spaljivanje poljoprivrednih ostataka   | 0,20         | -            | -            | -            | -            | -            |
| <b><math>\text{N}_2\text{O}</math></b> | <b>8,83</b>  | <b>9,14</b>  | <b>8,54</b>  | <b>6,80</b>  | <b>6,59</b>  | <b>6,06</b>  |
| Gospodarenje gnojivima                 | 1,21         | 1,16         | 1,09         | 0,907        | 0,83         | 0,79         |
| Poljoprivredno zemljište               | 7,61         | 7,97         | 7,46         | 5,901        | 5,75         | 5,27         |
| Spaljivanje poljoprivrednih ostataka   | 0,004        | -            | -            | -            | -            | -            |

Tablica 2.: Emisija iz poljoprivrede (Gg  $\text{CO}_2$  eq)

| Staklenički plin/Izvor                 | 1990          | 1991          | 1992          | 1993          | 1994          | 1995          |
|----------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| <b><math>\text{CH}_4</math></b>        | <b>1581,7</b> | <b>1510,1</b> | <b>1408,7</b> | <b>1166,9</b> | <b>1066,3</b> | <b>1009,2</b> |
| Unutrašnja fermentacija                | 1345,3<br>4   | 1282,3<br>4   | 1188,3<br>4   | 990           | 889,52        | 849,3         |
| Gospodarenje gnojivima                 | 232,07        | 227,85        | 220,35        | 176,96        | 176,86        | 159,98        |
| Spaljivanje poljoprivrednih ostataka   | 4,35          | -             | -             | -             | -             | -             |
| <b><math>\text{N}_2\text{O}</math></b> | <b>2738,8</b> | <b>2833,7</b> | <b>2651,7</b> | <b>2110,4</b> | <b>2042,9</b> | <b>1881,4</b> |
| Gospodarenje gnojivima                 | 376,65        | 361,15        | 337,9         | 281,17        | 259,16        | 246,76        |
| Poljoprivredno zemljište               | 2360,9        | 2472,5        | 2313,8        | 1829,3        | 1783,7        | 1634,6        |
| Spaljivanje poljoprivrednih ostataka   | 1,24          | n.a.          | n.a.          | n.a.          | n.a.          | n.a.          |
| <b>Ukupno</b>                          | <b>4321</b>   | <b>4344</b>   | <b>4060</b>   | <b>3277</b>   | <b>3109</b>   | <b>2891</b>   |

U tablicama 1. i 2. prikazana je ukupna emisija iz poljoprivrede po plinovima i po izvorima za razdoblje od 1990. do 1995. godine. Emisije u tablici 2. iskazane su u ekvivalentima  $\text{CO}_2$

U nastavku se daje pregled proračuna emisije stakleničkih plinova prema prethodno navedenim izvorima.

### 2.1. Domaće životinje

#### Unutrašnja fermentacija - emisija metana ( $\text{CH}_4$ )

Metan ( $\text{CH}_4$ ) iz unutrašnje fermentacije proizvode domaće životinje i to kao nusproizvod pri procesu probave. Najveći proizvođači metana su preživači (goveda, ovce). Količina metana ovisi o probavnom traktu životinja, te o količini i vrsti krme.

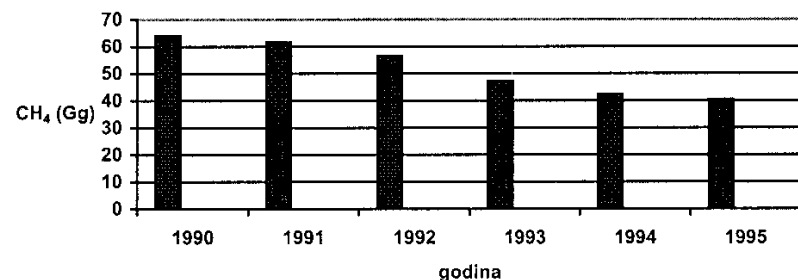
IPCC metodologija nudi dva modela za proračun emisije metana: Tier 1 i Tier 2. Tier 1 - jednostavniji model gdje je osnovni ulazni podatak broj stoke, i koji se oslanja na već unaprijed određene i ponuđene emisijske faktore. Za najveći broj zemalja Tier 1 u potpunosti zadovoljava potrebe proračuna.

Tier 2: Složeniji model koji zahtijeva specifične ulazne podatke pomoću kojih se određuju nacionalni emisijski faktori. Korištenje Tier 2 modela preporuča se samo u slučaju da su svi potrebni ulazni podaci dostupni i dovoljno pouzdani.

Uzimajući u obzir nedostatke i određenu nepouzdanost ulaznih podataka potrebnih za proračun izabran je Tier 1 model. Domaće životinje podijeljene su u skupine (mliječne krave, ostala goveda, ovce, konji, svinje i perad). Osnovni ulazni podatak je broj stoke prema vrsti. Radna skupina je koristila zadane emisijske faktore i to prema vrsti stoke, klimatskom pojasu, geografskom području te razvijenosti regije (6). Emisija metana računa se prema slijedećem izrazu:

$$\text{Emisija } \text{CH}_4 \text{ (Gg/god)} = \text{emisijski faktor (kg/grlu/god)} \times \text{broj stoke (grla)} / (10^6 \text{ kg/Gg})$$

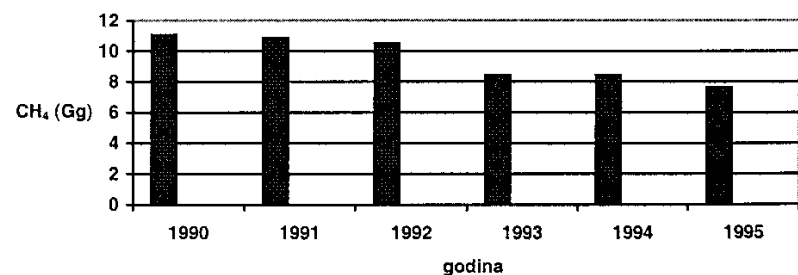
Emisija metana u Hrvatskoj podrijetlom iz unutrašnje fermentacije za razdoblje od 1990. do 1995. prikazana je na slici 1.



Slika 1.: Emisija metana (CH<sub>4</sub>) podrijetlom iz unutrašnje fermentacije (Gg - gigagrama)

#### Gospodarenje organskim gnojivima – emisija metana (CH<sub>4</sub>)

U različitim postupcima vezanim uz spremanje i primjenu organskih gnojiva oslobađa se metan (CH<sub>4</sub>) i didušik oksid (N<sub>2</sub>O). Metan nastaje u uvjetima anaerobnog razlaganja gnojiva. Načini spremanja organskih gnojiva u kojima prevladavaju anaerobni uvjeti (tekući stajski gnoj u septičkim jamama) pogoduju anaerobnoj razgradnji organske tvari i oslobađanju metana. U slučaju spremanja krutog stajskog gnoja dolazi do aerobne razgradnje, pa je i produkcija metana vrlo mala. Metoda izračuna emisije metana za gospodarenje stajskim gnojivom identična je prethodno navedenoj za unutrašnju fermentaciju. Razlika je u specifičnim emisijskim faktorima. Emisija metana uvjetovana načinom gospodarenja organskim gnojivima za razdoblje od 1990. – 1995. prikazana je na slici 2.



Slika 2.: Emisija metana (CH<sub>4</sub>) podrijetlom iz gospodarenja organskim gnojivima (Gg)

Ukupna emisija metana za domaće životinje računa se kao zbroj emisije podrijetlom iz unutrašnje fermentacije i emisije uvjetovane načinom gospodarenja organskim gnojivom i prikazana je u tablici 3.

Tablica 3.: Ukupna emisija metana (CH<sub>4</sub>) – domaće životinje, (Gg)

| Izvor                           | 1990         | 1991         | 1992         | 1993         | 1994         | 1995         |
|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Unutrašnja fermentacija         | 64,1         | 61,06        | 56,58        | 47,14        | 42,35        | 40,44        |
| Gospodarenje organskim gnojivom | 11,05        | 10,85        | 10,49        | 8,42         | 8,42         | 7,61         |
| <b>Total</b>                    | <b>75,15</b> | <b>71,91</b> | <b>67,07</b> | <b>55,56</b> | <b>50,77</b> | <b>48,06</b> |

#### Gospodarenje organskim gnojivima – emisija didušik oksida (N<sub>2</sub>O)

Emisija didušik oksida (N<sub>2</sub>O) iz organskih gnojiva prikazana je u ovom dijelu samo za količine organskih gnojiva koje su spremljene kao kruti i tekući stajski gnoj. Emisija didušik oksida za ekskreme na pašnjacima prikazana je u odlomku 2.2.

Emisija didušik oksida (N<sub>2</sub>O) računa se prema slijedećem izrazu:

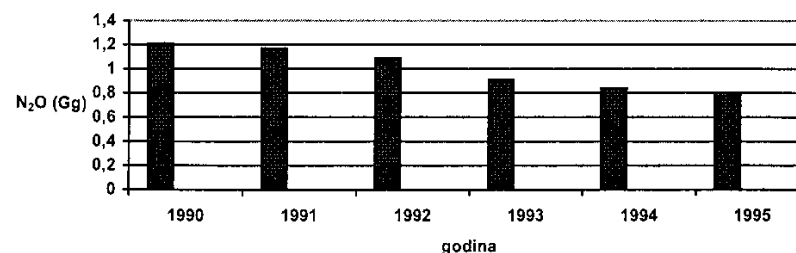
$$N_2O_{(AWMS)} = \sum [N_{ex(AWMS)} \times EF3]$$

gdje je:

N<sub>ex(AWMS)</sub> – N - izlučivanje za sustav gospodarenja organskim gnojivima (kg/god), (N excretion per Animal Waste Management System)

EF3 – emisijski faktor (6).

Emisija didušik oksida (N<sub>2</sub>O) uvjetovana gospodarenjem otpadnim gnojivom u razdoblju od 1990 do 1995. godine prikazana je na slici 3.



Slika 3.: Emisija didušik oksida (N<sub>2</sub>O) uvjetovana gospodarenjem organskim gnojivima (Gg)

#### 2.2. Poljoprivredno zemljište

Utvrđena su tri izvora emisije didušik oksida:

- izravna emisija N<sub>2</sub>O iz poljoprivrednih tala
- izravna emisija N<sub>2</sub>O iz stočarstva
- neizravna emisija N<sub>2</sub>O uvjetovana poljoprivrednim aktivnostima

Ukupna emisija didušik oksida (N<sub>2</sub>O) računa se prema slijedećem izrazu:

$$N_2O = N_2O_{\text{DIRECT}} + N_2O_{\text{ANIMALS}} + N_2O_{\text{INDIRECT}}$$

gdje je:

$N_2O_{\text{DIRECT}}$  - izravna emisija iz poljoprivrednih tala

$N_2O_{\text{ANIMALS}}$  - izravna emisija iz stočarstva

$N_2O_{\text{INDIRECT}}$  - neizravna emisija  $N_2O$  uvjetovana poljoprivrednim aktivnostima

#### Izravna emisija iz poljoprivrednih tala

Izravna emisija uključuje ukupne količine dušika koje se javljaju u sustavima uzgoja bilja. Prema metodologiji, posebno se analizira primjena mineralnog dušika, dušika iz organskih gnojiva, zatim količina dušika vezana fiksatorima dušika, količina oslobođena razgradnjom biljnih ostataka, te na kraju količina dušika koja se oslobađa mineralizacijom zbog obrade tresetnih tala. Potrebi ulazni podaci za ovaj dio proračuna su: godišnja količina primijenjenog mineralnog gnojiva, količina organskih gnojiva, broj stoke prema vrsti, biomasa mahunarki i soje, površina tresetnih tala. Izravna emisija iz poljoprivrednih tala računa se prema slijedećem izrazu:

$$N_2O_{\text{DIRECT}} (\text{kg N/god}) = (F_{\text{SN}} + F_{\text{AW}} + F_{\text{CR}} + F_{\text{BN}}) \times EF1 + F_{\text{OS}} \times EF2$$

gdje je:

$F_{\text{SN}}$  - dušik u mineralnim gnojivima umanjeno za frakciju koja se emitira kao  $\text{NO}_x$  +  $\text{NH}_3$  (synthetic fertiliser use excluding emissions of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_x$ )

$F_{\text{AW}}$  - dušik podrijetlom iz organskih gnojiva, (manure nitrogen used as fertiliser in country, corrected for  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_x$  emissions and excluding manure produced during grazing)

$F_{\text{CR}}$  - dušik podrijetlom iz biljnih ostataka (N in crop residues returned to soils in country)

$F_{\text{BN}}$  - dušik vezan simbiotskim fiksatorima dušika, ( $\text{N}_2\text{O}$  production due to biological N-fixation)

EF1 i EF2 - emisijski faktori (6)

$F_{\text{OS}}$  - dušik podrijetlom iz tresetnih tala (area of cultivated organic soils within country)

#### Izravna emisija $N_2O$ iz stočarstva

Procjena izravne emisije odnosi se na krute i tekuće ekskreme domaćih životinja na pašnjacima i računa se prema slijedećem izrazu:

$$N_2O_{\text{ANIMALS}} = N_2O_{\text{(AWMS)}} = \sum_{(T)} [N_{(T)} \times Nex_{(T)} \times AWMS_{(T)} \times EF3_{\text{(AWMS)}}]$$

gdje je:

$N_2O_{\text{(AWMS)}}$  -  $N_2O$  emisija za svaki od sustava gospodarenja organskim gnojivima, ( $N_2O$  emissions from all Animal Waste Management System)

$N_{(T)}$  - broj stoke za svaku vrstu, (number of animals of type T in the country)

$Nex_{(T)}$  - N izlučivanje za pojedinu vrstu stoke T (kgN/grlu/god.), (N excretion of animals of type T in the country)

$AWMS_{(T)}$  - udio u  $Nex_{(T)}$  za svaki od sustava gospodarenja organskim gnojivima za pojedinu vrstu stoke T, (fraction of  $Nex_{(T)}$  that is managed in one of the different distinguished animal waste management systems for animals of type T in the country)

EF3 - emisijski faktor (6).

#### Neizravna emisija $N_2O$ iz poljoprivrede

Procjena neizravne emisije  $N_2O$  odnosi se na volatilizaciju i atmosfersku depoziciju  $\text{NH}_3$  i  $\text{NO}_x$  dušika, te na gubitak dušika ispranog površinskim i podzemnim vodama. Neizravna emisija  $N_2O$  iz poljoprivrede računa se prema slijedećem izrazu:

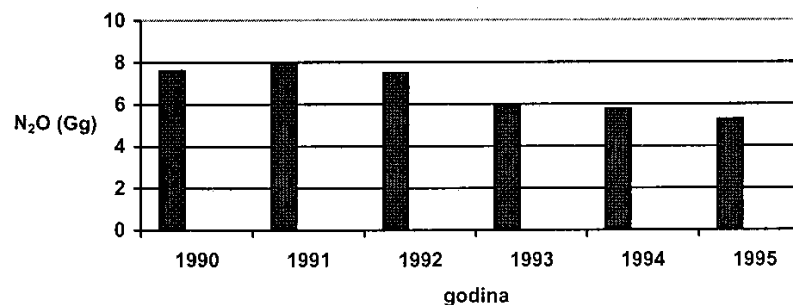
$$N_2O_{\text{INDIRECT}} = N_2O_{(G)} + N_2O_{(L)}$$

gdje je:

$N_2O_{(G)}$  - emisija uvjetovana atmosferskom depozicijom  $\text{NH}_3$  i  $\text{NO}_x$  (kgN/god), ( $N_2O$  produced from atmospheric deposition of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_x$ ).

$N_2O_{(L)}$  - emisija uvjetovana ispiranjem dušika (kg N/god), ( $N_2O$  produced from nitrogen leaching and runoff).

Ukupna emisija didušik oksida ( $N_2O$ ) iz poljoprivrednog zemljišta u razdoblju od 1990. do 1995. godine prikazana je na slici 4.



Slika 4.: Ukupna emisija didušik oksida ( $N_2O$ ) iz poljoprivrednog zemljišta (Gg)

#### 2.3. Spaljivanje ostataka poljoprivrednih kultura

Spaljivanje usjeva ne evidentira se kao izvor  $\text{CO}_2$ , već kao izvor metana, ugljičnog monoksida i dušičnih oksida. Spaljivanje ostataka usjeva u Hrvatskoj nije dopušteno, premda se u određenom dijelu gospodarstava ipak prakticira. Osnovni

ulazni podatak je količina poljoprivrednih ostataka. Pšenica je jedina kultura za koju je bilo moguće odrediti količine uz vrlo veliku nesigurnost. Zbog vrlo velike nepouzdanosti ulaznih podataka izračunata je emisija stakleničkih plinova samo za 1990. godinu (tablica 4).

Tablica 4.: - Emisija uvjetovana spaljivanjem ostataka poljoprivrednih kultura, (Gg)

| Staklenički plin/Vrsta usjeva | 1990  |
|-------------------------------|-------|
| CH <sub>4</sub> - pšenica     | 0,21  |
| CO - pšenica                  | 4,34  |
| N <sub>2</sub> O - pšenica    | 0,004 |
| NO <sub>x</sub> - pšenica     | 0,15  |

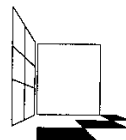
### 3. ZAKLJUČAK

U radu su prikazani prethodni rezultati proračuna emisije stakleničkih plinova iz poljoprivrede u Republici Hrvatskoj u razdoblju od 1990. do 1995. godine. Za proračun je korištena metodologija propisana od strane IPCC-a. Rezultati proračuna pokazuju smanjenje emisije za promatrane stakleničke plinove kroz promatrano razdoblje. Potrebno je istaknuti da do smanjenja emisije nije došlo zbog tehnološkog napretka u tom razdoblju ili zbog uvođenja dobre poljoprivredne prakse, već zbog ratnih prilika u Republici Hrvatskoj, te zbog problema vezanih uz proces privatizacije, uvoza poljoprivrednih proizvoda i opće situacije u Hrvatskoj poljoprivredi. Radna skupina procijenila je nesigurnost proračuna na oko 40 posto. Nesigurnost u proračunu uvjetovana je korištenjem emisijskih faktora koje preporuča metodologija te određenom nepouzdanosti ulaznih podataka. Prema literaturi nesigurnost preporučenih emisijskih faktora iznosi 30 posto (7). Stoga je za buduća istraživanja potrebno izraditi nacionalne emisijske faktore u cilju poboljšanja proračuna.

### 4. Literatura

1. Bašić, F., 1998. Održiva poljoprivreda, u knjizi Hrvatska i održivi razvitak, Ministarstvo razvitka i obnove, 83-103, Zagreb
2. Bašić, F., O. Nestroy, I. Kisić, A. Butorac i M. Mesić 1998. Zaštita od erozije – ključna uloga obrade tla u aktualnim i izmjenjenim klimatskim prilikama, HAZU, Prilagodba poljoprivrede i šumarstva klimi i njenim promjenama, Zbornik radova, 115-126., Zagreb
3. DeKimpe, C.R., B.P. Warkentin, 1998. Soil functions and the future of natural resources, ISCO Conf. Towards sustainable land use, ed. Blume et al., vol. 1: 3-10.
4. FAO, 1976. A framework for land evaluation. Soil Bull. No. 32. FAO, Rome and ILRI, Wageningen, Publ. No. 22.

5. Harrison, K.G., W.S. Broecker, G. Bonani, 1993. The effect of changing land use on soil radiocarbon. Science 262: 725-726.
6. IPCC/UNEP/IEA: Greenhouse Gas Inventory Reference Manual, Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 3, 1997
7. IPCC/WMO/UNEP: Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, Draft of government/expert review, 1999
8. Kisić, I., F. Bašić, M. Mesić, A. Butorac, 1998. Soil erosion in different tillage systems on stagnosol in Croatia, 16<sup>th</sup> WCSS, Symp.20, 1351.
9. Mesić, M., A. Butorac, F. Bašić, I. Gašpar, I. Kisić, 1997. Influence of Mineral Nitrogen Rates on the Nitrate Leaching from Drained Pseudogley, Bericht der 7. Lysimeter-tagung, Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein, p. 169-170, Irnding.
10. Racz, Z., 1990. Tlo i ekološki problemi današnjice, Polj. zn. smot. 55, 183-194, Zagreb
11. Schertz, D.L., 1992. Effectiveness of Crop Residue Management in Managing Soil and Water Resources, Soil and Erosion Prevention and remediation Work-shop, 176-184, Budapest
12. Sposito G., 1998. The aims of soil science – challenges to be taken up by soil science – the applications and benefits of soil science, 16<sup>th</sup> WCSS Introductory Conferences and Debate, 41-48.
13. Statistički ljetopis 1991. – 1999. Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Zagreb
14. Tinker, P.B., Ingram, J.S.I., 1994. Soils organic matter and biology in relation to climate change. In: Soils on a Warmer Earth. (Eds. Scharpenseel, H.W., Schomaker, M., Ayoub, A.,) p. 71-87. Elsevier, Amsterdam.



Butković, G.<sup>1</sup>, Šoštarec, D.<sup>2</sup>, Kovačević, Z.<sup>1</sup>

## Smanjivanje emisije SO<sub>2</sub> primjenom uređaja za ispiranje plinova

**Sažetak:** Prilikom rada pogona SULFONAMIDA poduzeća PLIVA-ZAGREB dolazi do nastanka veće količine SO<sub>2</sub> kao otpadnog produkta. Do 2001. godine otpadni SO<sub>2</sub> ispuštao se u okolnu atmosferu. Mjerenjima emisije utvrđene su koncentracije SO<sub>2</sub> koje su do 2500 puta prelazile graničnu vrijednost emisije (GVE). Kako bi se smanjile emisije, na izlaznom ventilacijskom kanalu montiran je uređaj za ispiranje plinova. Riječ je o jednostupanjnom, kemijskom uređaju za ispiranje plinova sa punilom, vertikalne, odvojene izvedbe. Ispiranje plinova provodi se otopinom natrijeve lužine i vodikova peroksida. Nakon montiranja uređaja za ispiranje otpadnih plinova, mjerenjima emisija utvrđene su vrijednosti emisijskih koncentracija SO<sub>2</sub> višestruko ispod granične vrijednosti emisije.

## Decreasing the SO<sub>2</sub> Emissions with the Instalation of an Absorption Column

**Summary:** During the working process in the PLIVA-Zagreb SULFONAMIDI pharmaceutical plant, large quantities of waste SO<sub>2</sub> are produced. Until year 2001 this waste SO<sub>2</sub> has been emitted in the surrounding atmosphere. Emission measurements have shown the SO<sub>2</sub> concentrations up to 2500 times above the emission limit value. To reduce the emissions, an absorption column was installed on the exit ventilation duct. The SO<sub>2</sub> is absorbed in the potassium hydroxide and hydrogen peroxide solution. After the instalation of the absorption column the concentrations of SO<sub>2</sub> have dropped under the emission limit value.

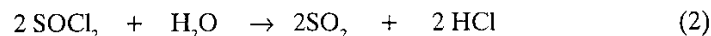
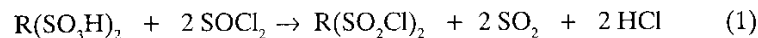
## Uvod

Kod proizvodnje sulfonamida dolazi do nastanka znatnih količina SO<sub>2</sub> kao otpadnog produkta.

Riječ je o reakciji sulfokloniranja u prisutnosti tionilklorida u kojoj nastaju klorovodik i sumporni dioksid u jednakim molarnim omjerima prema reakcijskoj shemi:

<sup>1</sup> Goran Butković, Zoran Kovačević, ANT-Laboratorij za analitiku i toksikologiju, ZAGREB

<sup>2</sup> Dražen Šoštarec, Pliva d.d., PP Kemija, Sulfonamidi, ZAGREB



Oba plina se iz reaktora odvođe u adijabatsku kolonu za apsorpciju klorovodika. Klorovodik se nakon apsorpcije vodom odvođi sa dna kolone kao 30 %-tna solna kiselina, a sumporni dioksid sa vrha kolone u dimnjak kako bi se razrijedio i ispustio u atmosferu. Dinamika proizvodnje navedenog sulfonamida je dvije šarže dnevno, odnosno devet tjedno, a vrijeme nastajanja plina traje po pet sati dva puta na dan, i to u fazi dokapavanja tionila (trajanje 4 h), fazi miješanja (trajanje pola sata) i fazi kuhanja (trajanje pola sata), u kojoj nastaje najviše  $\text{SO}_2$ .

### Metoda mjerenja emisija

Prije ugradnje kolone za ispiranje izlaznih plinova napravljena su mjerenja emisije sumpornog dioksida.

Kako su očekivane vrlo visoke koncentracije  $\text{SO}_2$ , trebalo je primijeniti posebnu metodu mjerenja.

Klasična i široko rasprostranjena metoda mjerenja  $\text{SO}_2$  je metoda pomoću elektrokemijskih ćelija. Korišten je instrument DRÄGER-MSI 150 COMPACT, s važećom umjernicom.

Pošto je mjereno područje instrumenta 0-4000 ppm (rezolucija 1 ppm), bilo je očito da se mjerenje neće moći provesti na uobičajeni način.

Da bi se mogle mjeriti puno više koncentracije  $\text{SO}_2$ , primijenjeno je razrjeđivanje uzoraka mjerenog plina u točno određenom volumenu čistoga zraka. Time je bilo moguće doseći mjereno područje instrumenta.

Mjerenje je provedeno u svim fazama emisije  $\text{SO}_2$ : dokapavanju tionila, miješanju i kuhanju.

Unutar svake faze mjerenja uzorkovanje je višestruko ponavljano, te je krajnji rezultat mjerenja faza srednja vrijednost uzorkovanja.

Rezultati mjerenja emisija prije instaliranja kolone za apsorpciju  $\text{SO}_2$ :

Utvrđene su izrazito visoke koncentracije  $\text{SO}_2$ :

-faza dokapavanja tionila: 283,4 g/m<sup>3</sup>

-faza miješanja: 407,5 g/m<sup>3</sup>

-faza kuhanja: 1234 g/m<sup>3</sup>

Ukupna izmjerena masena emisija  $\text{SO}_2$  tijekom svih faza procesa iznosila je 114,4 kg/šarži.

Tablica 1. Mjerenje prije ugradnje uređaja za ispiranje plinova<sup>3</sup>

| VANJSKI UVJETI:                                                |                                       |                             |                           |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Odrednica                                                      | Vrijednost                            |                             |                           |
| a) temperatura                                                 | 5 °C                                  |                             |                           |
| b) relativna vlaga                                             | 56 %                                  |                             |                           |
| c) tlak                                                        | 1013 mbar                             |                             |                           |
|                                                                |                                       |                             |                           |
| Odrednica                                                      | 1. Mjerenje: faza dokapavanja tionila | 2. Mjerenje: faza miješanja | 3. Mjerenje: faza kuhanja |
| d) promjer cijevi                                              | 0,30 m                                | 0,30 m                      | 0,30 m                    |
| e) površina presjeka                                           | 0,0707 m <sup>2</sup>                 | 0,0707 m <sup>2</sup>       | 0,0707 m <sup>2</sup>     |
| f) temperatura                                                 | 16,3 °C                               | 15,4 °C                     | 17,0 °C                   |
| g) brzina strujanja                                            | 0,17 m/s                              | 0,11 m/s                    | 0,43 m/s                  |
| h) protok                                                      | 43,2 m <sup>3</sup> /h                | 28,0 m <sup>3</sup> /h      | 108,2 m <sup>3</sup> /h   |
| i) normirani protok                                            | 40,8 m <sup>3</sup> /h                | 26,5 m <sup>3</sup> /h      | 101,8 m <sup>3</sup> /h   |
| j) trajanje procesa, t                                         | 4h                                    | 0,5 h                       | 0,5 h                     |
| ANALIZE SO <sub>2</sub> :                                      |                                       |                             |                           |
| Odrednica                                                      |                                       |                             |                           |
| k) volumen uzorka SO <sub>2</sub>                              | 50 ml                                 | 20 ml                       | 20 ml                     |
| l) volumen uzorka zraka za razrjeđivanje                       | 0,013 m <sup>3</sup>                  | 0,013 m <sup>3</sup>        | 0,013 m <sup>3</sup>      |
| m) koncentracija SO <sub>2</sub> razrjeđena (prosjeck)         | 1090 mg/m <sup>3</sup>                | 627 mg/m <sup>3</sup>       | 4747 mg/m <sup>3</sup>    |
| n) koncentracija SO <sub>2</sub> STVARNA                       | 283,4 g/m <sup>3</sup>                | 407,5 g/m <sup>3</sup>      | 1234 g/m <sup>3</sup>     |
| o) masena emisija                                              | 11,6 kg/h                             | 10,8 kg/h                   | 125,6 kg/h                |
| p) emitirana količina SO <sub>2</sub> u vremenu trajanja proc. | za 4 h - 46,4 kg                      | za 0,5 h - 5,4 kg           | za 0,5 h - 62,8 kg        |

### Izbor tehnologije

Kako su rezultati mjerenja utvrdili koncentracije  $\text{SO}_2$  puno više od granične vrijednosti emisija (GVE) od 500 mg/m<sup>3</sup> (čl.20. Uredbe<sup>1)</sup>) bilo je potrebno odabrati tehnologiju koja će moći efikasno smanjiti emisiju  $\text{SO}_2$  ispod granične vrijednosti. Kod odabira tehnologije moralo se voditi računa i o tome da se kod uklanjanja sumpornog dioksida koriste sirovine koje se i inače upotrebljavaju u pogonu SULFONAMIDA, te da se ne dobiju produkti koji će sam po sebi predstavljati ekološki problem. Izabrana je apsorpcija sa natrijevim hidroksidom, a prema reakciji:



Nastale sulfite prije ispuštanja u bazen za egalizaciju potrebno je oksidirati do sulfata vodikovim peroksidom:



Ukupna količina voda koje se ispuštaju u kanalizacijski sustav je tolika da koncentracija sulfata ne prelazi dozvoljenu granicu.

Kao spremnik za natrijev hidroksid korišten je grijani spremnik koji se i inače koristi u redovitoj proizvodnji. Kako su za oksidaciju sulfita bile potrebne veće količine vodikovog peroksida, ugrađen je spremnik od 3000 litara, napravljen od

|                                                                |                                       |                             |                           |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| VANJSKI UVJETI:                                                |                                       |                             |                           |
| Odrednica                                                      | Vrijednost                            |                             |                           |
| a) temperatura                                                 | 7 °C                                  |                             |                           |
| b) relativna vlaga                                             | 69 %                                  |                             |                           |
| c) tlak                                                        | 1015 mbar                             |                             |                           |
| OPĆE ODREDNICE (u ispitivanom kanalu):                         |                                       |                             |                           |
| Odrednica                                                      | 1. Mjerenje: faza dokapavanja tionila | 2. Mjerenje: faza miješanja | 3. Mjerenje: faza kuhanja |
| d) promjer cijevi                                              | 0,09 m                                | 0,09 m                      | 0,09 m                    |
| e) površina presjeka                                           | 0,0064 m <sup>2</sup>                 | 0,0064 m <sup>2</sup>       | 0,0064 m <sup>2</sup>     |
| f) temperatura                                                 | 19,0 °C                               | 23 °C                       | 23,0 °C                   |
| g) brzina strujanja                                            | 4,4 m/s                               | 3,5 m/s                     | 4,4 m/s                   |
| h) protok                                                      | 101,4 m <sup>3</sup> /h               | 80,6 m <sup>3</sup> /h      | 101,4 m <sup>3</sup> /h   |
| i) normirani protok                                            | 94,8 m <sup>3</sup> /h                | 74,4 m <sup>3</sup> /h      | 93,5 m <sup>3</sup> /h    |
| j) trajanje procesa, t                                         | 4 h                                   | 0,5 h                       | 0,5 h                     |
| ANALIZE SO <sub>2</sub> :                                      |                                       |                             |                           |
| Odrednica                                                      |                                       |                             |                           |
| k) koncentracija SO <sub>2</sub>                               | 14 mg/m <sup>3</sup>                  | 6 mg/m <sup>3</sup>         | 35 mg/m <sup>3</sup>      |
| l) masena emisija                                              | 1,33 g/h                              | 0,45 g/h                    | 3,55 g/h                  |
| m) emitirana količina SO <sub>2</sub> u vremenu trajanja proc. | za 4 sata = 5,32 g                    | za 0,5 sata = 0,23 g        | za 0,5 sata = 1,78 g      |

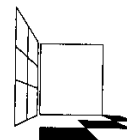
## Zaključak

Problem previsoke emisije  $\text{SO}_2$  tijekom proizvodnje sulfonamida, u poduzeću PLIVA d.d.-Zagreb, riješen je mjerama tehničke sanacije, tj. ugradnjom uređaja za ispiranje otpadnih plinova.

Vršne masene koncentracije  $\text{SO}_2$  smanjene su sa vrijednosti 2500 puta veće od GVE<sup>1</sup> na vrijednosti 14 puta manje od GVE<sup>1</sup>, a masa emitiranog  $\text{SO}_2$  sa 114,4 kg/šarži na samo 7,3 g/šarži.

## Literatura

1. Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (N.N.140/97).
2. Priručnik za rad s uređajem za ispiranje plinova tip KFGV 500-SO.
3. Zapisnici poduzeća ANT-laboratorij za analitiku i toksikologiju, Zagreb, br.20073-e i 21078-e, o mjerenjima i analizama emisija iz stacionarnih izvora.



## TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP ZAŠTITA ZRAKA '01

Šibenik, 26.-29. rujan 2001.

Aurer Jezerčić, I.<sup>1</sup>, Čolja, D.<sup>1</sup>

## Usporedba rezultata procjene emisije štetnih tvari iz uređaja za loženje na temelju mjerenja, proračunom iz masene bilance te s pomoću emisijskih faktora

**Sažetak:** Emisije štetnih tvari u zrak iz uređaja za loženje uvelike pridonose ukupnoj razini onečišćenja atmosfere. Ovisno o vrsti goriva koje se koristi, razlikuje se vrsta i količina emisije. Utvrđivanje njihovih stvarnih vrijednosti uvelike je značajno. Postoji nekoliko postupaka za određivanje količine emisija u atmosferu.

Cilj ovog rada je prikazivanje i usporedba rezultata dobivenih mjerenjima na većem broju ispusta proračunom iz masene bilance i upotrebom emisijskih faktora. Prikazani su rezultati emisije  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  i krutih čestica iz uređaja za loženje koji koriste kao gorivo prirodni plin. Mjerenja su obavljena propisanim metodologijama uzorkovanja da bi se osigurali reprezentativni podaci. Masena bilanca zasniva se na količini utrošenog goriva i količini zraka potrebnoj za proces oksidacije. Za proračun emisije pomoću faktora, korišteni su podaci iz europskih i američkih izvora, uzimajući u obzir vrstu uređaja za loženje. Na temelju dobivenih rezultata svakog od ova tri postupka razmatrane su njihove prednosti i nedostaci prilikom ocjene emisije.

## Comparison of Harmful Emissions from Burners Based on the Results Obtained by Means of Measurements, Calculation from Mass Balance and Emission Factors

**Summary:** Emissions into the atmosphere of harmful substances from burners greatly contribute to the total level of atmospheric pollution. Depending on the type of fuel burnt, there are differences in the type and level of emissions. It is of paramount importance to determine their real values. There are several procedures for determining the amount of emissions into the atmosphere.

The aim of this paper is to present and compare the results obtained from measurements taken on a considerable number of atmospheric releases by means of a calculation from mass balance and emission factors. The results show  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  and solid particles emissions from burners utilising natural gas as fuel. The measurements were taken in compliance with the prescribed sampling methodologies in order to ensure representative

<sup>1</sup> Indira Aurer Jezerčić, Damir Čolja, Zavod za istraživanje i razvoj sigurnosti, d.d., ZAGREB

values. Mass balance is based on the amount of used up fuel and the amount of air needed in the oxidation process. In calculating the emissions by means of factors, we used the figures from European and American sources, adjusted for the type of burner. Based on the obtained results of each of these three procedures, their advantages and shortcomings were discussed as far as they were relevant for the process of emission assessment.

## UVOD

Prirodni plin je za sada glede okoliša najprihvatljivije komercijalno gorivo tj. prilikom izgaranja prirodnog plina u atmosferu izlazi ispušni plin koji sadrži ugljični dioksid, ugljični monoksid, metan i druge ugljikovodike, dušikove okside, dušikov suboksid, krute čestice, a ponekad sumporne okside.

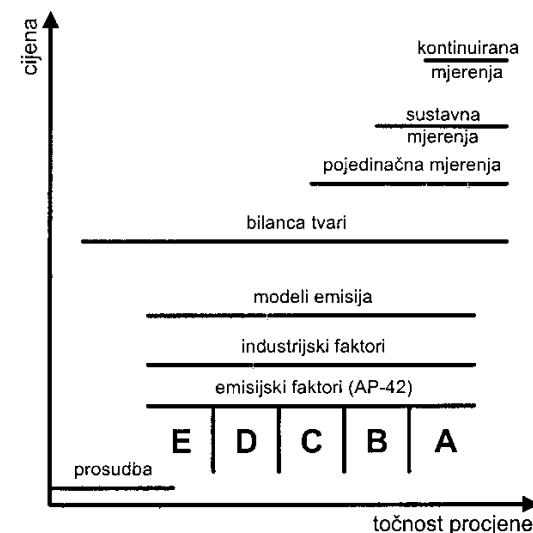
Ugljični dioksid je osnovni produkt prilikom izgaranja i čak 99,9% ugljika iz goriva prelazi u  $\text{CO}_2$ . Količine ugljičnog monoksida, metana i drugih ugljikovodika u usporedbi s količinom ugljičnog dioksida u ispušnom plinu su zanemarive. Veća emisija CO u ispušnom plinu upućuje na nepotpunost procesa izgaranja. Količina metana kao i drugih ugljikovodika (benzena, formaldehida) ovisi o stupnju izgaranja i kvaliteti gorive smjese.

Dušikovi oksidi nastaju zbog oksidacije dušika iz zraka na visokoj temperaturi. To su tzv. termalni  $\text{NO}_x$ . Emisiju dušikovih oksida u najvećem dijelu čini  $\text{NO}_x$ , a sve više se spominje i značaj utvrđivanja  $\text{N}_2\text{O}$ . Krute čestice se prilikom izgaranja prirodnog plina pojavljuju u vrlo maloj količini, a promjer im je  $< 1 \mu\text{m}$ . Svaka od navedenih tvari sudjeluje, ovisno o svojim svojstvima, u globalnom zagađenju atmosfere.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  ubrajaju se u skupinu stakleničkih plinova, a CO spada u grupu toksičnih spojeva dok  $\text{NO}_x$  sudjeluje u stvaranju kiselih kiša.

Vlasnici uređaja za loženje snage veće od 100 kW obavezni su prema važećem propisu [1] voditi katastar emisija u okoliš koji uključuje i podatke o vrsti i količini emisije iz dotičnog izvora. Kao osnova za određivanje količine emisije predviđena su tri postupka: mjerenje emisije, prosudba na osnovi materijalne bilance i proračun primjenom emisijskih faktora.

## POSTUPCI PROCJENE EMISIJA

Kao što je vidljivo iz slike 1 postoji više postupaka procjene emisije koji su rangirani prema kvaliteti dobivene informacije i potrebnoj investiciji [2]. Podaci dobiveni primjenom emisijskih faktora ne zahtijevaju veliku investiciju, a rezultati su u intervalu točnosti (od najniže E do najviše A). Rezultati dobiveni primjenom specifičnih faktora za pojedine industrije, kao i oni dobiveni emisijskim modelima imaju nešto veću cijenu. Kvaliteta podataka dobivenih materijalnom bilansom svakako ovisi o mogućnosti postavljanja odgovarajuće bilance kojom se opisuje stvarno stanje u procesu. Za primjenu materijalne bilance potrebno je potpuno poznavanje ulaznih i izlaznih veličina. Kod složenih procesa u kojima se pojavljuju nekontrolirana ispuštanja neće biti moguće utvrditi emisiju postavljanjem



Slika 1 – procjena točnosti emisija

materijalne bilance. No, postoje i procesi kod kojih su bilance relativno jednostavne i daju sasvim zadovoljavajuće rezultate. Konačno, rezultati dobiveni direktnim mjerenjima emisije najviši su na ljestvici točnosti, ali i cijene koštanja. Pri tome će opet najvjerodostojnije podatke dati kontinuirana mjerenja, dok će se sustavnim i pojedinačnim mjerenjima dobiti niža razina točnosti. Odabir vrste mjerenja ovisit će o tipu zagađivača.

## PRIKAZ I ANALIZA REZULTATA

U ovome radu obrađeni su podaci prikupljeni sa 30 uređaja za loženje (kotlova) koji kao gorivo koriste prirodni plin. Snage kotlova kreću se u rasponu od 0,25 MW do 16 MW, s pretlačnim automatskim plamenicima.

### Mjerenja emisija

Mjerenja su obavljena propisanim metodologijama uzorkovanja [3,4] da bi se osigurali reprezentativni podaci. Za prihvatljivost izmjerenih rezultata bitan je ispravan odabir mjesta uzorkovanja, broja i rasporeda mjernih točaka, vremena uzorkovanja kao i ostvarivanje izokinetičkih uvjeta strujanja u uređaju za mjerenje. U najčešćim slučajevima mjerenje emisije iz kotlova obavlja se na dimovodnom kanalu (dimnjači).

Mjerenje koncentracije CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  u ispušnom plinu obavljeno je mjernim uređajem MSI COMPACT proizvođača Dräger, koji ima tipno odobrenje

Državnog zavoda za normizaciju i mjeriteljstvo. Metoda mjerenja je elektrokemijska. Koncentracija krutih čestica je određena gravimetrijskom metodom. Uzorkovanje krutih čestica u otpadnom plinu obavljeno je pomoću uređaja STL DUST SAMPLER. Za skupljanje uzorka korišten je filter papir s porama koje zadržavaju čestice manje od  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Volumen dimnih plinova izračunat je na temelju potrošnje goriva i izmjerene količine kisika u ispušnom plinu, tzv. pretička zraka ( $\lambda$ ). Mjerene su i odnosne veličine; temperatura izlaznih plinova i temperatura zraka te atmosferski tlak.

Rezultati mjerenja iskazuju se kao masena koncentracija pojedine tvari ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , krute čestice) u suhom otpadnom plinu temperature  $273\text{ K}$  i tlaka  $101,3\text{ kPa}$ . Koncentracija  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  i krutih čestica iskazuje se u odnosu prema zadanom volumnom udjelu kisika od  $3\%$  [5].  $\text{CO}_2$  je izračunat na temelju izmjerene koncentracije kisika.

Na jednom izvoru obavljena su tri uzorkovanja za svaku tvar, a podatak je prikazan kao njihova srednja vrijednost.

#### Masena bilanca

Prilikom određivanja emisije masenom bilancom primjenjeni su izrazi za proračun potrebnog minimalnog volumena kisika iz zraka za proces potpune oksidacije pojedine komponente prirodnog plina. U slučaju dovoljne količine kisika potrebne za izgaranje pretpostavlja se potpuno izgaranje, tj. da sva količina ugljika iz plina oksidira u  $\text{CO}_2$ , i ne predviđa se nastajanje  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  i krutih čestica. Ako tijekom izgaranja nema dovoljno kisika, tada je masenom bilancom moguće izračunati količinu  $\text{CO}$  koja se javlja kod nepotpunog izgaranja. Za postavljanje bilance treba poznavati dodatne veličine (Mollierova karakteristika goriva i faktor izgorenosti ugljika). Materijalnom bilancom nije moguće proračunati količinu termalnog  $\text{NO}_x$  [6].

Uobičajeni sastav prirodnog plina koji isporučuje INA-Naftaplin prikazan je u tablici 1 [7].

#### Emisijski faktori

Za proračun emisija primjenom emisijskih faktora korišteni su faktori publicirani u priručniku Europske agencije za okoliš [8]. Navedeno je više emisijskih faktora za pojedinu tvar, a u ovome radu su uzeti emisijski faktori, američki AP-42, [9] i europski IPCC [10]. Provedena je usporedba i sa emisijskim faktorima koji se koriste u Velikoj Britaniji [11]. U radu su nazvani UK. Iz sva tri izvora korišteni su emisijski faktori za kotlove snage do  $30\text{ MW}$ .

U svrhu što jasnije usporedbe rezultata, masene koncentracije emisija štetnih plinova dobivene mjerenjima svedene su na masenu emisiju po  $\text{m}^3$  potrošenog prirodnog plina.

U tablici 2 su vrijednosti izmjerenih emisija prikazane kao srednje vrijednosti. Za emisije  $\text{CO}_2$  i  $\text{NO}_x$  dobivena je srednja vrijednost na osnovi 30 izmjerenih vrijednosti (N), za  $\text{CO}$  N= 28, a za krute čestice N= 18.

Tablica 1: Uobičajeni sastav prirodnog plina koji isporučuje INA-Naftaplin

| Sastav                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | $\text{CO}_2$ | $\text{N}_2$ | $\text{CH}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_6$ | $\text{C}_3\text{H}_8$ | n-<br>$\text{C}_4\text{H}_{10}$ | i-<br>$\text{C}_4\text{H}_{10}$ | n-<br>$\text{C}_5\text{H}_{12}$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------|---------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| vol %                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0,41          | 1,53         | 95,31         | 2,21                   | 0,32                   | 0,09                            | 0,06                            | 0,06                            | 0,01                         |
| gornja ogrjevna moć ( $25^\circ\text{C}$ ; $1013,25\text{ mbar}$ ): $40152\text{ kJ/m}^3$<br>donja ogrjevna moć ( $25^\circ\text{C}$ ; $1013,25\text{ mbar}$ ): $36218\text{ kJ/m}^3$<br>gustoća ( $0^\circ\text{C}$ ; $1013,25\text{ mbar}$ ): $0,753\text{ kg/m}^3$<br>molekulska masa: $16,535\text{ kg/mol}$ |               |              |               |                        |                        |                                 |                                 |                                 |                              |

Tablica 2: Prikaz količine emisija  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  i krutih čestice dobivenih mjerenjima, bilancom i emisijskim faktorima svedeno na  $\text{m}^3$  goriva

| Tvar          | Jedinice                 | Izmjerena emisija <sup>1)</sup> | Emisija na osnovi bilance | Emisijski faktori <sup>3)</sup> |      |                       |
|---------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|------|-----------------------|
|               |                          |                                 |                           | AP-42                           | IPCC | UK                    |
| $\text{CO}_2$ | [g/ $\text{m}^3$ goriva] | 2040                            | $1890^{2)}$               | 1820                            | 2010 | 2010                  |
| $\text{CO}$   | [g/ $\text{m}^3$ goriva] | 0,18                            | -                         | 1,28                            | 0,35 | 0,296                 |
| $\text{NO}_x$ | [g/ $\text{m}^3$ goriva] | 2,06                            | -                         | 1,52                            | 1,74 | 1,67                  |
| krute čestice | [g/ $\text{m}^3$ goriva] | 0,03                            | -                         | 0,115                           | -    | $1,65\text{ }10^{-7}$ |

1) srednje vrijednosti

2) potpuno izgaranje

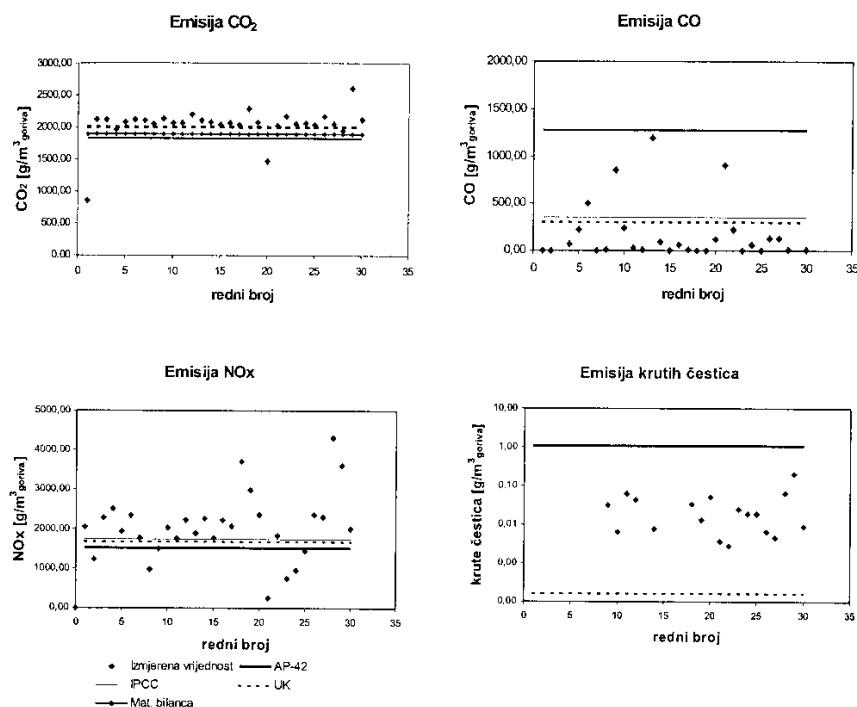
3) za kotlove <30 MW

Na slici 2 prikazani su izmjereni podaci i vrijednosti emisija procijenjeni bilancom te prema emisijskim faktorima AP-42, IPCC i UK.

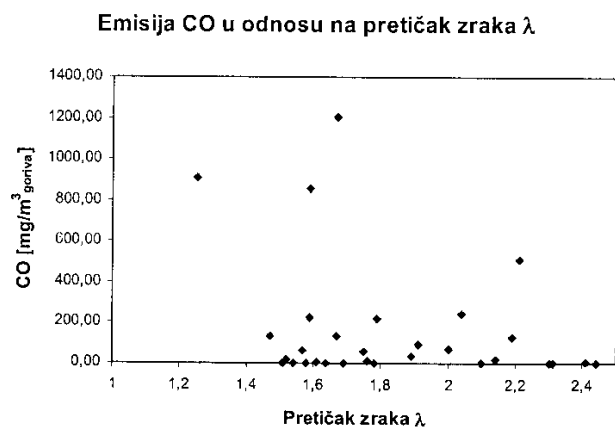
Mjerena vrijednost emisije  $\text{CO}_2$  usporediva je s IPCC i UK, dok AP-42 daje najlošiju procjenu emisije.

Mjerenjem je utvrđeno da za  $30\%$  ispitanih kotlova nema emisije  $\text{CO}$ . Što se tiče procjene emisijskim faktorima redosljed točnost je kao i za prethodni parametar. Mjerenja su pokazala da postoji emisija  $\text{CO}$  unatoč pretičku zraka znatno većem od 1, a što upućuje na nepotpunost sagorijevanja, a razlozi mogu biti preniska temperatura u ložištu, neodgovarajući dotok goriva ili čak prevelika količina zraka za izgaranje. Na slici 3 prikazana je ovisnost izmjerene emisije  $\text{CO}$  i pretička zraka. Emisija  $\text{NO}_x$  je "potcijenjena" emisijskim faktorima. Mjerenja pokazuju znatno više emisije za gotovo  $77\%$  ispitanih kotlova.

Kod procjene emisije krutih čestica emisijski faktori AP-42 i UK se uvelike razlikuju u iznosima, a izmjerene vrijednosti se ne mogu usporediti niti s jednim od njih.



Slika 2 – usporedba izmjerenih vrijednosti emisija s emisijskim faktorima i procjenom iz materijalne bilance



Slika 3 – količina emisije CO u ovisnosti o pretičku zraka  $\lambda$

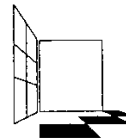
## ZAKLJUČAK

Na osnovi izmjerenih podataka emisija pojedinih tvari te njihovom usporedbom s emisijskim faktorima i procjenom pomoću materijalne bilance može se zaključiti sljedeće:

- materijalna bilanca za procese izgaranja u kotlovima je nedostatna jer predviđa emisiju samo CO<sub>2</sub> pri pretičku zraka većem od 1;
- usporedbom mjerenih podataka emisije s emisijskim faktorima, bolje slaganje su pokazali europski izvori (IPCC, UK) od američkih (AP-42);
- količina emisije CO, NO<sub>x</sub> i krutih čestica neposredno ukazuje na stanje pojedinog ispusta pa je za stvarnu ocjenu potrebno obaviti sustavna odnosno pojedinačna mjerenja. Time se utvrđuje stvarno stanje i mogućnost smanjenja emisija određenim primarnim (regulacija smjese za gorenje i održavanje uređaja, upotreba odgovarajućih goriva) ili sekundarnim postupcima (obrada ispušnih plinova, katalitički postupci);
- procjena emisije emisijskim faktorima prikladna je kod prikaza općeg stanja emisije za pojedinu skupinu ispusta (npr. nacionalni izvještaji o količini emisije);
- na temelju prikupljenog većeg broja izmjerenih podataka o emisijama pojedinih tvari moguće je procijeniti "nacionalne" emisijske faktore kojim bi bilo moguće točnije opisati prosječnu emisiju iz pojedine skupine uređaja za loženje. U takvim emisijskim faktorima bile bi sadržane karakteristike goriva, vrste uređaja za loženje, ali i opća razina održavanja uređaja, vezana uz određeno regionalno područje.

## Literatura:

- [1] Pravilnik o katastru emisija u okoliš, N.N., br. 36/96.
- [2] Emission factor documentation for AP-42 section Introduction, Eastern research group, Morrisville; 1995.
- [3] HRN ISO 9096: 1992, Stationary source emissions – Determination of concentration and mass flow rate of particulate material in gas-carrying ducts – Manual gravimetric method.
- [4] HRN ISO 10396: 1997 – Stationary source emissions – Sampling for the automated determination of gas concentrations
- [5] Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, N.N., br.140/97.
- [6] A. Galović, Nauka o toplini 2, FSB, Zagreb, 1991.
- [7] Strelec & Suradnici, Plinarski priručnik, Energetika marketing, Zagreb, 1995.
- [8] Atmospheric Emission Inventory guidebook; European Environment Agency, 1996.
- [9] Emission factor documentation for AP-42 section 1.4 Natural gas combustion; Eastern research group, Morrisville; 1998.
- [10] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), World Meteorological Organization (WMO) and United Nations Environment Programme (UNEP)
- [11] The UK Emission factor database; [www.rsk.co.uk](http://www.rsk.co.uk)



Jurić, Ž.<sup>1</sup>, Slipac, G.<sup>2</sup>

## **Analiza energetskeg sektora sa stajališta emisije stakleničkih plinova**

**Sažetak:** U članku se daje pregled emisija stakleničkih plinova iz energetike, doprinos tih emisija ukupnim emisijama na području Republike Hrvatske te usporedba s odgovarajućim emisijama drugih europskih zemalja. Analiziran je razvoj energetskeg sektora sa stajališta emisije stakleničkih plinova. Polazište za analizu je "business-as-usual" scenarij razvoja energetike, određen Nacrtom strategije energetskeg razvitka Republike Hrvatske. U radu su razmatrane mogućnosti smanjenja emisije stakleničkih plinova u odnosu na "business-as-usual" scenarij. Analizirane su mjere u sektorima energetske potrošnje (industrija, promet, kućanstva i usluge) i elektroenergetici, pri čemu su određeni potencijali smanjenja emisije i marginalni troškovi promatranih mjera. Na kraju su prikazane i očekivane projekcije emisija stakleničkih plinova iz energetskeg sektora, koje ukazuju na velike teškoće pri ispunjavanju obveze iz Kyoto protokola.

**Ključne riječi:** Emisija, staklenički plin, energetika, mjere za smanjenje emisije

## **The Greenhouse Gas Emission Analysis of Energy Sector**

**Summary:** The overview of GHG emission from power sector, contribution of those emission to total emission on the territory of Croatia and comparison with appropriate emission in other European countries are given in the article. The greenhouse gas emission aspects of Energy sector development is analysed. The base for analysis is "business-as-usual" scenario of Energy sector development, determined by Draft of National Energy Strategy. The possibilities of GHG emission reduction in comparison to the "business-as-usual" scenario are considered. Possible mitigation measures in energy consumption sectors (services, residential sector, industry, and transportation) and in power sector are being analyzed. The GHG emission mitigation potential and the marginal costs of considered measures are determined. At the end, expected GHG emission projections in Energy sector are shown. Those projections indicate the large difficulties in achieving of Kyoto obligations.

**Key words:** Emission, Greenhouse Gas (GHG), Energy Sector, Mitigation Measures

---

<sup>1</sup> Željko Jurić, EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša

<sup>2</sup> Goran Slipac, HEP – Sektor za razvoj

## 1. Uvod

U travnju 2001. godine je završena radna verzija Prvog nacionalnog izvješća Konvenciji o promjeni klime [1] u okviru kojeg je određena emisija stakleničkih plinova, analizirane moguće mjere za smanjenje emisija te procijenjen očekivani utjecaj i mogućnost prilagodbe ekosustava na klimatske promjene. Izrada Izvješća je obveza Republike Hrvatske prema Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC).

Republika Hrvatska je ratificirala Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC) i time se obvezala zadržati emisiju stakleničkih plinova ispod razine emisije iz 1990. godine, dok se za sada neratificiranim Kyoto protokolom za Hrvatsku predviđa 5 postotno smanjenje emisije stakleničkih plinova. Kyoto obveza se odnosi na prosjek emisije stakleničkih plinova za godine 2008. do 2012. i godine nakon 2012., u odnosu na baznu 1990. godinu.

U ovom radu je analizirana emisija stakleničkih plinova, potencijal i troškovi mjera za smanjenje emisije te očekivane projekcije emisija iz energetskeg sektora, određeni u okviru Prvog nacionalnog izvješća.

Prikazane su emisije stakleničkih plinova za razdoblje od 1990. do 1995. godine, istaknut je udio u ukupnim emisijama na području Republike Hrvatske te je emisija uspoređena s odgovarajućom emisijom drugih Aneksa I zemalja<sup>1</sup>.

Analiziran je mogući razvoj energetskeg sektora sa stajališta emisije stakleničkih plinova. Polazište za analizu je *business-as-usual* scenarij razvoja energetike, određen Nacrtom strategije razvoja energetike Republike Hrvatske. Razmatrane su moguće mjere za smanjenje emisije stakleničkih plinova u odnosu na emisiju prema *business-as-usual* scenarij razvoja energetike. Analizirane su mjere u sektorima energetske potrošnje (industrija, promet, usluge i kućanstva) i elektroenergetici, a zasnivaju se na većoj uporabi obnovljivih izvora energije i efikasnijem korištenju energije fosilnih goriva.

U cilju ispunjavanja preuzetih i očekivanih međunarodnih obveza, određene su i projekcije emisija, za *business-as-usual* scenarij, ali i za scenarij s primjenom analiziranih mjera. Projekcije ukazuju na teškoće u ispunjavanju potencijalnih Kyoto obveza, posebice ukoliko se u kvotu bazne 1990. godine ne zbroje emisije iz termoelektrana u Bosni i Hercegovini te Srbiji, koje su u 1990. godini radile za potrebe hrvatskog elektroenergetskog sustava.

## 2. Emisije stakleničkih plinova

Emisija stakleničkih plinova iz energetike je određena u skladu s IPCC<sup>2</sup> metodologijom propisanom od strane Konvencije (UNFCCC), pri čemu se pod energetikom podrazumijeva izgaranje goriva u stacionarnim i mobilnim izvorima te fugalna emisija iz goriva [2].

Emisija najvažnijeg stakleničkog plina CO<sub>2</sub> je uglavnom posljedica izgaranja fosilnih goriva, te je IPCC metodologijom predviđen detaljniji proračun. Metodologijom su razrađena dva pristupa: Referentni i Sektorski. Referentni pristup je temeljen na podacima o proizvodnji, uvozu i izvozu fosilnih goriva te podacima o saldu skladišta i gorivu potrebnom za međunarodni zračni i voden promet. Sektorski pristup, znatno detaljniji, se temelji na potrošnji fosilnih goriva u različitim sektorima energetske potrošnje (industrija, promet, kućanstva, usluge i dr.), termoelektskim objektima (termoelektrane i toplane) i postrojenjima za pretvorbu energije (npr. rafinerije). Podaci o količinama utrošenog goriva preuzeti su iz nacionalne energetske bilance [3]. Provjerom podudaranja rezultata oba pristupa ujedno je ostvarena i kontrola proračuna.

Do emisije CO<sub>2</sub> dolazi i izgaranjem biomase i drugog biogoriva. Međutim, po preporukama IPCC metodologije proračuna, ta emisija ne ulazi u ukupnu nacionalnu emisiju jer se radi o obnovljivom izvoru energije.

Doprinos ostalih stakleničkih plinova (CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub>O) ukupnoj emisiji stakleničkih plinova uslijed izgaranja goriva je gotovo zanemariv (oko 1 posto), te je za njih primijenjena jednostavnija metoda proračuna. Osnova proračuna je potrošeno gorivo u različitim energetskeg sektorima, grupirana prema agregatnom stanju na osnovna fosilna goriva: ugljen, prirodni plin i loživo ulje, te biogorivo.

Osim emisije uslijed izgaranja fosilnih goriva u energetskeg sektoru se izračunava i fugalna emisija goriva, odnosno emisija koja nastaje pri proizvodnji, transportu, preradi, skladištenju i distribuciji fosilnih goriva. Pri takvim aktivnostima dolazi do emisije prvenstveno CH<sub>4</sub>, a u manjim iznosima i emisija NMVOC, CO, NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub>. Fugalna emisija metana iz ugljena te nafte i plina određena je, uz konsultacije sa stručnjacima iz INE, uporabom prosječnih faktora emisije predloženih u "Revised 1996 IPCC Guidelines for National GHG Inventories" [4]. Podaci o iskopu ugljena, odnosno proizvodnji, pretovaru, transportu, preradi, skladištenju i potrošnji nafte i plina su preuzeti iz nacionalne energetske bilance. Ukupne emisije stakleničkih plinova iz energetike, svedena na ekvivalentnu emisiju CO<sub>2</sub>, za razdoblje od 1990. do 1995. godine su prikazane u tablici 1.

Emisija koja je nastala kao posljedica izgaranja goriva za potrebe međunarodnog zračnog i vodenog prijevoza se prikazuje izdvojeno i nije uključena u ukupnu nacionalnu emisiju.

Energetika je glavni uzročnik antropogene emisije stakleničkih plinova s doprinosom od oko 70 posto (slika 1), a od toga se oko 90 posto odnosi na emisiju uslijed izgaranja fosilnih goriva. Promatrajući samo udjel u ukupnoj emisiji CO<sub>2</sub>, energetika sudjeluje s oko 90 posto.

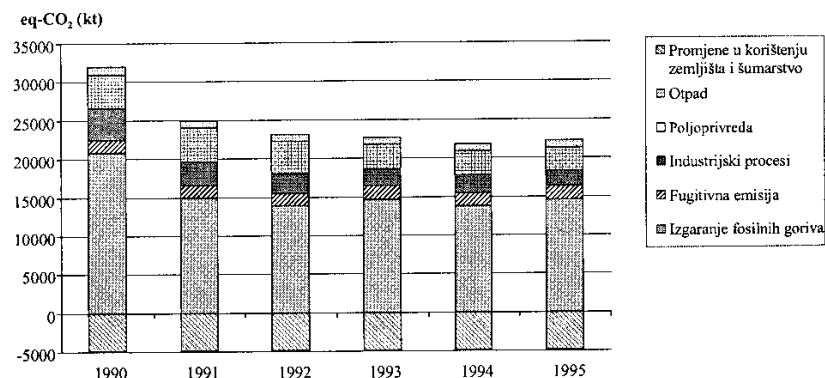
Ukoliko se usporede emisije CO<sub>2</sub> uslijed izgaranja fosilnih goriva po stanovniku u Hrvatskoj u 1990. i 1995. godini s odgovarajućim emisijama zemalja Aneksa I u 1995. godini [5], jasno je vidljivo da su "naše" emisije izuzetno male (slika 2).

<sup>1</sup> Aneks I zemlje su zemlje potpisnice Kyoto protokola i za njih je određen postotak smanjenja/povećanja emisije stakleničkih plinova u odnosu na baznu godinu

<sup>2</sup> IPCC – Intergovernmental Panel of Climate Change

Tablica 1: Emisije stakleničkih plinova iz energetike, godine 1990.-1995.

| eq-CO <sub>2</sub> (kt)                                                      |                                     |             | 1990. | 1991. | 1992. | 1993. | 1994. | 1995. |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Izgaranje u termoenergetskim objektima i postrojenjima za pretvorbu energije |                                     |             | 5914  | 3859  | 4528  | 5199  | 3935  | 4473  |
| Izgaranje u industriji                                                       |                                     |             | 6577  | 4756  | 3748  | 3676  | 3832  | 3634  |
| Promet                                                                       | Domaći zračni                       |             | 298   | 82    | 32    | 65    | 65    | 89    |
|                                                                              | Cestovni                            |             | 3505  | 2600  | 2503  | 2679  | 2897  | 3064  |
|                                                                              | Željeznički                         |             | 138   | 147   | 97    | 101   | 95    | 107   |
|                                                                              | Domaći vodeni                       |             | 134   | 108   | 167   | 122   | 88    | 99    |
| Ostali sektori                                                               | Usluge                              |             | 791   | 549   | 395   | 491   | 555   | 604   |
|                                                                              | Kućanstva                           |             | 2178  | 1855  | 1559  | 1444  | 1463  | 1689  |
|                                                                              | Poljoprivreda / šumarstvo / ribolov | Stacionarni | 99    | 125   | 111   | 78    | 55    | 58    |
|                                                                              |                                     | Mobilni     | 744   | 606   | 529   | 562   | 591   | 525   |
| Ostali izvori (neraspoređeno)                                                |                                     |             | 439   | 246   | 189   | 194   | 199   | 193   |
| Fugitivna emisija                                                            | Ugljen                              |             | 49    | 102   | 34    | 32    | 29    | 23    |
|                                                                              | Tekuće gorivo i prirodni plin       |             | 1602  | 1540  | 1574  | 1881  | 1692  | 1795  |
| Ukupno                                                                       |                                     |             | 22468 | 16575 | 15468 | 16526 | 15494 | 16353 |
| Memo: Međunarodni vodeni promet                                              |                                     |             | 109   | 72    | 81    | 115   | 139   | 102   |
| Memo: Međunarodni zračni promet                                              |                                     |             | 204   | 17    | 47    | 132   | 201   | 177   |

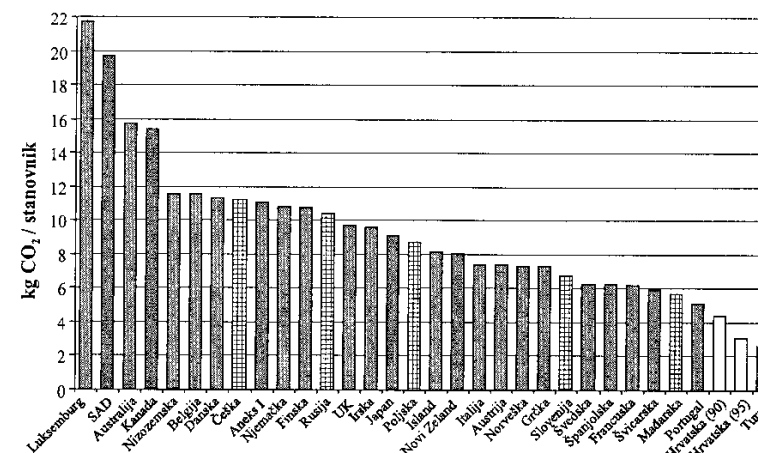


Slika 1: Udio energetike u ukupnim emisijama stakleničkih plinova, godine 1990.-1995.

Nekoliko je bitnih razloga za relativno male emisije iz energetskeg sektora, a to su:

- veliki udjel proizvodnje električne energije bez direktne emisije stakleničkih plinova (hidroelektrane i NE Krško),
- znatan uvoz električne energije,
- veliki udjel prirodnog plina, a mali ugljena u energetskeg potrošnji,
- mali broj energetskeg intenzivnih industrijskeg objekata i
- mala energetskeg potrošnja po stanovniku.

Zbog svega toga, potencijal smanjenja emisije stakleničkih plinova nije tako velik.

Slika 2: Usporedba specifičnih emisija CO<sub>2</sub> uslijed izgaranja fosilnih goriva po stanovniku

### 3. Mjere za smanjenje emisije

U okviru Prvog nacionalnog izvješća prema Konvenciji o promjeni klime analiziran je veliki broj mjera u sektorima energetskeg potrošnje (industrija, promet, usluge i kućanstva) te mjere u elektroenergetici.

Da bi se mogao vrjednovati doprinos pojedine mjere smanjenju emisije stakleničkih plinova, bilo je potrebno analizirati razvoj energetskeg sektora Republike Hrvatske, određen u okviru “Nacrta strategije energetskeg razvika Republike Hrvatske” [6]. Analizirana su dva scenarija razvoja, jedan klasični scenarij bez aktivnih mjera države s uobičajenom dinamikom promjena odnosa i tehnologija u energetskeg sektoru (“*business-as-usual*”), a drugi je scenarij izrazito ekološki (“*mitigation*”), s izrazito aktivnim mjerama države.

Temeljne značajke promatranih scenarija su:

- “*business-as-usual*” scenarij se temelji na pretpostavci usporenog uključivanja novih tehnologija u energetskeg sustav te nedostatnoj aktivnosti države u reformi i restrukturiranju energetskeg sektora. To znači manju skrb države za institucionalnu i organizacijsku reformu, izostanak potpore energetskeg efikasnosti i obnovljivim izvorima energije i zaštiti okoliša.
- “*mitigation*” scenarij polazi od pretpostavke da će globalni problem antropogene emisije stakleničkih plinova i koncept održivog razvika na svjetskeg razini, već do 2020. godine, osjetno djelovati na preusmjeravanje sveukupne svjetske industrije i cijelog gospodarstva. Doći će do veće primjene izrazito energetskeg efikasne tehnologije i obnovljivih izvora energije. Naravno, to bi značilo i znatno smanjenje potrošnje fosilnih goriva. Takav razvoj događaja bi nedvojbeno imao utjecaj na hrvatsko gospodarstvo i energetskeg sektor. Procjena je da bi se značajniji efekti mogli očekivati nakon 2015. godine.

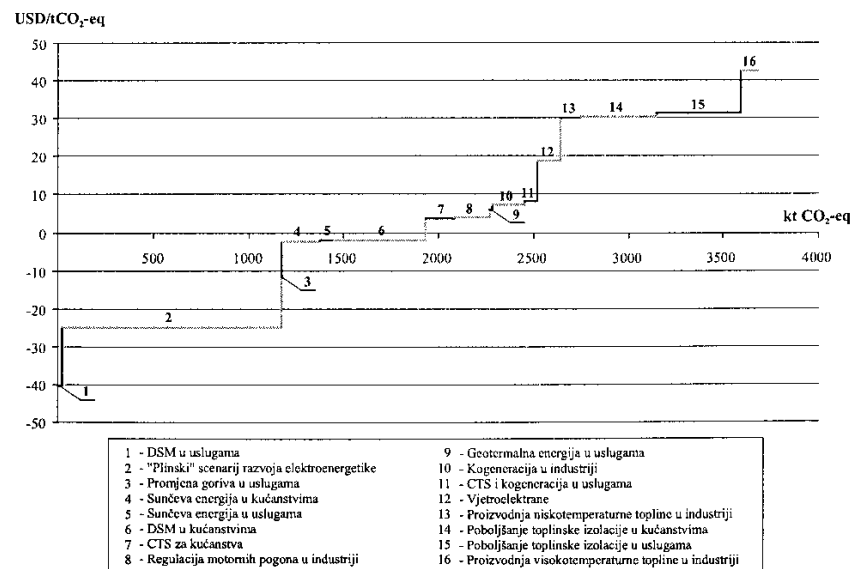
Podloga za oba scenarija je referentni scenarij gospodarskog rasta i bitnih odrednica potrošnje energije u svim sektorima potrošnje energije.

Razlika između potrošnje i strukture potrošnje energije u opisanim scenarijima, može se pripisati mjerama za smanjenje emisije stakleničkih plinova. Na taj način su definirane mjere u sektorima energetske potrošnje, koje su temeljene na efikasnijem korištenju energije i uporabi obnovljivih izvora energije [7].

Međutim, u okviru Nacrta strategije razvoja energetike razmatran je samo jedan scenarij razvoja elektroenergetskog sektora. Taj scenarij se temelji na potrebi diverzifikacije fosilnih goriva za proizvodnju električne energije i forsiranoj izgradnji hidroelektrana. Odnosno, predviđa se ulazak u pogon i dvije termoelektrane na ugljen do 2020. godine, ukupne snage oko 1000 MW. Budući da scenarij nije tako povoljan sa stajališta emisije stakleničkih plinova, analizirano je i nekoliko dodatnih mjera u elektroenergetici [8] – alternativni “plinski” scenarij, moguće uštede u prijenosu i distribuciji električne energije, te potencijali vjetro-elektrana, malih hidroelektrana te korištenje biomase za kogeneracijsku proizvodnju električne i toplinske energije.

Potencijali mjera u sektorima energetske potrošnje i elektroenergetici, u 2010. i 2020. godini, prikazani su u tablici 2.

Najveća je nesigurnost vezana za potencijal korištenja biomase. S obzirom da se radi o znatnom potencijalu, prioritetno je utvrditi stvarne mogućnosti korištenja biomase, u sektoru proizvodnje električne energije i svim sektorima neposredne potrošnje energije.



Slika 3: Krivulja graničnih troškova mjera za smanjenje emisije u energetici

Krivulja marginalnih troškova mjera za smanjenje emisije u energetici prikazana je na slici 3. Marginalni troškovi izračunavaju se kao razlika ekvivalentnih godišnjih troškova referentnog rješenja (ili scenarija) u odnosu na mitigation rješenje (ili scenarij). Primjerice, marginalni trošak primjene vjetro-elektrana predstavlja razliku između godišnjih troškova proizvodnje električne energije iz vjetroelektrana i proizvodnje električne energije iz parka termoelektrana u referentnom scenariju. U proračunima je korištena diskontna stopa od 8 posto, a proračun je temeljen na metodologiji iz literature “Economics of Greenhouse Gas Limitations” [9].

Tablica 2: Mjere za smanjenje emisije stakleničkih plinova u energetici, godine 2010. i 2020.

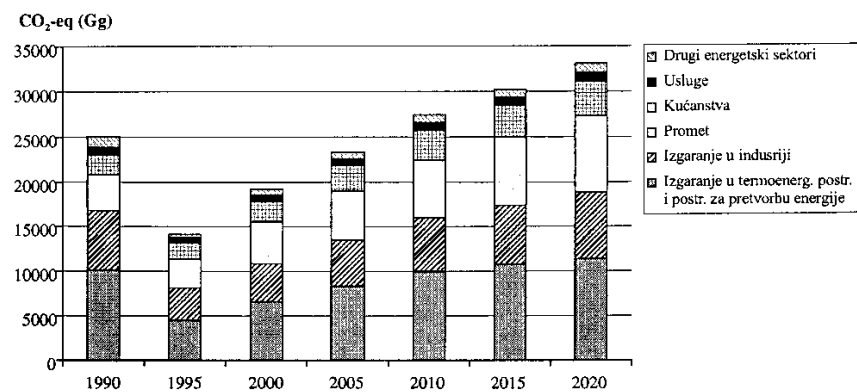
| Mjere u energetici                                                       | eq-CO <sub>2</sub> (kt) |               |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------|
|                                                                          | 2010                    | 2020          |
| <b>Elektroenergetika</b>                                                 |                         |               |
| Plinski scenarij                                                         | 1145,5                  | 2689,6        |
| Uštede u prijenosu i distribuciji električne energije                    | 47,6                    | 56,5          |
| Vjetro-elektrane                                                         | 127,1                   | 219,9         |
| Male hidroelektrane                                                      | 117,9                   | 102,0         |
| Korištenje biomase u kogeneraciji (proizvodnja električne energije)      | 252,8                   | 433,1         |
| <b>Industrija</b>                                                        |                         |               |
| Regulacija motornih pogona                                               | 187,2                   | 310,7         |
| Doprinos kogeneracijskih postrojenja                                     | 164,0                   | 551,5         |
| Efikasnija proizvodnja nisko-temp. topline                               | 98,3                    | 81,9          |
| Efikasnija proizvodnja visoko-temp. topline                              | 87,9                    | 76,4          |
| <b>Promet</b>                                                            |                         |               |
| Mjere u međugradskom putničkom prometu                                   | 39,7                    | 118,2         |
| Mjere u gradskom putničkom prometu                                       | 0,0                     | 97,1          |
| Mjere u robnom prometu                                                   | 0,0                     | 573,5         |
| Povećanje korištenja biodizela i vodika                                  | 99,6                    | 327,5         |
| <b>Usluge</b>                                                            |                         |               |
| Ušteda električne energije za ne-toplinske namjene (DSM)                 | 25,2                    | 43,1          |
| Promjena goriva (prirodni plin – tekuće gorivo)                          | 2,4                     | 0,0           |
| Povećanje korištenja sunčeve energije                                    | 79,4                    | 138,2         |
| Povećanje korištenja geotermalne energije                                | 17,2                    | 28,3          |
| Povećanje korištenja CTS-a i kogeneracija                                | 70,6                    | 148,1         |
| Poboljšanje toplinske izolacije                                          | 443,5                   | 639,7         |
| <b>Kućanstva</b>                                                         |                         |               |
| Povećanje korištenja sunčeve energije                                    | 197,1                   | 529,4         |
| Ušteda električne energije za netoplinske namjene (DSM)                  | 484,0                   | 0,0           |
| Povećanje korištenja CTS-a                                               | 147,2                   | 334,3         |
| Poboljšanje toplinske izolacije                                          | 403,4                   | 806,0         |
| Korištenje biomase za dobivanje toplinske energije (kogen. + kotlovnice) | 701,2                   | 1358,7        |
| <b>Ukupni potencijal</b>                                                 | <b>4938,8</b>           | <b>9663,7</b> |

Za analiziranu 2010. godinu, najekonomičnijim se pokazala primjena štednih žarulja u uslužnom sektoru (-42,2 USD/t), ali je potencijal smanjenja emisije prilično mali (25 kt CO<sub>2</sub>). Primjena DSM mjera u kućanstvima podrazumijeva uz uporabu štednih žarulja i efikasnije hladnjake i zamrzivače i ima nešto nepovoljnije marginalne troškove (-3,8 USD/t) ali veći potencijal (484 kt CO<sub>2</sub>). Veoma povoljna opcija sa stajališta potencijala smanjenja emisije CO<sub>2</sub> i ukupnih troškova je "pliniski" scenarij razvoja elektroenergetskog sustava. Na taj način bi emisija bila manja za oko 4 posto (1146 kt CO<sub>2</sub>) u odnosu na *business-as-usual* scenarij, dok bi troškovi primjene mjere bili negativni (-24,6 USD/t). Znatno potencijal i negativne troškove ima još jedino primjena sunčeve energije u kućanstvima i uslugama.

Prikazani potencijali za smanjenje emisije stakleničkih plinova i marginalni troškovi pojedinih mjera su po prvi put određeni u okviru Prvog nacionalnog izvješća prema UNFCCC-u. Dobiveni rezultati su zadovoljavajući za analize na razini cijelog energetskeg sektora, međutim prije primjene pojedinih mjera bit će potrebna detaljnija razmatranja, naročito za određivanje troškova te mehanizama provedbe mjera.

#### 4. Projekcija emisije stakleničkih plinova

Za scenarij razvoja energetskeg sektora - *business-as-usual* procijenjena je buduća neposredna energetska potrošnja te potrošnja energenata u elektroenergetskom sektoru [1]. Projekcije potrošnje fosilnih oblika energije, uz primjenu odgovarajućih faktora emisije preporučenih IPCC metodologijom, omogućile su određivanje projekcije emisije stakleničkih plinova. Na slici 4 se može uočiti značajan rast emisije stakleničkih plinova prema *business-as-usual* scenariju. Najznačajniji porast se očekuje u elektroenergetskom sektoru, kao posljedica ulaska dvije termoelektrane na ugljen, te u prometu zbog trenda povećanja broja i mobilnosti motornih vozila.

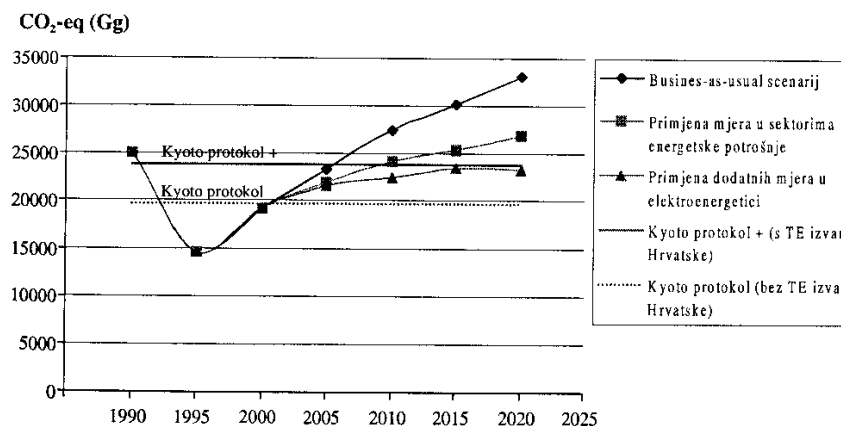


Slika 4: Projekcija emisije stakleničkih plinova za referentni scenarij u energetici

Potrebno je napomenuti da za sada nisu određene projekcije fugitivnih emisija metana, niti su analizirane mjere za smanjenje tih emisija. Očekuje se da će više pouzdanih podataka o fugitivnim emisijama biti na raspolaganju za izradu Drugog nacionalnog izvješća, što bi podiglo razinu proračuna emisije i omogućilo određivanje mjera i izradu projekcija.

Primjena razmatranih energetskeg mjera bitno se ublažava očekivani porast emisije stakleničkih plinova, što je prikazano na slici 5. Na slici je ucrtana i Kyoto obveza, s i bez emisija iz termoelektrana izvan Hrvatske, koje su u baznoj 1990. godini radile za potrebe hrvatskog elektroenergetskog sustava. Obveze iz Kyoto protokola se odnose na ukupnu nacionalnu emisiju, dok je ovdje pretpostavljen isti cilj samo za energetskegi sektor.

Procjena mogućeg smanjenja emisije je prilično optimistična i može se ostvariti uz idealno okruženje poticajnih faktora, očekivani socio-gospodarski razvoj Hrvatske i značajnu međunarodnu potporu. Iz slike 5 se vidi da se uz primjenu svih analiziranih mjera može ispuniti obveza iz Kyoto protokola ako bi se u kvotu temeljne 1990. godine uključile emisije iz termoelektrana izvan Hrvatske (4,3 mil. tona CO<sub>2</sub>). U protivnom, prema sadašnjim analizama, Kyoto obvezu nije moguće ispuniti.



Slika 5: Projekcija emisije stakleničkih plinova iz energetike

#### 5. ZAKLJUČAK

U radu su prikazane emisije, mjere za smanjenje emisije i projekcije emisija stakleničkih plinova iz sektora energetike. Izradom očekivanih projekcija, s i bez mjera za smanjenje emisije, uočavaju se moguće poteškoće u ispunjenju obveza iz Kyoto protokola.

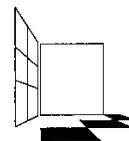
Usporedbom emisije CO<sub>2</sub> uslijed izgaranja goriva u Hrvatskoj s odgovarajućim emisijama drugih Aneksa I zemalja, jasno je da je emisija u Hrvatskoj izuzetno mala. Nekoliko je bitnih razloga za tako malu emisiju, a to su: veliki udjel proizvodnje

električne energije bez direktne emisije stakleničkih plinova (hidroelektrane i NE Krško), znatni uvoz električne energije, veliki udjel prirodnog plina, a mali ugljena u energetske potrošnji, mali broj energetski intenzivnih industrijskih objekata i mala energetska potrošnja po stanovniku. Obvezama iz Kyoto protokola potrebno je tu relativno malu emisiju još dodatno smanjiti za 5 posto.

Uz očekivani gospodarski razvoj i očekivanu energetske potrošnje fosilnih goriva, Hrvatska će već za nekoliko godina imati emisije stakleničkih plinova na razini emisije iz baze 1990. godine. Drugim riječima, ukoliko stupe na snagu obveze iz Kyoto protokola, nakon ratifikacije u Saboru Republike Hrvatske te ratifikacije u dovoljnom broju zemalja članica Konvencije (55 zemalja koje imaju najmanje 55 posto svjetske emisije stakleničkih plinova), zahtijevat će se od Hrvatske ispunjenje obveze ili će vjerojatno Hrvatska snositi ekonomske posljedice za svoje prekoračenje limita. Budući da se radi o velikim novcima, 70 do 80 milijuna USD godišnje ukoliko emisija bude prema *business-as-usual* scenariju i uz pretpostavljenu cijenu od 10 USD po toni potrebnog smanjenja emisije CO<sub>2</sub> (moguće su i znatno veće cijene - do 50 USD/t), neophodno je iskorištenje što većeg potencijala mjera za smanjenje emisije. To u energetici znači što veće korištenje obnovljivih izvora energije i povećanje efikasnosti korištenja energije fosilnih goriva. Međutim, veća uporaba obnovljivih izvora je teško ostvariva bez Vladinih poticajnih mjera, koje bi obnovljive izvore učinile ekonomski konkurentnim. S druge strane, treba učiniti sve kako bi se Hrvatskoj priznalo pravo na spornu emisiju iz termoelektrana izvan Hrvatske. U svakom slučaju potrebno je vrlo detaljno razmotriti ratifikaciju Kyoto protokola.

#### Literatura

1. V. Jelavić i drugi (2001.): *Prvo nacionalno izvješće Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime*, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja, Zagreb
2. H. Sučić, Ž. Jurić, D. Vešligaj, S. Fijan-Parlov, i drugi (2000.): *Inventory of Croatian GHG Emissions and Sinks*, UNDP/GEF – CRO/98/G31, Zagreb
3. B. Vuk (1991.-1996.): *Nacionalne energetske bilance za razdoblje od 1990. do 1995. godine*, Energetski institut "Hrvoje Požar", Zagreb
4. IPCC/OECD/IEA (1997): *Greenhouse Gas Inventory, Volume 2 & 3*, Revised 1996 IPCC Guidelines for National GHG Inventories, United Kingdom
5. IEA Statistics (1998.): *CO<sub>2</sub> Emission from Fuel Combustion, 1971-1996*, France
6. G. Granić, B. Jelavić, D. Pešut, M. Zeljko, V. Jelavić, i drugi (2000.): *Strategija energetskog razvika Republike Hrvatske - Nacrt*, Energetski institut "Hrvoje Požar", Zagreb
7. D. Pešut, G. Slipac, Ž. Jurić (2001.): *Mjere za smanjenje emisije stakleničkih plinova u energetici*, UNDP/GEF – CRO/98/G31, Zagreb
8. V. Jelavić, Ž. Jurić, V. Delija-Ružić i drugi (2001.): *Analiza mogućih mjera za smanjenje emisije stakleničkih plinova Hrvatske elektroprivrede*, studija u završnoj fazi izrade, EKONERG, Zagreb
9. UNEP Collaborating Centre on Energy and Environmental (1999): *Economics of Greenhouse Gas Limitations*, Risø National Laboratory, Denmark



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
Šibenik, 26.-29. rujan 2001.

Strelar, I.<sup>1</sup>

## Utjecaj oštećenih i dotrajalih dimnjaka na emisijske karakteristike stacionarnih izvora

**Sažetak:** Često, postojeći dimnjaci, na koje su priključeni plinski uređaji, uzrokuju određena ograničenja karakteristike izgaranja, a time i povećanu emisiju onečišćenja. Prikazani su tipični primjeri oštećenih dimnjaka, sa smanjenim protokom, uslijed kojeg su ograničene deklarirane vrijednosti učinkovitosti i pouzdanosti uređaja. U ekstremnom slučaju, dimnjak može smanjiti sigurnost pogona cijelog sistema. Visoke razine koncentracija ugljikovog monoksida u domaćinstvima u mnogim slučajevima nastaju kao posljedica rada ložišta. Naglašava se važnost redovite kontrole dimnjaka, kao što je praksa u većini zemalja EZ.

## Influence of Damaged and Aged Chimneys on Emission Characteristics

**Summary:** In many examples existing chimneys, when used with modern gas appliances, cause certain limits in combustion characteristic of the heat process and as such final emission level. Author is presenting typical examples while damaged and aged chimneys can reduce draft level and limits declared efficiency and reliability of the appliance. In some extreme examples chimney and its condition can reduce safety of the entire system. High level of indoor CO concentrations in homes is generated in many cases from gas appliances and author would like to point out the importance of regular chimney control as practice in most EC countries.

## UVOD

Dimnjaci kao izvori emisije dimnih plinova sastavni su dio svakog energetskog postrojenja ili ložišta u rasponu snage sobne peći od 3 kW do energetskog kotla od nekoliko tisuća MW. Tehničke karakteristike dimnjaka mijenjale su se i prilagođavale razvoju pojedinih vrsta generatora topline, kotlova ili peći. Učestala je pojava da se postojeći dimnjaci bez posebnih rekonstrukcija koriste za više generacija uređaja za loženje i za različita goriva. Tehničko stanje dimnjaka

<sup>1</sup> Ivan Strelar, EUROINSPEKT- TEHNOKEM

općenito utječe i na karakteristiku procesa izgaranja, a time i na emisijsku karakteristiku svakog pojedinog izvora. Općenito značajka svih novijih peći i kotlovskih jedinica je viša učinkovitost, a to znači i nižu temperaturu dimnih plinova i manji udio kisika u dimnim plinovima. Kondenzat vode iz dimnih plinova, koji se kod novijih uređaja javlja učestalije, u duljim vremenskim intervalima, ubrzava kemijski utjecaj rastvaranja ili korozije unutarnje stjenke dimnjaka bez obzira na vrstu materijala. Stariji kućni dimnjaci koji su radili na kruta goriva u svojem pogonu preživjeli su i redovite požare unutar svijetlog otvora i time postali porozni i dotrajali. Dotrajalosti i tehničke manjkavosti dimnjaka uslijed dugotrajnih pogona u znatnoj mjeri smanjuju učinkovitost pogona i time povećavaju specifično opterećenje emisijom štetnih plinova.

## 1. UVJETI KVALITETE DIMNJAKA

Europske zemlje kao i naša imaju kvalitetnu praksu koja je koristila DIN 4705 i DIN 18160, od prošle godine poboljšani kao europska norma EN 1443. Dimnjaci se mogu graditi samo od tri vrste materijala: šamota, kvalitetne opeke i plemenitog čeličnog lima. Tehničke karakteristike kvalitete izgrađenih dimnjaka uz materijal određene su sa svijetlim otvorom, visinom, brojem priključaka, otpornošću na požar i toplinskim kapacitetom. Tržište dimnjaka za novogradnju ili rekonstrukciju omogućuje dovoljno kvalitetan izbor nekolicine domaćih i stranih proizvođača. Općenito u zapadnoeuropskim zemljama nagli razvoj novih toplinskih uređaja niskih emisija štetnih elemenata i višom učinkovitosti, ne prati i odgovarajuća praksa kvalitetnih dimnjaka. Toplinski uređaji nove generacije često se priključuju na postojeće dimnjake.

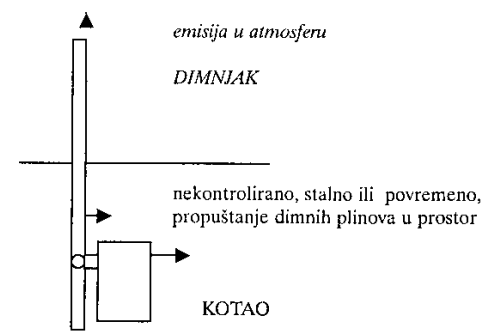
## 2. SIGURNOST POGONSKIH UVJETA DIMNJAKA

Sigurnost pogona dimnjaka uvjetovana je prvenstveno kvalitetom materijala i konstrukcije. Kod svakog dimnjaka uvjetujemo i određujemo tehničke karakteristike koje osiguravaju kako slijedi:

- protupožarnu sigurnost kako se kod požara dimnjaka vatra ne može širiti na okolnu konstrukciju
- funkcionalnu sigurnost koja omogućuje odvod dimnih plinova u okolnu atmosferu kod svih opterećenja ložišta
- dovoljnu brzinu dimnih plinova kod svih pogonskih uvjeta ložišta kako bi osigurali optimalne uvjete procesa izgaranja

Opterećenje pogona i brzina promjene snage kod atmosferskih ložišta ovisi u velikoj mjeri o dimnjaku bez obzira o kojem se gorivu radi. Dotrajali i porozni dimnjaci smanjuju područje i obim kapaciteta svakog pojedinog ložišta a time prestaju biti pouzdani i sigurni. Ujedno svaki porozan i dotrajali dimnjak djelomično propušta dio dimnih plinova u okolni prostor.

### POROZNI DIMNJACI



Za svaki pogon dimnjaka najkritičniji uvjeti su kod isključivanja i uključivanja uređaja za loženje u pogon kada se odvija proces postepenog zagrijavanja ili hlađenja mase dimnjaka. Kod uređaja za loženje s prisilnom cirkulacijom dimnih plinova, pogon je kontinuiran u zadanim teretima, a kod atmosferskih uređaja međusobna ovisnost dimnjaka i ložišta je veća, tako da su oštećenja i poroziteti dimnjaka učestaliji. Propuštanja dimnjaka mogu se danas jednostavno evidentirati i locirati pomoću detektora ili analizatora dimnog plina.

## 3. DOTRAJALI I OŠTEĆENI DIMNJACI

U Hrvatskoj imamo mnoštvo dotrajalih i oštećenih dimnjaka koji ugrožavaju sigurnost ljudi i građevina u okolini. Evidencija nesretnih slučajeva uslijed dotrajalosti dimnjaka nije još obrađena na državnoj razini već se samo djelomično vodi kod županijskih službi MUP-a i sudova.

Dotrajalost dimnjaka očituje se iz raznih vrsta oštećenja kako slijedi:

### MATERIJAL DIMNJAKA

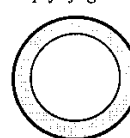
#### OPEKA

kiselinska nagriženost  
naslaga smole  
natopljenost kondenzatom  
djelomična začepljenost  
porozitet fuga  
raspućanost vrha dimnjaka  
začepljenost



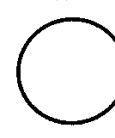
#### ŠAMOTNA CIJEV

raspućanost cijevi  
kiselinska nagriženost  
nakupina izolacije  
nedostatak dilatacije vrha  
nepravilni položaj  
prekrivenost smolom  
šuplje fuge



#### PROKROM CIJEV

korozija zavara  
pitting, točkasta korozija  
površinska korozija  
promjena oblika vertikale  
naslaga suhog depozita  
popustio spoj elemenata  
nedostatak izolacije



Stupanj oštećenja najizraženiji su na vrhu dimnjaka gdje su vremena kondenzacije i utjecaj atmosferlija najizraženiji. Svi dimnjaci podliježu lokalnoj Odluci o obavljanju dimnjačarske službe (1), gdje je propisana redovita kontrola stanja i to svakih 13 tjedana po uzoru na europsku praksu i operativu. Evidencija i obrada dotrajivosti dimnjaka prati se putem redovite dimnjačarske operative, kao jedina praktična aktivnost koja pokriva sigurnost pogonskih uvjeta svih vrsta dimnjaka. Nagli razvoj i proširenje upotrebe plinskih uređaja za loženje povećava potrebu za kontrolom sigurnosti dimovoda tako da u SAD-u namjeravaju kopirati europski model obvezne kontrole dimnjaka po uzoru na zapadno-europske zemlje. Naime u SAD-u imaju znatno veći broj nesretnih slučajeva po ugrađenom plinskom trošilu u domaćinstvu od Njemačke. Područje stručne odgovornosti, pod uvjetom nesmetane kontrole, kod plinskih uređaja za loženje i kotlovskih postrojenja je kako slijedi:

#### PLINSKA MREŽA

*distributer plina*



Slika 1. Dotrajala dimovodna vertikala prijeti zarušavanjem

#### PLINSKI APARAT

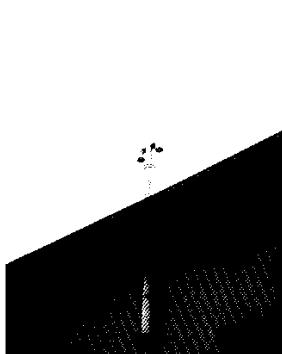
*ovlašteni serviser  
proizvođač u garantnom roku*



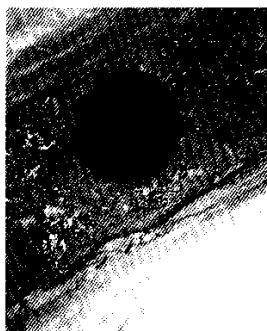
Slika 2. Porozne i oštećene salonitne cijevi unutar dimnjaka

#### DIMNJAK

*područni dimnjačar*



Slika 3. Nepropisni limeni dimnjak i nastavak



Slika 4. Opasan završetak dimnjaka u mješajućem kanalu uzrok mnogih trovanja



Slika 5. Dimnjaci od šuplje opeke iz Italije ne zadovoljavaju sve kriterije

## 4. PRIMJERI IZ STRUČNE KONTROLE DIMNJAKA

Od mnogobrojnih primjera iz kontrolnih aktivnosti odabrali smo jedanaest karakterističnih slučajeva koji su izloženi na fotografijama. Značajke oštećenja dimnjaka mogu se svesti na sljedeće:

- primjena slabih i neispitanih materijala dimnjaka
- dotrajalost uslijed upotrebe goriva s visokim sadržajem sumpora
- slabo i neredovito održavanje
- promjena vrste ložišta ili goriva bez stručne provjere i rekonstrukcije
- nepodešeno i neprilagođeno ložište
- preveliki ili premali svijetli otvor dimnjaka za instaliranu snagu
- kiselinska oštećenja unutrašnje stijenke
- naslage suhog ili smolastog depozita
- posljedica požara u dimnjaku
- začepljenost vertikale
- bespotrebni i oštećeni nastavci
- raspućanost vanjske i unutarnje stijenke
- nepotrebno skretanje vertikale dimnjaka

## 5. UTJECAJ DIMNJAKA NA EMISIJSKE KARAKTERISTIKE IZVORA

Idealni dimnjak ne postoji jer se uvijek radi o određenom kompromisu koji ovisi o sljedećim zanjajkama:

- količini  $m^3/s$ , brzini  $m/s$  i stanju dimnih plinova  $N$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  i  $a$  (pepeo),
- visini i rashladnoj karakteristici od priključka do vrha dimnjaka, toplinskom kapacitetu i potrebnom vremenu do približno stacionarnog stanja strujanja
- integritetu i tehničkom stanju dimnjaka i pripadajućih naslaga unutar vertikale transporta dimni plinova

Evidencija i empirijski podaci na velikom broju uzoraka pokazuju da kod nas više od 60 % dimnjaka ne odgovara propisanim karakteristikama, a preko 25 % djelomično propušta dimne plinove izvan korpusa vertikale. Kontrola emisije dimnih plinova u skladu sa Zakonom o zaštiti zraka i ranijih propisa pokazuje širi raspon vrijednosti i nedozvoljene emisijske elemente kod ložišta sa oštećenim i dotrajanim dimnjacima.

Infiltraciju dimnog plina možemo zvati i nekontroliranom emisijom u radni ili stambeni prostor koja uzrokuje povećane vrijednosti «indoor» onečišćenja. Dobivene koncentracije ovise o provjetranju prostora.

Nedozvoljene visoke vrijednosti koncentracije  $CO$ -a posljedica su lošeg rada procesa izgaranja (preveliki pretičak ili manjak zraka za izgaranje) ili djelomične začepljenosti dimnjaka, a nerijetko i naslage sumpornog depozita unutar vertikale. Plinski uređaji novije generacije snabdjeveni su potrebnim senzorskim sklopom

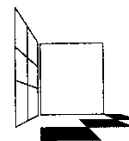
koji isključuje svaku pojavu nekontroliranog istjecanja dimnog plina u prostor, ali dozvoljavaju jednominutno propuštanje u fazi uključanja.

Veliki je broj primjera ograničenih uvjeta podešavanja na očekivane i optimalne vrijednosti iskoristivosti toplinskog procesa, a time i povećanih vrijednosti emisijskih onečišćenja uzrokovanih ograničenjima dimnjaka.

Na stručnoj operativi je da se osigura povoljne tehničke uvjete i otklanjanje ovih ograničenja koja su često zanemarena.

## LITERATURA

1. Službeni glasnik grada Zagreba 4 /1994.



## TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP ZAŠTITA ZRAKA '01

Šibenik, 26.-29. rujna 2001.

Sudarević, N.<sup>1</sup>, Crnčević, M.<sup>2</sup>, Buljan, H.<sup>3</sup>, Barišić, F.<sup>1</sup>

### Izrada Katastra emisija u zrak na području grada Dubrovnika 1997. - 2000.

**Sažetak:** Gradska uprava Grada Dubrovnika, na temelju Pravilnika o katastru emisija u okoliš (Narodne Novine Broj: 36/96) izrađuje katastar emisija u okoliš kao sastavni dio katastra onečišćenja okoliša od 1997. Sukladno Zakonu o zaštiti zraka (narodne Novine Broj: 48/95), katastar emisija u zrak sastavni je dio katastra emisija u okoliš. S ciljem praćenja stanja kakvoće zraka, evidentiranja i praćenja emisija i kolektivnih izvora emisija na području grada Dubrovnika, prikupljeni su podaci o emisijama u zrak pomoću obrazaca predviđenih Pravilnikom. U radu su prikazani prikupljeni i obrađeni podaci o emisijama u zrak, o onečišćivačima i njihovoj djelatnosti od 1997. do 2000.

### Air Emission Inventory of Dubrovnik City 1997 – 2000

**Summary:** The City Council of the City of Dubrovnik has been preparing an Environmental Pollution Inventory as part of its Pollution Inventory since 1997, on the basis of the Rule Book on Environmental Emission Inventory ("Narodne novine", No. 36/96). In accordance with the (Law on Air Quality Protection) ("Narodne novine", No. 48/95), air emission inventory comes under environmental pollution inventory. Air emission data has been collected using prescribed forms in order to determine and monitor air quality, air emission and other emission sources in the municipality of Dubrovnik. The paper gives an overview of compiled and processed data on air emission, pollutants and related activities from 1997 to 2000.

### Uvod

Tijekom povijesti Zemlje poznati su procesi onečišćenja zraka i atmosfere uslijed ispuštanja štetnih tvari iz prirodnih izvora kao što su močvare, vulkani i požari. Danas u procesu onečišćenju zraka značajan učinak ima antropogeno onečišćenje. Najznačajniji emiteri su kućna i industrijska ložišta, prometne, poljoprivredne i industrijske aktivnosti.

1 Nike Sudarević, Franjo Barišić, Grad Dubrovnik, DUBROVNIK

2 Marija Crnčević, Veleučilište u Dubrovniku, DUBROVNIK

3 Hrvoje Buljan, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja, ZAGREB

Na temelju Zakona o zaštiti okoliša (NN 82/94), članak 40., propisana je obveza uspostave katastra onečišćavanja okoliša, kao osnove za provođenje politike zaštite okoliša, kontrolu provedbe te politike, provedbu međunarodnih obveza Republike Hrvatske iz područja zaštite okoliša, poticanja programa unapređenja stanja zaštite okoliša i međunarodne razmjene podataka.

Katastar emisija u okoliš (KEO) je skup podataka o izvorima, vrsti, količini, načinu i mjestu unošenja, ispuštanja ili odlaganja štetnih tvari u okoliš.

Sukladno Zakonu o zaštiti zraka (NN br. 48/95), katastar emisija u zrak sastavni je dio katastra onečišćavanja okoliša. S obzirom na to da još nisu osigurani svi uvjeti za uspostavljanje i provedbu cjelovitog propisanog katastra onečišćavanja okoliša, uspostavljen je katastar emisija u okoliš. Katastar sadrži podatke o emisijama u zrak, emisijama u vode i more, podatke o otpadu te podatke o onečišćivačima i njihovoj djelatnosti. 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.). Obvezno je prikupljanje podataka iz kolektivnih izvora za naselja s više od 40000 stanovnika. Podaci se prikupljaju pomoću obrazaca koji su sastavni dio Pravilnika. Podaci o pojedinačnim izvorima dostavljaju se županijskim uredima nadležnim za zaštitu okoliša, a o kolektivnim izvorima, gradskim uredima nadležnim za zaštitu okoliša. Gradska uprava Grada Dubrovnika, na temelju Pravilnika o katastru emisija u okoliš (NN br. 36/96), izrađuje katastar emisija u okoliš kao sastavni dio katastra onečišćenja okoliša od 1997. Grad Dubrovnik obuhvaća područje koje se pruža na sjeverozapadu od zapadnih granica katastarske općine (K.O.) Dubravica i K.O. Mravinjac (granica s općinom Dubrovačko primorje), na sjeveru se poklapa s državnom granicom s BiH, sve do istočne granice K.O. Šumet i K.O. Dubrovnik, obuhvaćajući sve K.O. unutar tog obuhvata te otoke Lokrum, Daksa, Koločep, Lopud, Šipan, Jakljan i Olipu. Površina cijelog područja Grada je 14.355 ha. Prema popisu stanovništva iz 1991. na prostoru grada Dubrovnika zabilježeno je 46774 stanovnika. Na užem području Grada Dubrovnika živi 90 % stanovništva cjelokupnog administrativnog obuhvata.

U radu su prikazani prikupljeni i obrađeni podaci o emisijama u zrak na području grada Dubrovnika, o onečišćivačima i njihovoj djelatnosti od 1997. do 2000.

## Metode

Izrada katastra emisija u zrak za kolektivne izvore onečišćenja grada Dubrovnika obuhvaća prikupljanje podataka od onečišćivača na obrascima (tablica br. 1.), propisanih na temelju Pravilnika o katastru emisija u okoliš (NN br. 36/96), prikupljanje meteoroloških podataka od strane Državnog hidrometeorološkog zavoda, prikupljanje podataka potrebitih za izračunavanje Gauss - Krügerovih koordinata od strane Ureda za katastar i geodetske poslove Dubrovačko-neretvanske županije, te obradu prikupljenih podataka pomoću računarskog programa.

Tablica 1. - Obrasci i podaci o emisijama u zrak iz kolektivnih izvora koji se prikupljaju na razini grada Dubrovnika

| Obrazac  | Sadržaj                                                                |
|----------|------------------------------------------------------------------------|
| KI-1     | podaci o naselju                                                       |
| KI-Z-1   | način zagrijavanja stambenog prostora                                  |
| KI-Z-1-1 | emisije u zrak iz kućnih ložišta i malih kotlovnica stambenog prostora |
| KI-Z-2   | način zagrijavanja poslovnog prostora                                  |
| KI-Z-2-1 | emisije u zrak iz kućnih ložišta i malih kotlovnica poslovnog prostora |
| KI-Z-3   | emisije iz cestovnog prostora                                          |

Izračunavanje emisije onečišćujućih tvari u zrak iz kolektivnih izvora onečišćenja izračunava se na temelju podataka dobivenih iz različitih izvora: statistika, energetika, hidrometeorologija, auto-klub, stambeno komunalno poduzeće, poduzeće za ceste i podataka o ukupnoj aktivnosti na određenom prostoru, te primjenom emisijskih faktora. Podaci o ukupnoj emisiji se po određenim kriterijima raspodjeljuju na određene skupine kolektivnih izvora onečišćenja: stambeni prostor i cestovni promet. Na isti način podacima dobivenim po pojedinim izvorima emisije i zbrajanjem doprinosa pojedinih izvora određuje se ukupna emisija promatranog prostora.

Količina emisije onečišćujućih tvari u zrak iz malih kotlovnica i kućnih ložišta proračunava se iz utvrđenih podataka o strukturi i količini goriva koja se godišnje potroši za zagrijavanje prostora uz primjenu emisijskih faktora. Za tu potrebu popunjavaju se podaci u obrascima KI-Z-1 *Način zagrijavanja stambenog prostora* i KI-Z-2 *Način zagrijavanja poslovnog prostora*, temeljem kojih se određuje prosječna struktura i količina goriva koja se prosječno potroši po kvadratnom metru ukupne površine stambenog i poslovnog prostora. Emisija se izračunava iz podataka prosječne vrijednosti potrošnje goriva za određeni prostor i pripadajućih emisijskih faktora i unosi u obrasce KI-Z-1-1 *Emisije u zrak iz kućnih ložišta i malih kotlovnica stambenog prostora* i KI-Z-2-1 *Emisije u zrak iz kućnih ložišta i malih kotlovnica poslovnog prostora*.

Količina emisije u zrak iz cestovog prometa određuje se na osnovi podataka o strukturi vozila i prometnoj aktivnosti na određenoj dionici uz primjenu emisijskih faktora i upisuje u Obrazac KI-Z-3 *Emisije u zrak iz cestovnog prometa*.

Za Grad Dubrovnik obavljeno je prikupljanje podataka putem propisanih obrazaca koji su upotpunjeni anketnim upitnicima.

Osnovni izraz za proračun emisije iz kolektivnih izvora onečišćenja:

*Emisija = emisijski faktor x proizvodna aktivnost (gorivo)* (količina potrošenog goriva, količina proizvedene energije, količina proizvoda, međuproduziva, poluproizvoda, količina potrošene sirovine i dr.).

Emisijski faktor predstavlja količinu emisije onečišćujućih tvari po jedinici utrošenog goriva, sirovine ili količine proizvoda i dobiva se iz priručnika EMEP/CORINAIR (The core inventory of Air Emissions in Europe) (1999). Korištenjem iste metodologije izračunava se emisija u zrak iz kolektivnih izvora onečišćenja.

### Podloge za izračunavanje emisija stambenog prostora

Bilo je potrebno odrediti ukupnu površinu stambenog prostora koji se zagrijava malim kotlovnica do 100 kW ili kao pojedinačna kućna ložišta.

Prema popisu stanovništva iz 1991. na području grada Dubrovnika u 1391 stanu<sup>1</sup> za zagrijavanje prostorija koristi se centralno grijanje. Prema izvršenoj anketi<sup>2</sup> procjenjuje se da od ukupnog broja stanova koji za zagrijavanje prostorija koriste centralno grijanje, njih oko 65% upotrebljavaju kao gorivo loživo ulje. Prosječna površina stana je 65 m<sup>2</sup>, a kapacitet kotlova centralnog grijanja je između 25 i 30 kW.

Za proračun emisije u zrak potrebno je izračunati prosječnu strukturu i potrošnju goriva za navedenu površinu grijanog prostora, te pomoću emisijskog faktora izračunati količinu emisije.

Na isti način se dolazi i do podataka za proračun emisije onečišćujućih tvari uslijed zagrijavanja poslovnog prostora. Dakle potrebna je ukupna površina poslovnog prostora koji se zagrijava pomoću malih kotlovnica do 100 kW i kućnih ložišta. Podaci se mogu dobiti koristeći statističkih podataka o broju zaposlenih u djelatnostima koje koriste takvu vrstu grijanja, te podatak o prosječnoj površini poslovnog prostora po zaposlenima u toj djelatnosti.

### Cestovni promet

Emisija iz prometa u velikoj mjeri je značajna i uglavnom ovisi o kakvoći goriva, tipu motora i vozila, režimu vožnje, vanjskim meteorološkim uvjetima, održavanju motora, te o starosti motora.

Podaci za izračun emisije utvrđeni su na temelju podataka o vrsti i broju vozila registriranih na području grada Dubrovnika za 1999. godinu i dobiveni su od MUP-a.

Tablica 2. - Podaci o broju vozila za date godine

| Vozila                   | 1995.         | 1996.         | 1997.         |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Mopedi i motorkotači     | 610           | 712           | 873           |
| Osobni automobili        | 9.875         | 10.605        | 11.573        |
| Autobusi                 | 103           | 102           | 96            |
| Teretna vozila - kamioni | 640           | 769           | 868           |
| Kombi vozila             | 49            | 68            | 87            |
| <b>Ukupno</b>            | <b>11.443</b> | <b>12.339</b> | <b>12.504</b> |

Za proračun emisije iz cestovnog prometa primjenjuje se računalni program COPERT II (Computer Programme to Calculate Emissions from Road Transport) koji je dio europske baze podataka o emisiji CORINAIR. COPERT II modelom računa se emisija iz poznate strukture vozila, pređenih kilometara

<sup>1</sup> uključeni su stanovi i obiteljske kuće

<sup>2</sup> podaci iz ankete izvršene na području GK Lapad, i od pravnih osoba koje se bave ugradnjom uređaja za zagrijavanje

i režima vožnje te primjenom emisijskih faktora za pojedine vrste vozila. Ovaj model omogućava korištenje standardiziranih emisijskih faktora za pojedine kategorije vozila. Proračun se temelji na podacima o: voznom parku, uvjetima vožnje, potrošnji goriva, te emisijskim faktorima.

Prema COPERT metodologiji osobna vozila potrebno je razvrstati i prema kategorijama koje odgovaraju pojedinim ECE-propisima kao i na kategorije s obzirom na suvremena tehnološka rješenja za smanjenje emisije štetnih plinova. Podatke o uvjetima vožnje u koje spadaju: prijeđeni godišnji put za pojedinu skupinu vozila, udio pređenog puta u gradskim, izvangradskim područjima i na autocestama, prosječna brzina kretanja vozila na pojedinim područjima, srednja duljina putovanja, te koeficijent opterećenja teretnih vozila.

### Rezultati i rasprava

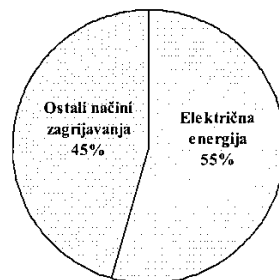
Tijekom izrade katastra emisija u zrak 1997. i 1998. istraživano je pedeset pet onečišćivača s područja grada Dubrovnika. S obzirom da je na temelju dostavljenih podataka trideset onečišćivača, odnosno 55 % koristilo električnu energiju za zagrijavanje poslovnog prostora, pristupilo se prikupljanju podataka ostalih onečišćivača. Stoga, ukupni broj onečišćivača na području grada Dubrovnika je oko trideset. Ovo su podaci za velike i srednje onečišćivače. Tijekom slijedećih godina broj onečišćivača će se vjerojatno povećavati jer će se prikupljati podaci i malih onečišćivača što će ukazivati na eventualne promjene dobivenih podataka.

U radu Bajić (1999) dan je opis metode ocjene atmosferskog prijenosa onečišćenja na primjeru Dubrovnika zimi 1998./99. Uz to je, kao metoda koja daje detaljan uvid u porijeklo onečišćivača na odabrano područje, dan i primjer proračuna doprinosa pojedinih izvora emisije koncentracije SO<sub>2</sub> u zraku u Dubrovniku u dvije vremenske situacije u ožujku 1998.

S obzirom da na području grada Dubrovnika, na temelju Zakona o zaštiti zraka (NN br. 48/95), nije obavljena kategorizacija područja prema stupnju onečišćenosti zraka, prema podacima iz katastra emisija u okoliš može se predvidjeti da je na području Dubrovnika zrak čist ili neznatno onečišćen. Poglavitno ako se uzme u obzir da oko 55 % istraženih subjekata za grijanje poslovnog prostora koristi električnu energiju. Na području grada Dubrovnika, na temelju podataka iz katastra emisija u okoliš, u cilju očuvanja kakvoće zraka potrebno je djelovati preventivno, kako se zbog građenja i razvitka područja ne bi prekoračile preporučene vrijednosti kakvoće zraka. U cilju praćenja stanja kakvoće zraka, evidentiranja i praćenja emisija i izvora emisija, Gradska uprava Grada Dubrovnika, sukladno Pravilniku o katastru emisija u okoliš (NN br. 36/96), nastaviti će izradu katastra emisija u okoliš kao sastavnog dijela katastra onečišćenja okoliša.

Tablica 3. Udjeli anketiranih potencijalnih onečišćivača

| Način zagrijavanja tijekom 1997/98 | Broj institucija | Postotak |
|------------------------------------|------------------|----------|
| Električna energija                | 30               | 55       |
| Ostali načini zagrijavanja         | 25               | 45       |
| <i>Ukupno</i>                      | 55               | 100      |

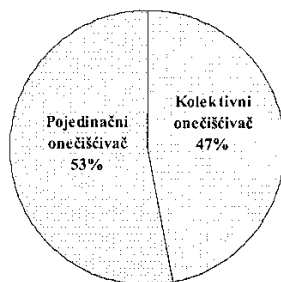


Slika 1. Udjeli anketiranih potencijalnih onečišćivača tijekom 1997./98.

Dobiveni podaci ukazuju da je na području grada Dubrovnika udjel električne energije za zagrijavanje poslovnih prostora (što je vidljivo iz slike 1.) veći od svih ostalih načina zagrijavanja.

Tablica 4. Udjeli karakterističnih onečišćenja u emisiji u zrak na području grada Dubrovnika tijekom 2000.

| Kategorija onečišćivača | Broj institucija | Postotak |
|-------------------------|------------------|----------|
| Kolektivni onečišćivač  | 15               | 47       |
| Pojedinačni onečišćivač | 17               | 53       |
| <i>Ukupno</i>           | 32               | 100      |



Slika 2. Udio pravnih osoba koje su po Katastru emisija u okoliš kolektivnih izvora onečišćenja prethodno svrstane u kolektivne izvore onečišćenja, a pripadaju u kategoriju pojedinačnih onečišćivača

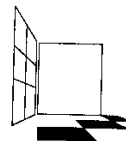
Podaci katastra emisija u zrak kao sastavni dio katastra emisija u okoliš mogu se koristiti tijekom praćenja stanja okoliša (monitoring), kao sastavni dio informacijskog sustava zaštite okoliša, kod izrade prostorno-planske dokumentacije za područje grada Dubrovnika, te kao temelj znanstveno-istraživačkog rada. Na temelju navedenog bilo bi potrebno osmisliti izradu katastra emisija u okoliš, a kasnije i katastra onečišćenja na način da iste obuhvate već propisani način prikupljanja i obrade podataka, te dodatnu obradu podataka pomoću računarskog programa GIS. U radu Gualtieri i Tartaglia (1998) opisana je primjena računarskog programa GIS za obradu podataka emisija u zrak iz prometnica na primjeru talijanskog grada Firenze. Naime, onečišćenje zraka iz prometa jedna je od najznačajnijih poteškoća u upravljanju urbanim područjima. Podaci ovog istraživanja ukazuju da se računarski program GIS može učinkovito koristiti u jedinicama lokalne uprave s ciljem monitoringa zraka te izrade planova smanjenja onečišćenja zraka iz prometa.

### Zaključak

- Podaci katastra emisija u zrak mogu se koristiti u upravljanju kakvoćom zraka, te kao temelj znanstveno-istraživačkog rada.
- Na području grada Dubrovnika onečišćenje zraka je neznatno, poglavito ako se uzme u obzir da oko 55% stanovništva i poslovnih subjekata za grijanje i hlađenje koristi električnu energiju.
- S ciljem poboljšanja primjene katastra trebalo bi osmisliti izradu katastra emisija u zrak na način da ista obuhvati već propisani način prikupljanja i obrade podataka, te dodatnu obradu u računarskom programu GIS.

### Izvori

- EMEP/CORINAIR (1999) Atmospheric Emission Inventory Guide book, Denmark. Emisija onečišćujućih tvari u atmosferi u Hrvatskoj za 1997. godinu, Državna uprava za zaštitu prirode i okoliša, Zagreb 1999.
- Bajić A., 1999: Prijenos onečišćenja atmosferom na područje Dubrovnika, 2. Hrvatska konferencija o vodama, Dubrovnik 1999., 137 - 143.
- Gualtieri G., Tartaglia M. (1998) Predicting urban traffic air pollution: A GIS framework. Transportation Research, Part D: Transport and Environment 3(5):329-336. (kw: GIS, urban air pollution)
- Prostorni plan uređenja grada Dubrovnika, Programsko - analitički dio, *Konačni prijedlog* Zakon o zaštiti okoliša (NN br. 82/94)
- Pravilnik o katastru emisija u okoliš (NN br. 36/96)
- Zakon o zaštiti zraka (NN br. 48/95)
- Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN br. 140/97)
- Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN br. 101/96, 2/97)
- Uredba o tvarima koje oštećuju ozonski omotač (NN br. 7/99)



Bandalović, M.<sup>1</sup>, Barbalić, N.<sup>1</sup>, Škrinjar, K.<sup>1</sup>, Marijan, G.<sup>1</sup>

### **Izvršenje programa uspostave kontinuiranog mjerjenja emisije onečišćujućih tvari u zrak u HEP- ovim termoelektranama**

**Sažetak:** *S obzirom na obveze HEP-ovih termoelektrana u vezi s uspostavom kontinuiranog mjerjenja emisije onečišćujućih tvari u zrak, sukladno Uredbi o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, navodi se kratki opis dosad objavljenih aktivnosti i projekcija završetaka svih nužnih radova. Cjelovit pregled dan je grafički – uz uvažavanje stvarnog značenja obujma poslova prema "emisijskoj značajnosti" pojedinih izvora. Grubo su naznačena i financijska ulaganja u realizaciji programa.*

### **Realization of Program for Installing Continuous Emission Monitoring of Air Pollutants in Thermal Power Plants of Croatian Electricity Company**

**Summary:** *Taking into consideration the obligation of Croatian Electricity Company, concerning introduction of continuous emission monitoring of air pollutants, which was prescribed by Ordinance on emission limit values in the air from the stationary sources, a short description of until now performed actions as well as a projection of planned activities are given. The whole review is graphically presented, where the real meaning of volume of works is done by considering the "emission significance" of each emission source. At the end the total investment necessary for whole program realization is grosso modo estimated.*

### **Uvod**

S obzirom na emisijske značajke izvora, za nadzor emisija onečišćujućih tvari na ispustu stacionarnih izvora u zrak propisuje se provođenje prvih, povremenih ili kontinuiranih i posebnih mjerjenja. Prema Uredbi o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora [1], članak 86. i 93., emisija SO<sub>2</sub>,

---

<sup>1</sup> Mirko Bandalović, Nikola Barbalić, Kruno Škrinjar, Goran Marijan, HEP - Sektor za termoelektrane, ZAGREB

NO<sub>2</sub>, CO, krutih čestica, dimni broj i/ili zacrnjenje, temperatura i volumni udio kisika u otpadnim plinovima iz velikih uređaja za loženje koji koriste kruta i tekuća goriva (toplinske snage veće od 50 MW) mora se utvrđivati s pomoću kontinuiranih mjerenja, a s pomoću kontinuiranih mjerenja mora se utvrđivati i emisija CO, NO<sub>2</sub> i zacrnjenje u otpadnim plinovima iz plinskih turbina na prirodni plin (toplinske snage veće od 50 MW). Vijeće Europske unije, putem svojih smjernica (*directives*) iz osamdesetih godina dvadesetog stoljeća, nedvojbeno je preporučilo kontinuirano mjerenje za nadzor emisija u zrak velikih ložišta [2] i plinskih turbina i ostalih značajnih emisijskih izvora onečišćujućih tvari u zrak [3,4] – vjerojatno pod snažnim i stalnim utjecajem njemačkih zakonskih odredbi (npr. [5,6]). S obzirom na plan integracijskih aktivnosti Hrvatske u cilju približavanja Europskoj uniji (nužne prilagodbe kako bi se postupno preuzeo vrlo zahtjevni tzv. *acquis communautaire*) [7], nije upitna nužnost prihvatanja postupka u nadzoru emisija onečišćujućih tvari u zrak, iako, s obzirom na velika financijska ulaganja nužna za provedbu kontinuiranih mjerenja, ima punog smisla razmatrati pitanja opravdanosti njihove bezpogovorne primjene i/ili prekoračenja/postroženja minimalnih uvjeta propisanih prema smjernicama Vijeća Europske unije [8].

U razred ložišta i plinskih turbina u kojih nadzor emisija treba provoditi kontinuiranim mjerenjima spadaju skoro sva ložišta i sve plinske turbine HEP-a. Zbog toga, provođenje odredbi Uredbe [1] o uspostavi kontinuiranog nadzora emisija onečišćujućih tvari u zrak ima izuzetno značenje za sve pogonske jedinice Sektora za termoelektrane HEP-a [9].

### Polazni uvjeti

Prema članku 128. Uredbe [1], kontinuirana mjerenja emisije onečišćujućih tvari u otpadnim plinovima stacionarnih izvora morala su započeti 1. veljače 2000. godine. Činjenica jest da termoelektrane HEP-a nisu udovoljile postavljenom roku, ali, *post factum*, lako je dokazati da je zadani rok od dvije godine, za uspostavu kontinuiranog mjerenja emisija u zrak, bio za HEP-ove termoelektrane unaprijed posve nedostižan – svakako, pod uvjetom da se ne prihvate neodgovarajuća, nestručna i preskupa rješenja. U prilog navedenoj tvrdnji dovoljno je upozoriti na različitost strukture svake od sedam HEP-ovih termoelektrana, glede korištenog goriva, broja proizvodnih jedinica, broja ispusta, proizvodnih ciljeva, ugradbenih uvjeta itd., te na raspoloživost ugradnje opreme samo za vrijeme remonta pogona, što je sve unaprijed onemogućavalo jedinstven pristup zadatku. Nadalje, valjalo je nadvladati tadašnje neiskustvo i, u početku, nesistematizirana znanja u tom uskom području mjeriteljske tehnike. Cjelovit i osmišljen temelj za pristup rješavanju zadatka dan je u studiji [10], pod kraj 1999. godine, iako je i dotad u pojedinim HEP-ovim pogonima već izvršen dio pripremnih poslova na uspostavi kontinuiranih mjerenja emisija u zrak. U siječnju 2000. Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja, putem općeg kružnog dopisa, zatražilo je izvješće o stanju uspostave kontinuiranog mjerenja emisija onečišćujućih tvari u zrak.

#### A) PARNA POSTROJENJA

| POGON        | TOPLINSKA<br>SNAGA I<br>VRSTA<br>GORIVA<br>(MW) | IDEJNO RJEŠENJE I PROJEKT | NABAVA OPREME | UGRADNJA I PROBNI RAD |
|--------------|-------------------------------------------------|---------------------------|---------------|-----------------------|
| TE PLOMIN 2  | 630<br>UGLJEN                                   |                           |               |                       |
| TE PLOMIN 1  | 345<br>UGLJEN                                   |                           |               |                       |
| TE RIJEKA    | 900<br>MAZUT                                    |                           |               |                       |
| TE SISAK     | 1200<br>MAZUT/<br>PLIN                          |                           |               |                       |
| EL-TO ZAGREB | 550<br>MAZUT/<br>PLIN                           |                           |               |                       |
| TE-TO ZAGREB | 830<br>MAZUT/<br>PLIN                           |                           |               |                       |
| TE-TO OSJEK  | 200<br>MAZUT/PLIN                               |                           |               |                       |

1.7.2001. 31.12.2001.

#### B) PLINSKA POSTROJENJA

| PLINSKE<br>ELEKTRANE | SNAGA I<br>VRSTA<br>GORIVA<br>(MW) | IDEJNO RJEŠENJE I PROJEKT | NABAVA OPREME | UGRADNJA I PROBNI RAD |
|----------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------|-----------------------|
| EL-TO ZAGREB         | 2x25<br>PLIN                       |                           |               |                       |
| TE-TO ZAGREB         | 2x70<br>PLIN/ELLU                  |                           |               |                       |
| PTE OSJEK            | 2x25<br>PLIN/ELLU                  |                           |               |                       |
| KTE JERTOVEC         | 2x32<br>PLIN/ELLU                  |                           |               |                       |

1.7.2001. 31.12.2001.

LEGENDA:

OSTVARENO  
PLANIRANO

Sl. 1. Kontinuirano mjerenje emisija u zrak – stanje 1. 7. 2001. i program realizacije: značenje prema raspoloživoj snazi (2001. godina)

## A) PARNA POSTROJENJA

| POGON        | TOPLINSKA ENERGIJA (TJ) | IDEJNO RJEŠENJE I PROJEKT | NABAVA OPREME | UGRADNJA I PROBNI RAD |
|--------------|-------------------------|---------------------------|---------------|-----------------------|
| TR PLOMIN 2  | 8140                    |                           |               |                       |
| TE PLOMIN 1  | 5900                    |                           |               |                       |
| TE RJEKA     | 5770                    |                           |               |                       |
| TE SISAK     | 10470                   |                           |               |                       |
| EL-TO ZAGREB | 1165                    |                           |               |                       |
| TE-TO ZAGREB | 6355                    |                           |               |                       |
| TE-TO OSIJEK | 2740                    |                           |               |                       |

1.7.2001.

31.12.2001.

## B) PLINSKA POSTROJENJA

| PLINSKE ELEKTRANE | TOPLINSKA ENERGIJA (TJ) | IDEJNO RJEŠENJE I PROJEKT | NABAVA OPREME | UGRADNJA I PROBNI RAD |
|-------------------|-------------------------|---------------------------|---------------|-----------------------|
| EL-TO ZAGREB      | 5165                    |                           |               |                       |
| TE-TO ZAGREB      | 15000                   |                           |               |                       |
| TE-TO OSIJEK      | 850                     |                           |               |                       |
| KTE JERTOVEC      | 230                     |                           |               |                       |

1.7.2001.

31.12.2001.

LEGENDA:  OSTVARENO  
 PLANIRANO

Sl. 2. Kontinuirano mjerenje emisija u zrak – stanje 1. 7. 2001. i program realizacije: značenje prema utrošenoj energiji (2001. godina)

Sektor za termoelektrane HEP-a je u ožujku 2000. postupio po dopisu Ministarstva, i dostavio izvješće o uspostavi kontinuiranog mjerenja emisija u zrak u svojim pogonima. Dostavljeno izvješće, kako je to tada traženo, sadrži: pregled dotad uspostavljenog kontinuiranog mjerenja emisije “po onečišćujućim tvarima, s utrošenim financijskim sredstvima”; program uspostave kontinuiranog mjerenja emisije s rokovima ugradnje potrebnih uređaja “po onečišćujućim tvarima i

ispustima stacionarnog izvora te potrebna sredstva za realizaciju programa”.

U cilju uspješnog i pravodobnog ispunjenja programa, Sektor za termoelektrane HEP-a uspostavio je sustavno praćenje njegova ostvarivanja, koje je obuhvatilo sljedeći slijed nužnih, temeljnih postupaka za uspostavu kontinuiranog mjerenja emisije: a) izrada idejnog rješenja i usvajanje konačnog rješenja, izrada projekta; b) izbor dobavljača opreme i izvođača radova, ugovaranje isporuke opreme i njezine ugradnje; c) ugradnja opreme i provedba probnog rada.

### Pregled stanja prema instaliranoj snazi objekata

Uvažavajući razredbu poslova na uspostavi kontinuiranog mjerenja emisija u zrak navedenu u prethodnom odjeljku, radi očevidnosti stvarnog značenja obavljenih i preostalih poslova, sačinjen je dijagram (slika 1.). U krajnjoj lijevoj koloni tog dijagrama navode se svi proizvodni pogoni Sektora za termoelektrane HEP-a, i to tako da su ucrtani u dužinskoj razmjeri visine koja predočava njihovo značenje – prema snazi, kao emisijskog izvora onečišćujućih tvari u zrak. Pri tome, zbog različito propisanih graničnih vrijednosti emisije, izdvojeno su predstavljena parna od plinskih postrojenja, tj. razmjer parnih postrojenja jest toplinska snaga njihovih kotlovskih ložišta, a plinskih postrojenja snaga njihove plinske turbine-generatora. U dijagramu – slika 1. istaknuta su sljedeća stanja izvršenja poslova (kontrolne točke): (i) 1. 1. 1998. – početno stanje, nakon donošenja Uredbe; (ii) 1. 7. 2001. – sadašnje stanje; (iii) 31. 12. 2001. – planirano, završno stanje.

Prema predloženom dijagramu (slika 1.) slijede zaključci:

- Veliki napredak u izvršavanju poslova od donošenja uredbe do danas;
- Težište izvršenja obveza smješteno je u područje pogona koji imaju veću “emisijsku značajnost” (kao posljedica ispravno postavljenih prioriteta s obzirom na ekonomske mogućnosti);
- Već s početkom nastupajuće sezone grijanja osigurat će se visok stupanj izvršenja obveza, posebno u odnosu prema emisijskom značenju pojedinih pogona, a cjelokupan program realizirat će se do 31. 12. 2001. godine.

### Pregled stanja prema utrošenoj energiji goriva u termoelektranama

“Emisijsko značenje termoelektrane”, za prikaze na slici 1. procijenjeno je na temelju raspoložive snage, ali, sigurno, bolja procjena “emisijeske značenosti termoelektrane” jest raspodjela energije koja se stvarno troši za pogon pojedinih termoelektrana. Ova energija proporcionalno odgovara udjelu onečišćujućih tvari ispuštenih u okoliš (atmosferu) iz pojedinih objekata. Navedeni pristup je obrađen u dijagramu na slici 2., prema stvarno utrošenoj energiji goriva u HEP-ovim termoelektranama u 2000. godini uz programe rada objekata u 2001. godini, na bazi raspoloživih elektroenergetskih i toplinskih bilanci.

Prema tom dijagramu koji je, s obzirom na emisijsku značajnost, sigurno objektivniji nego dijagram na slici 1. (jer su njime obuhvaćene osobitosti rada

interventnih i/ili pričuvnih pogona) mogu se termoelektrane jednostavno uspoređivati s obzirom na njihovu "emisijsku značajnost". Tako, npr., zanimljivo je uočiti zanemarivu "emisijsku značajnost" KTE Jertovec (sl. 2.) koja, usprkos tomu, mora uložiti u kontinuirani monitoring emisija približno jednaka sredstva kao i ostali plinsko-turbinski pogoni višestruko veće "emisijske značajnosti", itd. Prema dijagramu (sl. 2.) se dalje vidi da je udio obujma obavljenih poslova izrazito veći nego udio obujma poslova koji će se obaviti prema preostalim obvezama. Posebno valja uočiti da će se već početkom nastupajuće sezone grijanja dostići visok stupanj izvršenja programa uspostave kontinuiranog mjerenja emisija onečišćujućih tvari u zrak u svim termoelektranama, posebice u onim s većim brojem pogonskih sati godišnje.

### Financijski pregled

Prema uknjiženim troškovima, do 28. 2. 2001., i projekciji preostalih troškova, slijedi grubi pregled financijskih ulaganja:

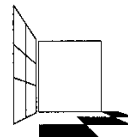
- a) utrošena financijska sredstva za realizaciju uspostave kontinuiranog emisijskog monitoringa u pogonima Sektora za termoelektrane HEP-a d.d., od izdavanja Uredbe [1] do 28. 2. 2001.: cca 9 000 000 kn,
- b) potrebna sredstva za dovršetak programa do 31. 12. 2001., prema stanju 28. 2. 2001. (dio postrojenja u TE-TO Zagreb i EL-TO Zagreb, te PTA Osijek i KTE Jertovec): cca 5 000 000 kn,
- c) ukupna financijska sredstva (dosad utrošena i koja će se još utrošiti) za uspostavu kontinuiranog mjerenja emisija onečišćujućih tvari u zrak u pogonima Sektora za termoelektrane HEP-a d.d.: cca 14 000 000 kn.

### Zaključak

Provođenjem obveze o uspostavi kontinuiranog nadzora emisija onečišćujućih tvari u zrak dano je izuzetno značenje u svim pogonskim jedinicama Sektora za termoelektrane HEP-a. I pored toga, propisani rok za uspostavu kontinuiranog mjerenja emisija nije se mogao zadovoljiti, jer se može dokazati, *post factum*, da je taj rok za HEP-ove termoelektrane unaprijed bio nedostižan. Zbog kašnjenja u izvršenju obveza i u cilju uspješnog i pravodobnog ispunjenja uspostavljanja kontinuiranog mjerenja emisija, Sektor za termoelektrane je osigurao sustavno praćenje njegova ostvarivanja. Objektivnost ocjene realizacije programa postignuta je promatranjem pogonskih jedinica u smislu njihove "emisijske značajnosti" – prema instaliranoj snazi i energetske proizvodnji. Tako je, s obzirom na ekonomske mogućnosti, bio moguć ispravan izbor prioriteta. Rezultat je taj da će se već s početkom nastupajuće sezone grijanja osigurati visok stupanj izvršenja obveza te da će se cjelokupan program realizirati do 31. 12. 2001. Ukupno utrošena financijska sredstva za cjelokupni program uspostave kontinuiranog mjerenja emisija onečišćujućih tvari u zrak iznositi će (procjena) cca 14 000 000 kn.

### Literatura

1. Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari iz stacionarnih izvora, Narodne novine br. 140., str. 4406 – 4425, 1997,
2. Council Directive (88/609/EEC) on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants, 1988,
3. Council Directive (89/369/EEC) on the prevention of air pollution from new municipal waste incineration plants, 1989,
4. Council Directive (89/429/EEC) on the reduction of air pollution from existing municipal waste incineration plants, 1989,
5. Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft (GMBL.7), Bonn 1986,
6. Verordnung über Grossfeuerungsanlagen – 13 BImSchV (BGBl., Teil I, S. 719 - 730), 1983,
7. Plan integracijskih aktivnosti Republike Hrvatske; Vlada R. Hrvatske, Ured za europske integracije, Zagreb 1999., str. 15 – 71; 246 – 256,
8. Barbalić N., Varaždinec Z., Teparić Z., Marijan G.: Raščlamba sklopa emisijskih normi i graničnih vrijednosti emisija u zrak, Gospodarstvo i okoliš 7 (1999), str. 440 – 447,
9. Bandalović M., Mjerenja emisije u termoelektranama Hrvatske elektroprivrede, Stručni skup: Emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, predavanje 4., Trakošćan, lipnja 1998.
10. Abramović B. Jakovljević Ž.: Tehnike kontinuiranih mjerenja emisije onečišćujućih tvari u zrak iz termoelektrana – studija, EKONERG, Zagreb 1999.



Pašalić, G.<sup>1</sup>, Hršak, J.<sup>2</sup>

## Mjerenje kakvoće zraka na odlagalištu otpada

**Sažetak:** U okviru određivanja onečišćenosti okoliša na području odlagališta otpada Krapinsko-zagorske županije, za potrebe određivanja kakvoće zraka, osim mjerenja "klasičnih" pokazatelja određeni su i neki specifični pokazatelji koji se mogu označiti kao indikatori onečišćenja zraka na području odlagališta otpada, a to su policiklički aromatski ugljikovodici (PAU), fenoli, vodikov sulfid, plinoviti kloridi i fluoridi te merkaptani. U radu su opisane metode mjerenja, te usporedba rezultata mjerenja na četiri odlagališta otpada.

## Air Quality Measurements on the Landfill Area

**Summary:** There are different reasons for measurements of air quality on and around landfill areas. Measurements are mainly performed due to the following reasons: identifying zones of influence of existing landfills on the environment, exposure of the inhabitants near landfill, identifying the environmental status before works are carried out, to protect workers on site from exposure to high concentrations of toxic gases. Determining environment pollution in the landfill areas of Krapinsko-zagorska County, for air quality evaluation, apart from standard parameters, certain specific parameters have been measured as well, like PAH, phenols, hydrogen sulphide, mercaptans, fluoride, which may be denoted as air pollution parameters in a landfill area. This paper shows the methods of measurements and it also compares the results from four locations.

## UVOD

Mjerenje kakvoće zraka na odlagalištu otpada, osim zadovoljavanja zakonskih propisa (1), provodi se i zbog određivanja zona utjecaja odlagališta, odnosno stanja ugroženosti stanovništva u blizini odlagališta, zatim utvrđivanja stanja okoliša kao osnove prije sanacije, te zaštite radnika na lokaciji od izlaganja visokim koncentracijama toksičnih plinova.

U okviru određivanja onečišćenosti okoliša na području odlagališta otpada Krapinsko-zagorske županije, za potrebe određivanja kakvoće zraka, osim mjerenja "klasičnih" pokazatelja određeni su i neki specifični pokazatelji koji se

---

<sup>1</sup> Goran Pašalić, ANT laboratorij, ZAGREB

<sup>2</sup> Janko Hršak, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, ZAGREB

moгу označiti kao indikatori onečišćenja zraka na području odlagališta otpada, a to su policiklički aromatski ugljikovodici (PAU), fenoli, vodikov sulfid, plinoviti kloridi i fluoridi te merkaptani.

Mjerenja su provedena na lokacijama Lučelnica (7-9.10.1999.), Pustodol (4-7.10.1999.), Gorjak (28-30.9.1999.) i Tugonica (30.9.-4.10.1999.) (slika 1).



Slika 1 - Položaj odlagališta otpada

## MATERIJAL I METODE

**Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU)** sakupljeni su na filter papir od staklenih vlakana, a zatim ekstrahirani sa cikloheksanom i određeni visokoučinskom tekućinskom kromatografijom.

Ukupni fenoli sakupljeni su prostrujavanjem zraka kroz plinsku ispiralicu s 0,1 mol natrijeva hidroksida, a određeni su spektrofotometrijski s p-nitroanilinom. Uzorci **vodikova sulfida** sakupljeni su na impregnirane filter papire, a vodikov sulfid je nakon ekstrakcije određen spektrofotometrijski s amonijevim molibdatom.

Uzorci **plinovitih klorida** sakupljeni su prostrujavanjem zraka kroz plinske ispiralice s acetatnim pufferom, a koncentracija klorida određena je ion selektivnom elektrodom.

Uzorci **plinovitih fluorida** sakupljeni su u plinske ispiralice zajedno s fenolima, a fluoridi su određeni ion selektivnom elektrodom.

Uzorci **merkaptana** sakupljeni su na impregnirane filter papire, a nakon ekstrakcije određeni su spektrofotometrijski s dimetilaminobenzaldehidom.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati određivanja policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU), na četiri odlagališta otpada, prikazani su u tablici 1, a određivani su sljedeći PAU: fluoranten (Flu), benzo-b-fluoranten (BbF), benzo-k-fluoranten (BkF), benzo-a-piren (BaP), dibenzo-ah-antracen (DahA) i benzo-ghi-perilen (BghiP).

TABLICA 1 - Masene koncentracije (ng/m<sup>3</sup>) policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU)

| PAU   | Lučelnica | Pustodol | Gorjak | Tugonica |
|-------|-----------|----------|--------|----------|
| Flu   | nd        | nd       | nd     | nd       |
| BbF   | 0,362     | 0,289    | 0,148  | 0,181    |
| BkF   | 0,206     | 0,149    | 0,021  | 0,047    |
| BaP   | 0,285     | 0,194    | 0,031  | 0,028    |
| BghiP | 0,415     | 0,447    | 0,106  | 0,181    |
| DahA  | nd        | nd       | nd     | nd       |

nd - "non detectable" (ispod granice osjetljivosti metode)

Prisutnost Flu i DahA nije nađena. Masena koncentracija BbF kretala se od 0,148 do 0,362 ng/m<sup>3</sup>, BkF od 0,021 do 0,206 ng/m<sup>3</sup>, BaP od 0,028 do 0,285 ng/m<sup>3</sup>, a BghiP od 0,106 do 0,447 ng/m<sup>3</sup>. U Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (2) postoje PV i GV samo za BaP i one iznose 2 μg/m<sup>3</sup>, odnosno 5 μg/m<sup>3</sup>. Izmjerene vrijednosti se zbog malog broja uzoraka ne mogu uspoređivati s PV i GV vrijednostima. To vrijedi i za druga određivana onečišćenja.

Prosječne masene koncentracije plinovitih onečišćenja prikazane su u tablici 2. Masene koncentracije fenola kretale su se od 27,10 do 190,00 μg/m<sup>3</sup>. Najniža koncentracije fenola izmjerena je na odlagalištu Lučelnica, a najviša na odlagalištu Tugonica.

Masena koncentracija amonijaka kretala se od 13,01 do 257,89 μg/m<sup>3</sup>. Najniža vrijednost izmjerena je na odlagalištu Pustodol, a najviša na odlagalištu Tugonica. Masena koncentracija vodikova sulfida kretala se od 0,65 do 1,45 μg/m<sup>3</sup>. Najniža masena koncentracija u dane mjerenja bila je na odlagalištu Lučelnica, a najviša na odlagalištu Tugonica.

Masena koncentracija plinovitih klorida kretala se od 3,00 do 9,00 μg/m<sup>3</sup>, a fluorida od 0,017 do 0,600 μg/m<sup>3</sup>. Koncentracije plinovitih klorida i fluorida bile su relativno niske. Najviša vrijednost izmjerena je na odlagalištu Tugonica.

Masene koncentracije merkaptana bile su relativno visoke na sva četiri odlagališta, a kretale su se od 4,20 na odlagalištu Lučelnica do 21,95 μg/m<sup>3</sup> na odlagalištu Gorjak.

TABLICA 2 - Prosječne vrijednosti masenih koncentracija plinovitih onečišćenja ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

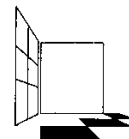
| Onečišćenje    | Lučelnica | Pustodol | Gorjak | Tugonica |
|----------------|-----------|----------|--------|----------|
| Fenoli         | 27,10     | 31,90    | 92,90  | 190,00   |
| Amonijak       | 30,23     | 13,01    | 21,56  | 257,89   |
| Vodikov sulfid | 0,65      | 0,80     | 0,85   | 1,45     |
| Kloridi        | 3,00      | 3,25     | 4,50   | 9,00     |
| Fluoridi       | 0,057     | 0,017    | 0,059  | 0,600    |
| Merkaptani     | 4,20      | 10,55    | 21,95  | 8,05     |

## ZAKLJUČAK

U okviru istražnih radova (određivanje onečišćenosti zraka, vode i tla) na četiri odlagališta otpada u Krapinsko-zagorskoj županiji, koji su za cilj imali utvrditi utjecaj postojećih odlagališta otpada na okoliš, odnosno izloženost stanovništva onečišćenju zraka koje se emitira s odlagališta, obavljena su i mjerenja kakvoće zraka na samim odlagalištima. Osim određivanja razine onečišćenja rezultati mogu poslužiti i kao osnova za sanaciju u cilju zaštite radnika na odlagalištima otpada od izlaganja visokim koncentracijama toksičnih plinova. Dobivene vrijednosti ne predstavljaju poseban rizik za okoliš, ali za realnu sliku mjerenja bi trebalo provesti kontinuirano barem godinu dana. Izmjerene vrijednosti merkaptana prelaze prag mirisa i uzrok su neugodnom mirisu koji se pojavljuje u neposrednoj blizini odlagališta.

## LITERATURA

1. Zakon o zaštiti zraka, Nar. novine br. 48/1995, str. 1452.
2. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Narodne novine br. 101/1996., str. 4198.



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
 Šibenik, 26.-29. rujan 2001.

Barbalić, N.<sup>1</sup>, Marijan, G.<sup>1</sup>

## Nužnost provedbe istraživačkih postupaka pri slijeđenju svjetskih/europskih uzora u području zaštite kakvoće zraka

**Sažetak:** Navedeni su primjeri grešaka i propusta na koje se može naići u propisima, preporukama, referentnim mjernim postupcima i sl. zemalja i međunarodnih organizacija koje se, uobičajeno, u području zaštite i poboljšanja kakvoće zraka navode kao "uzori koje valja slijediti". Pokazuje se, dalje, da je rizik "prenošenja" tih grešaka/propusta moguće izbjeći samo provedbom odgovarajućih istraživačkih postupaka.

## Necessity of Appropriate Investigations When Using/Adopting World-Wide Proved Models and Recommendations in the Field of Air Quality Protection

**Summary:** Examples of errors and omissions which can be met in directives, guidelines, standards, reference measurement methods and other regulative documents of countries and international organisations which commonly are taken as model in the field of air quality protection are quoted. Furthermore, it is shown that risks of 'transition' of such errors/omissions when using/adopting mentioned models can be only avoided by carrying out appropriate investigations.

## Uvod

Od objave Zakona o zaštiti zraka (1995.) u Hrvatskoj je urađen, radi se i radit će se, cijeli niz uredbi, propisa i normi kojima se uređuje postupanje i upravljanje u području poboljšanja i zaštite kakvoće zraka. Uobičajena je, i dobra je, navada da se za uvođenje propisa, izradu normi i smjernica, postavljanje mjernih postupaka, provođenje mjerenja i sl., u tom širokom području djelatnosti, kao podloge, koriste iskustva i znanja zemalja i međunarodnih organizacija koje imaju veću tradiciju i koje se u svijetu u tom području smatraju uzorom. Međutim, u postupku korištenja spomenutih podloga valja obratiti pažnju na možebitne

<sup>1</sup> Nikola Barbalić, Goran Marijan, HEP - Sektor za termoelektrane, ZAGREB

greške/propuste na koje se u spomenutim izvorima može, usprkos tradiciji i “uzoritosti”, naići i, posebice, na uspješnu prilagodbu domaćim uvjetima (znanju, opremljenosti, iskustvima, gospodarskim prilikama,...). Navest će se primjeri koji netom navedenu tvrdnju potkrepljuju.

### Statistička značajnost trenda vremenskog slijeda pokazatelja kakvoće zraka

Za utvrđivanje statističke značajnosti trenda vremenskog slijeda neke promatrane imisijske veličine  $x$  (najčešće je ta veličina neki statistički pokazatelj mjernih vrijednosti koncentracije određene onečišćujuće tvari), prema WHO-publikaciji [1] preporučen je tzv. ‘Danielov test za trendove uz korištenje Spearmanova rang-korelacijskog koeficijenta’. U specijaliziranoj se statističkoj literaturi Spearmanov rang-korelacijski koeficijent uobičajeno koristi za istraživanje korelacije rangova dvaju promatranih veličina  $i$ , vjerojatno, u “varijanti” kada je jedna od tih veličina vremenski niz vrijednosti, da je korelacijskoj provjeri dodan atribut ‘Danielov’. Načelno, vremensko obilježje jedne od koreliranih veličina nema nikakvo posebno značenje, izuzev što je rang vremenskom slijedu unaprijed određen.

Ako se promatra neka imisijska veličina  $x$ , tada vremenskom slijedu  $t_i$ , ( $i = 1, n$ ) odgovaraju vrijednosti  $x_i$ , ( $i = 1, n$ ) te imisijske veličine. Neka  $r(t_i)$  i  $r(x_i)$  označavaju, redom, mjesto u poretku – rang vrijednosti  $t_i$  i  $x_i$ , ( $r(x_i)$ ,  $r(t_i) = 1, 2, \dots, n$ ). Spearmanov rang-korelacijski koeficijent jest [2]:

$$\rho = 1 - \frac{6 \cdot \sum_{i=1}^n d_i^2}{n^3 - n} \quad (1)$$

gdje je

$$d_i = r(x_i) - r(t_i) \quad (2)$$

Rang-korelacijski koeficijent  $\rho$  imat će ekstremne vrijednosti za dva ekstremna odnosa između rangova  $r(t_i)$  i  $r(x_i)$ :

(i) ako su rangovi identični, tj.

$$r(x_i) = r(t_i), \quad (i = 1, n), \quad (3)$$

prema jednadžbama (1) i (2), bit će  $\rho = 1$ .

(ii) ako su rangovi suprotni, tj.

$$r(x_i) = -r(t_i) + n + 1, \quad (i = 1, n), \quad (4)$$

bit će

$$d_i = 2i - 1 - n, \quad (5)$$

$$d_i^2 = (2i - 1)^2 + n^2 - 2(2i - 1) \cdot n \quad (6)$$

i, zbog [3]:

$$\sum_{i=1}^n (2i - 1)^2 = \frac{1}{3} \cdot n \cdot (4n^2 - 1); \quad \sum_{i=1}^n i = \frac{1}{2} \cdot n \cdot (n + 1), \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^n d_i^2 = \frac{1}{3} \cdot (n^3 - n), \quad (8)$$

tj., konačno,  $\rho = -1$ .

Dakle, identičnim rangovima odgovara međusobna linearna veza određena jednadžbom (3):  $\rho = 1$ , a inverznim rangovima odgovara međusobna linearna veza određena jednadžbom (4):  $\rho = -1$ . Uključivši i sve “ostale” veze među rangovima veličina  $t_i$  i  $x_i$ , ( $i = 1, n$ ), općenito vrijedi:

$$\rho \in [-1, 1], \quad (9)$$

gdje pozitivne vrijednosti  $\rho$  znače uzlazni, a negativne vrijednosti silazni trend. Statistička provjera (test) značajnosti trenda, s obzirom na vrijednosti korelacijskog koeficijenta  $\rho$ , provodi se s pomoću usporedbe apsolutne vrijednosti  $|\rho|$  s kritičnim vrijednostima  $r_{1-\alpha} \geq 0$ , za odabranu razinu značajnosti  $\alpha$ .

U kolonama 2. i 3. tablice 1. kritične vrijednosti  $r_{1-\alpha}$  ( $n \leq 30$ ), za  $\alpha = 0,05$  i  $\alpha = 0,01$ , dane su, redom, prema WHO-publikaciji [1] i statističkom priručniku [4]. Uočava se bitna razlika među vrijednostima  $r_{1-\alpha}$ , ovisno o njihovu izvoru – iz [1] ili iz [4]. Ta razlika je posebno izražena za manje vrijednosti  $n$ . Zbog toga, treba pristupiti daljnjim analizama.

Prema statističkom udžbeniku i priručniku [5], ispitivanje rang-korelacijskog koeficijenta  $\rho$  svedeno je na ispitivanje vrijednosti (Hotteling-Pabst-statistika):

$$D = \sum_{i=1}^n d_i^2 = \sum_{i=1}^n [r(x_i) - r(t_i)]^2 \quad (10)$$

s pomoću kritičnih vrijednosti  $h_{1-\alpha}$  (4. kolona tablice 1. [5]). Očito, provjera/test i prema vrijednosti  $\rho$  i prema vrijednosti  $D$  mora pružiti isti zaključak, tj., za isto  $n$ :

$$|\rho| \geq r_{1-\alpha} \Leftrightarrow D \leq h_{1-\alpha}, \quad \forall n \in [1, 30] \quad (11)$$

Tablica 1. Usporedba kritičnih vrijednosti za provjeru Spearmanova rang-korelacijskog koeficijenta

| 1               | 2              | 3         | 4              | 5       | 6         | 7         | 8                       | 9                | 10                 |
|-----------------|----------------|-----------|----------------|---------|-----------|-----------|-------------------------|------------------|--------------------|
| $\alpha = 0.05$ |                |           |                |         |           |           |                         |                  |                    |
|                 | $r_{1-\alpha}$ |           | $h_{1-\alpha}$ |         |           |           |                         |                  |                    |
| n               | WHO [1]        | Sachs [4] | Hartung [5]    | WHO [1] | Sachs [4] | $t_{n-2}$ | $r_{1-\alpha}(t_{n-2})$ | $\Delta$ WHO (%) | $\Delta$ Sachs (%) |
| 4               | 1.000          | 0.8000    | 2              | 0.00    | 2.00      | -         | -                       | -                | -                  |
| 5               | 0.900          | 0.8000    | 4              | 2.00    | 4.00      | -         | -                       | -                | -                  |
| 6               | 0.829          | 0.7714    | 8              | 5.99    | 8.00      | -         | -                       | -                | -                  |
| 7               | 0.714          | 0.6786    | 18             | 16.02   | 18.00     | -         | -                       | -                | -                  |
| 8               | 0.643          | 0.5952    | 32             | 29.99   | 34.00     | -         | -                       | -                | -                  |
| 9               | 0.600          | 0.5833    | 50             | 48.00   | 50.00     | -         | -                       | -                | -                  |
| 10              | 0.564          | 0.5515    | 74             | 71.94   | 74.00     | 1.860     | 0.5495                  | 2.6481           | 0.3731             |
| 12              | 0.506          | 0.4965    | 144            | 141.28  | 144.00    | 1.812     | 0.4972                  | 1.7762           | -0.1347            |
| 14              | 0.456          | 0.4593    | 246            | 247.52  | 246.02    | 1.782     | 0.4574                  | -0.3152          | 0.4062             |
| 16              | 0.425          | 0.4265    | 390            | 391.00  | 389.98    | 1.761     | 0.4258                  | -0.1974          | 0.1548             |
| 18              | 0.399          | 0.3994    | 582            | 582.37  | 581.98    | 1.746     | 0.4000                  | -0.2623          | -0.1623            |
| 20              | 0.377          | 0.3789    | 826            | 828.59  | 826.06    | 1.734     | 0.3783                  | -0.3513          | 0.1509             |
| 22              | 0.359          | 0.3597    | 1134           | 1135.21 | 1133.97   | 1.725     | 0.3599                  | -0.2440          | -0.0495            |
| 24              | 0.343          | 0.3435    | 1510           | 1511.10 | 1509.95   | 1.717     | 0.3438                  | -0.2202          | -0.0748            |
| 26              | 0.329          | 0.3299    | 1960           | 1962.68 | 1960.04   | 1.711     | 0.3297                  | -0.2199          | 0.0531             |
| 28              | 0.317          | 0.3175    | 2494           | 2495.68 | 2493.86   | 1.706     | 0.3173                  | -0.0903          | 0.0673             |
| 30              | 0.306          | 0.3059    | 3120           | 3119.53 | 3119.98   | 1.701     | 0.3060                  | -0.0115          | -0.0442            |
| $\alpha = 0.01$ |                |           |                |         |           |           |                         |                  |                    |
|                 | $r_{1-\alpha}$ |           | $h_{1-\alpha}$ |         |           |           |                         |                  |                    |
| n               | WHO [1]        | Sachs [4] | Hartung [5]    | WHO [1] | Sachs [4] | $t_{n-2}$ | $r_{1-\alpha}(t_{n-2})$ | $\Delta$ WHO (%) | $\Delta$ Sachs (%) |
| 5               | 1.000          | 0.9000    | 2              | 0.00    | 2.00      | -         | -                       | -                | -                  |
| 6               | 0.943          | 0.8857    | 4              | 2.00    | 4.00      | -         | -                       | -                | -                  |
| 7               | 0.893          | 0.8571    | 8              | 5.99    | 8.00      | -         | -                       | -                | -                  |
| 8               | 0.833          | 0.8095    | 16             | 14.03   | 16.00     | -         | -                       | -                | -                  |
| 9               | 0.783          | 0.7667    | 28             | 26.04   | 28.00     | -         | -                       | -                | -                  |
| 10              | 0.746          | 0.7333    | 44             | 41.91   | 44.01     | 2.896     | 0.7154                  | 4.2768           | 2.5015             |
| 12              | 0.712          | 0.6713    | 94             | 82.37   | 94.01     | 2.764     | 0.6581                  | 8.1901           | 2.0056             |
| 14              | 0.645          | 0.6220    | 172            | 161.53  | 171.99    | 2.681     | 0.6120                  | 5.3841           | 1.6262             |
| 16              | 0.601          | 0.5824    | 284            | 271.32  | 283.97    | 2.624     | 0.5742                  | 4.6723           | 1.4329             |
| 18              | 0.564          | 0.5480    | 438            | 422.48  | 437.99    | 2.583     | 0.5425                  | 3.9677           | 1.0183             |
| 20              | 0.534          | 0.5203    | 638            | 619.78  | 638.00    | 2.552     | 0.5154                  | 3.5992           | 0.9413             |
| 22              | 0.508          | 0.4963    | 892            | 871.33  | 892.05    | 2.528     | 0.4921                  | 3.2316           | 0.8541             |
| 24              | 0.485          | 0.4748    | 1208           | 1184.50 | 1207.96   | 2.508     | 0.4715                  | 2.8564           | 0.6932             |
| 26              | 0.465          | 0.4564    | 1590           | 1564.88 | 1590.03   | 2.492     | 0.4534                  | 2.5606           | 0.6638             |
| 28              | 0.448          | 0.4401    | 2046           | 2017.01 | 2045.87   | 2.479     | 0.4372                  | 2.4616           | 0.6548             |
| 30              | 0.432          | 0.4251    | 2584           | 2553.16 | 2584.18   | 2.467     | 0.4226                  | 2.2358           | 0.6029             |

S obzirom na jednadžbu (1) te da je  $r_{1-\alpha} \geq 0$ , moralo bi biti:

$$h_{1-\alpha} = (1 - r_{1-\alpha}) \cdot \frac{n^3 - n}{6} \quad (12)$$

Na temelju jednadžbe (12) izračunate su vrijednosti  $h_{1-\alpha}$ : i prema WHO-

publikaciji [1] – kolona 5. tablice 1. i prema statističkom priručniku [4] – kolona 6. tablice 1. Jasno se vidi da su vrijednosti u kolonama 4. i 6. tablice 1. međusobno (praktički) identične (iznimka za  $n = 8$ ,  $\alpha = 0,05$ ), a da su vrijednosti u kolonama 4. i 5. tablice 1. međusobno izrazito različite. Uočena različitost, međutim, nije dovoljna za tvrdnju da je statistička provjera/test prema WHO-publikaciji [1] neutemeljena. Možda je to samo posljedica primjene ‘Danielove varijante’ [1] provjere Spearmanova rang-korelacijskog koeficijenta, koja bi, kako to slijedi, značila strožu provjeru, na strani potvrde trenda, u području manjih vrijednosti  $n$ . Tako, npr., prema takvoj ‘Danielovoj varijanti’, pozitivan zaključak o postojanju trenda za parove  $(\alpha, n) = (0,05, 4); (0,01, 5)$ , prema tablici 1., jest samo pri ekstremnim odnosima među rangovima  $r(x_i)$  i  $r(t_i)$ , tj. pri potpunoj identičnosti ili potpunoj suprotnosti (jedn. (3) i (4)).

Ipak, nedvojbeno je,  $r_{1-\alpha}$ -vrijednosti u tablici WHO-publikacije [1] imaju izrazite nedostatnosti. Naime, s obzirom na jednadžbu (10), uvijek vrijedi:

$$h_{1-\alpha} = \sum_{i=1}^n [r(x_i) - r(t_i)]^2 = 2 \cdot \sum_{i=1}^n i^2 - 2 \sum_{i=1}^n r(x_i) \cdot r(t_i), \quad (13)$$

tj.  $h_{1-\alpha}$  mora biti paran broj. Slijedi da vrijednosti  $r_{1-\alpha}$ , preračunate na vrijednosti

$h_{1-\alpha}$  s pomoću jednadžbe (12), imaju smisla samo ako su razlike tako dobivenih

$h_{1-\alpha}$ -vrijednosti od parnih brojeva manje od grešaka koje bi se mogle pripisati računskim nesavršenostima. To, međutim, nije slučaj u mnogih od vrijednosti iz kolone 5. tablice 1. Dakle, za možebitnu prilagodbu takve tablice (npr., u smjernicama i/ili uredbama, ili samo radi korištenja WHO-publikacije [1]) nužno je krenuti u smjeru u njoj korištenih literaturnih izvora (1956. i 1969. godina) i istražiti ispravnost mjerila za provedbu u njoj primijenjene statističke provjere. Konačno, u WHO-publikaciji [1], u vezi s provjerom/testom rang-korelacijskog koeficijenta navodi se još rečenica: “Ako je  $n > 10$ , izračunati

$$t = \rho \cdot \sqrt{\frac{n-2}{1-\rho^2}}, [(n \geq 10); v = n-2]: \text{(zagrada [.] ne postoji u WHO-publikaciji [1])} \quad (14)$$

i usporediti s  $t_n$ .” Jasno je, iako se to izričito ne kaže, da je  $t_n$  parametar Studentove razdiobe, no nije naveden broj stupnjeva slobode te je tako predložena provjera neupotrebljiva. Ustvari, prema [4], broj stupnjeva slobode je  $n-2$  pa se i u izričaju u vezi s jednadžbom (14) moglo, umjesto  $t_n$ , napisati  $t_{n-2}$ ; također, provjera je namijenjena i za  $n = 10$  [4], a ne samo za  $n > 10$  [1]. Radi procjene djelotvornosti netom opisane ‘t-provjere’, u koloni 7. tablice 1., za  $n \geq 10$  navedene su vrijednosti  $t_{n-2}$  (prema tablicama u [1] ili [4]), za  $\alpha = 0,05$  i  $\alpha = 0,01$ . Tada, prema jednadžbi (14), odgovarajuće kritične vrijednosti jesu:

$$r_{1-\alpha} = \sqrt{\frac{t_{n-2}^2}{(n-2) + t_{n-2}^2}}, \quad (n \geq 10) \quad (15)$$

Rezultati njihova izračunavanja, za  $n \geq 10$ , ( $\alpha = 0,05$  i  $\alpha = 0,01$ ), prikazani su u koloni 8. tablice 1. Dalje je izračunata relativna razlika tih vrijednosti od kritičnih vrijednosti  $r_{1-\alpha}$  navedenih prema WHO-publikaciji [1] – kolona 9. tablice 1.; prema statističkom priručniku [4] – kolona 10. tablice 1. Kako se vidi, općenito su relativne razlike vrijednosti  $r_{1-\alpha}$  prema onim u statističkom priručniku [4] izrazito manje od relativnih razlika u odnosu prema WHO-publikaciji [1]. No, ni ta činjenica nije dovoljna da bi se, bez daljnjih analiza, donio konačan sud o izboru provjere o postojanju trenda nekog promatranog pokazatelja kakvoće zraka.

### Razlika u matematičkom određenju imisije i emisije

Prema HRN ISO Rječniku [6] – pojam 3.45, imisija “...ima suprotno značenje nego emisija”. U matematičkom određenju pojmova imisija i emisija, prema ISO/TR 4227 [7], “suprotnost” značenja pojmova imisija i emisija nastoji se zadovoljiti s pomoću matematičkog određenja imisijskog i emisijskog toka:

**D.1.** Imisijski tok  $I(t)$  definiran je kao ovojni površinski integral:

$$I(t) = \int_{F_I} \rho \cdot (\vec{v} \cdot \vec{n}) \cdot dF_I \quad (16)$$

**D.2.** Emisijski tok  $E(t)$  nekog izvora je definiran s pomoću ovojnog površinskog integrala:

$$E(t) = \int_{F_E} \rho \cdot (\vec{v} \cdot \vec{n}) \cdot dF_E \quad (17)$$

gdje su (u obje zadnje jednadžbe):

$F_I / F_E$  - najmanja ovojna površina oko prijamnika/izvora;

$\rho$  - gustoća (svojstvo /property/ podijeljeno s obujmom) na ovojnoj površini;

$\vec{v}$  - vektor brzine svojstva na ovojnoj površini;

$\vec{n}$  - normalni vektor elementa ovojne površine  $dF_I / dF_E$  usmjeren prema unutra/vani;

$\rho \cdot \vec{v}$  - imisijski/emisijski fluks (svojstvo podijeljeno s površinom i vremenom) na ovojnoj površini.

Već ako se u definicijama D.1. i D.2. krene samo od njihovih formulacija, nailazi se na teškoće u njihovu poimanju:

1. Značenje pojmova “ovojni površinski integral” (*enveloping surface integral*) i “ovojna površina oko prijamnika/izvora” (*enveloping surface around the receptor/source*) nije jasno: je li  $F_I / F_E$  zatvorena površina (uobičajeni engleski naziv: *closed surface*) ili one to nije.

2. Za objašnjenje veličine  $\rho$  bolja bi bila formulacija: gustoća svojstva na ‘ovojnoj’ površini. Jer, objašnjenje navedeno u zagradi može izazvati pitanje: koji je to i/ili kakav obujam s pomoću kojeg je ‘svojstvo’ podijeljeno?

3. Svojstvo podijeljeno s površinom i vremenom nije vektorska veličina (a  $\rho \cdot \vec{v}$  to jest), nego je to skalarna veličina  $\rho \cdot (\vec{v} \cdot \vec{n})$  u točkama površine  $F_I / F_E$ . Vektor  $\rho \cdot \vec{v}$  (imisijski/emisijski fluks; gustoća fluksa [8]) ima intenzitet svojstva koje u jedinici vremena protječe kroz jedinicu površine normalne na vektor brzine  $\vec{v}$ , tj. ne obvezno u pravcu normale mjerodavne površine.

4. Nužnost pridruživanja ‘ovojnoj površini’ atributa ‘najmanja’ je upitna: ako je, npr., u prostoru između ‘najmanje’ i neke ‘nenajmanje’ površine polje veličine  $\rho$  bezizvorno/\*bezponorno/ rezultat izračunavanja po jednadžbi (16)/(17) ne ovisi o izboru površine.

5. U opisu vektora  $\vec{n}$  mora se reći da je to jedinični vektor.

Ako ‘ovojna površina oko prijamnika/izvora’ znači zatvorenu površinu, tada se prijamnik/izvor razmatra kao ponor/\*izvor skalarnog polja veličine  $\rho$  u nekom određenom prostoru. Da se tu, vjerojatno, misli na zatvorenu površinu upućuje i navod iz objašnjenja smjera vektora – prema unutra/vani, jer unutarnji/vanjski prostor ima smisla definirati samo ako su unutarnji i vanjski prostor jasno razgraničeni u odnosu prema ponoru/izvoru, tj., ako je taj prostor omeđen zatvorenim površinom. Tako razumijevanje ovojne površine odgovara stvarnim zbivanjima pri imisijskom prijenosu onečišćujućih tvari na prijamnik/prijamnika, ali samo uvjetno odgovara zbivanjima pri emisijama iz ‘izvora’ onečišćujućih tvari. Razlog je vrlo jednostavan: razumijevanje i uporaba pojma prijamnik (*receptor*) su, čini se, posve jasni, a pojma izvor (*source*) nisu. Zanimljivo je, možda i znakovito, da niti jedan od ta dva pojma nije eksplicite objašnjen (definiran) u HRN ISO Rječniku [6], nego se oba navedena pojma spominju u okviru određenja pojmova u vezi s imisijom i emisijom. U takvom kontekstu slijedi da je prijamnik nešto takvo ‘kao ljudsko biće, biljka, zgrada’ [7], a za takve “objekte” jasno se može naznačiti (zamisliti) zatvorena površina koja ih razdvaja od “ostalog” prostora. Međutim, u vezi s ovojnom površinom oko izvora, prema kontekstu iz HRN ISO Rječnika [6] – pojam 3.29, mogla bi se “izvući” definicija:

**D.3.** Izvor je točka ili površina gdje se događa ispuštanje onečišćujućih tvari u atmosferu. Također, samo u hrvatskoj varijanti Rječnika:

**D.4.** Izvor: mjesto ispuštanja onečišćujuće tvari.

Radi usporedbe, navest će se određenja u vezi s izvorom u Uredbi o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari iz stacionarnih izvora [9]:

**D.5.** Ispust je mjesto ispuštanja onečišćujućih tvari iz stacionarnog izvora u zrak.

**D.6.** Stacionarni izvori jesu: industrijski pogoni, tehnološki procesi, uređaji i

objekti iz kojih se onečišćujuće tvari ispuštaju u zrak.

Jasno slijedi, u HRN ISO Rječniku [6] izvor se definira kao točka ili površina iz koje se ispušta (D.3. i D.4.) pa prema tome, odgovara pojmu ispušt (D.5.) u Uredbi [9]. Sa stajališta matematičke formulacije, a i inače, razdvajanje značenja pojmova 'ispušt' i 'izvor', kako je to urađeno u Uredbi [9], je vrlo bitno. Zatvaranje površine  $F_E$  (jednadžba (17)) ima smisla samo oko izvora u smislu definicije D.6. a ne i u smislu definicije izvora u okviru definicija D.3. ili D.4., jer bi emisijski tok kroz njima odgovarajuću zatvorenu površinu bio jednak nuli.

Pri rješavanju nekih od zadata u području praćenja emisijskih veličina, pokazalo se je [10], upravo jasna određenja razmatranih pojmova jesu uvijek ispravnosti njihovih rješenja.

### Upitnost primjene standardne britanske metode za određivanje masene koncentracije sumporova dioksida u zraku

U okviru metoda koje se mogu primijeniti za određivanje koncentracije sumporova dioksida u zraku, prema tvrdnji u članku [11], acidimetrijska/standardna britanska metoda (BS-metoda) ima najširu primjenu, posebno u gradskim područjima gdje je sumporov dioksid dominantno onečišćenje zraka. Bez obzira na to što bi tvrdnju o raširenosti BS-metode, vjerojatno, valjalo suziti na europske zemlje (jer, npr., U.S. EPA preporučuje pararozanilin-metodu [12]), činjenica jest da BS-metoda ima veliku zastupljenost u primjeni te da je preporučuju ili predlažu WHO, OECD, ISO [13]. U Hrvatskoj se BS-metoda primjenjuje od samih početaka mjerenja onečišćenja zraka [14]. Za razliku od pararozanilin-metode, koja zahtijeva dobro opremljen laboratorij i vrlo uvježbano osoblje, BS-metoda zahtijeva jednostavnu opremu i nezahtjevnost uvježbanost osoblja [15], a troškovi opremanja i rada mjernih stanica za obje metode, čini se, približno su jednaki (*moderate* : *modest* [15]). Tada je, vjerojatno, upravo manja zahtjevnost glede laboratorijske opremljenosti i uvježbanosti osoblja glavni razlog europske (i hrvatske) "opredijeljenosti" BS-metodi. Jer, razvidno je da su mogućnosti interferencija u BS-metode ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ) veće nego u pararozanilin-metode ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ). Doduše, tvrdi se da od kiselih plinova jedino  $\text{HCl}$  može bitno utjecati na određivanje koncentracije  $\text{SO}_2$  s pomoću BS-metode, ali, kako ga u zraku naselja uobičajeno nema u velikim količinama (ako u okolici ne postoji veći industrijski izvor), više se može očekivati interferencija  $\text{NH}_3$  [13]. Za nju je propisan i odgovarajući korekcijski postupak [15].

Međutim, usporedno određivanje masene koncentracije sumporova dioksida u zraku s pomoću BS-metode i specifične IC-metode (ionska kromatografija) [11] nedvojbeno upućuju na upitnost primjene BS-metode za određivanje masene koncentracije sumporova dioksida. Zaključni dio rezultata tih istraživanja prikazan je u tablici 2.: uzorci sumporova dioksida sakupljeni su 24-satnim uzorkovanjem, od travnja 1999. do ožujka 2000. godine – dakle, u jednogodišnjem razdoblju, "na mjernoj stanici lociranoj u sjevernom dijelu Zagreba".

Tablica 2. Usporedno mjerenje koncentracije  $\text{SO}_2$  BS-metodom i IC-metodom [11]: (razdoblje: 1 godina; vrijeme uzorkovanja: 24 h; broj mjernih rezultata: 360) - izvod iz rezultata

|           | $x_{\min}$ | $x_{\max}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | $t[\bar{x}_{BS} - \bar{x}_{IC}]$ |
|-----------|------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| BS-metoda | 0          | 110,1                                   | 40,2                                   | 39                               |
| IC-metoda | 0          | 20,1                                    | 1,9                                    |                                  |

S obzirom na broj uzoraka  $n = 360 \gg 30$ ,  $t$ -razdioba teži normalnoj razdiobi ( $z$  - razdioba):

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^z \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) \cdot dt = 1 - \frac{\alpha}{2} \quad (18)$$

U tablicama se vrijednosti integrala vjerojatnosti (18) ne navode za tako velike vrijednosti  $z$  ( $z = t = 39$ ); npr., samo do 3,7 [4], 3,09 [5], 4,417 [2], pa je logično da je postavljen (ispravan) zaključak koji se uopće s pomoću tablica mogao dobiti:  $\alpha < 10^{-3}$  [11], koji je već dovoljno uvjerljiv (ako je već, s obzirom na zabilježene vrijednosti, značajnost razlika bilo nužno i statistički dokazivati). Štoviše, za  $z = t = 39$ , integracija (s pomoću računala) daje:  $\alpha = 1,34 \cdot 10^{-10}$ , što znači da rizik pri odbacivanju hipoteze o jednakosti srednjih vrijednosti  $\bar{x}$  iznosi  $1,34 \cdot 10^{-8} \%$ . Prije prihvatanja stajališta o valjanosti/primjenjivosti BS-metode za određivanje koncentracije  $\text{SO}_2$  u zraku, valja još uočiti da su njom zabilježene vrijednosti u ispitivanjima

[11] vrlo bliske  $PV$ -vrijednostima;  $\frac{\bar{x}}{PV} = \frac{40,2}{50} = 80,4 \%$ ;  $\frac{x_{\max}(24 h)}{PV_{\max}(24 h)} = \frac{110,1}{125} = 88,1 \%$ . Znači, u istom su i/ili nekom sličnom slučaju izmjereni pokazatelji mogli biti i veći od  $PV$ -vrijednosti, te su, tako npr., mogli pogrešno "odrediti" razred/kategoriju kakvoće zraka (II. umjesto I.), a da, stvarno, kiselost plinova, umjesto  $\text{SO}_2$ , uvjetuje npr.  $\text{HCl}$  (za  $\text{HCl}$  nije propisana  $PV$ -razina, a  $GV$ -razinu određuju veličine:  $\overline{GV} = 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $GV_{98}(24 h) = 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Prethodna razmatranja upućuju na zaključak da se BS-metoda ne može pouzdano primijeniti za određivanje koncentracije  $\text{SO}_2$ . To je ujedno dokaz da se "pozitivne" europske ili svjetske preporuke ili iskustva ne mogu slijediti bez prethodnih, pouzdanih vlastitih istraživanja. Postavlja se pitanje, što je s postojećim mjerenjima, ili s već prije obavljenim mjerenjima koncentracije  $\text{SO}_2$  u Hrvatskoj s pomoću BS-metode, na temelju kojih je, možda, radena ili razredba/kategorizacija područja, ili identifikacija onečišćivača zraka ili sl. Možda se, u mnogim slučajevima zabilježenih viših koncentracija  $\text{SO}_2$ , za koje se, uobičajeno, ili bar često, okrivljuju termoelektre HEP-a i od njih traži poduzimanje posebnih mjera, tu nije radilo o  $\text{SO}_2$ , nego o nekom drugom kiselom plinu koji nije znakovit za rad termoelektrana, itd.? No, sigurno je, u svakom pojedinom slučaju primjene, valjalo bi razmotriti opravdanost zamjene BS-metode zahtjevnijom i skupljom, ali selektivnijom, pararozanilin-metodom ili, vjerojatno također skupljom, torinskom metodom, pa čak i mnogo skupljom IC-metodom itd.

## Preporučena i uporabna vrijednost nazivlja

U odjeljku "Razlika u matematičkom određenju imisije i emisije", pri razmatranju pitanja definicije pojma 'izvor' (*source*), pokazano je da se za određenja značenja nekih pojmova mogu naći bolja rješenja (koja osiguravaju veću uporabnu vrijednost i/ili jasnije tumačenje stvarnog značenja pojma) nego što to pruža HRN ISO Rječnik [6] – npr., u Uredbi [9]. S obzirom na to da je Rječnik napravljen (preveden/prilagođen) prema izvorniku iz 1994. godine (ISO 4225: 1994), može se s razlogom pretpostaviti da su u njemu već sad nužne određene izmjene i, posebno, prilagodbe praksi koja se je, u području zaštite kakvoće zraka, odigrala u proteklom razdoblju. Preinaka Rječnika, radi prilagodbe novim iskustvima i znanjima, pružila bi također priliku da se u njemu isprave i greške druge, različite "etiologije". Prethodna raščlamba u tom smislu [16] pokazala je da bi se u oko jedne četvrtine tumačenja naziva u Rječniku [6] moglo, s razlogom, predložiti preinake, uvjetovane različitim uzrocima i/ili potrebama. Navest će se takvi primjeri za nazive koji na engleskom jeziku počinju s "e" (ukupno 10 pojmova [6]), i to, ovdje, uz samo kratke naznake razloga predloženih preinaka: 1. **elektrostatski otprašivač** (*electrostatic precipitator/dépoussiéreur électrostatique*): (i) umjesto atributa 'elektrostatski', što je izravni prijevod, valjalo bi rabiti 'električni', jer se rad tog otprašivača odvija uz stalni strujni tok [17], (ii) u hrvatskoj je verziji 'a very high voltage/une tension très élevée' prevedeno s 'visoki napon', umjesto s 'vrlo visoki napon', što je bitna značajka električnih/ \*elektrostatskih otprašivača (20 – 70 kV), (iii) prema hrvatskoj i engleskoj verziji 'čestice se nabiju, pa ih privuku visoko nabijene elektrode na koje se talože', a, ustvari, te (taložne) elektrode su uzemljene; 2. **elutriacija** (*elutriation/élutriation*): u hrvatskoj verziji piše da je to razdvajanje s pomoću 'taloženja u fluidu', a ne, što je bitno, 'taloženja u strujećem fluidu' (*in a flowing fluid/dans un fluid en écoulement*); 3. **gustoća emisijskog toka** (*emission flux/flux d'émission*): (i) '...per unit area of the appropriate surface of an emitting source/...par unité d'air (ovo d'air je višak – i u izvorniku ISO 4225:1980) de la surface appropriée de la source émettrice' u hrvatskoj verziji glasi 'po površini odgovarajućeg poprečnog presjeka izvora emisije', što je bitno različito značenje u odnosu prema engleskoj i francuskoj verziji; 4. **brzina emisije (emisijski tok)** (*emission rate/débit d'émission*): općenito je upitno favoriziranje naziva s odrednicom 'brzina' (a i tada, što nije 'emisijaska brzina') u odnosu prema 'emisijski tok', (ii) 'mass transferred per unit time/masse transféré par unité de temps' u hrvatskoj verziji glasi 'omjer mase emitirane u odgovarajućem vremenskom razdoblju i tog intervala vremena', što je različito značenje u odnosu prema engleskoj i francuskoj verziji; 5. **ekvivalentni promjer** (*equivalent diameter/diamètre équivalent*): (i) izravni prijevod 'promjer okrugle čestice' (*diameter of a spherical particle/diamètre de la particule sphérique*) uputno bi bilo zamijeniti s 'promjer kugle' ili 'promjer čestice-

kugle' ili sl., čime bi se naznačilo da je to 'idealna' kugla, (ii) primjer, dodan samo u hrvatskoj verziji (*aerodinamički ekvivalentni promjer*), nije posve prikladan, jer uključuje i pojam "jedinične gustoće"; (iii) umjesto 'čestica gustoće' posve ispravno jest 'razlika gustoća čestice i zraka (plina)'; (iv) 'čestica gustoće 1' – mora se staviti mjerna jedinica (tj., 1 g/cm<sup>3</sup>).

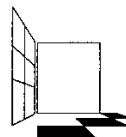
## Zaključak

U području zaštite i poboljšanja kakvoće zraka, pri preuzimanju i prilagodbi uzora iz zemalja i međunarodnih organizacija s većom tradicijom i ugledom u tom području, valja obratiti dužnu pažnju može bitnim greškama/propustima koje i takvi uzori sadrže i, isto tako, na (ne)pogodnosti njihove primjene u domaćim uvjetima. To dokazuju primjeri: (i) kritičnih vrijednosti za provjeru trenda pokazatelja kakvoće zraka, u odgovarajućoj WHO-publikaciji, (ii) definicijske neodređenosti u ISO-normama, čak i pri određenju temeljnih imisijskih i emisijskih veličina, (iii) nedopustiva neselektivnost "europski-preporučene" BS-metode za mjerenje koncentracije SO<sub>2</sub> u zraku. Također, primjerom je pokazano (HRN ISO Rječnik) da i već "usvojene" uzore valja provjeravati – ispravljati i prilagođivati postojećim znanjima.

## Literatura

1. WHO, Analysing and interpreting air monitoring data, WHO Offset Publication No. 51, Geneva 1980,
2. Mood A.M., Graybill F.A., D.C., Introduction to the theory of statistics, McGraw-Hill, Kogakusha, 1974,
3. Gradštajn I. S., Rjžižik I. M., Tablici integralov, sum, rjadov i proizvedenij, Gosudarstvenoe izdateljstvo fiziko-matematičeskoj literaturi, Moskva 1963,
4. Sach L., Statistische Auswertungsmethoden, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1968,
5. Hartung J., Elpelt B., Klösener K-H., Statistik, R. Oldenbourg Verlag, München-Wien, 1999,
6. HRN ISO 4225, Kakvoća zraka – Opća gledišta – Rječnik, Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo, Zagreb, 1997,
7. ISO/TR 4227, Planing of ambient air quality monitoring, ISO, Gčeneve, 1989,
8. Landau L. D., Lifshitz E. M., Fluid Mechanics, Pergamon Press, 1987,
9. Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari iz stacionarnih izvora, Narodne novine br. 140, str. 4406 – 4425, 1997,
10. Barbalić N., Bilić Ž., Marijan G., Analiza definicijskih značajki koje unaprijed ograničavaju pouzdanost rezultata kontinuiranog mjerenja emisije čestica u zrak, Gospodarstvo i okoliš 9 (2001), br. 48, str. 52-58,
11. Čačković M., Vadić V., Pehneć G., Određivanje masene koncentracije sumporova dioksida u zraku s dvije različite metode, Gospodarstvo i okoliš 9 (2001), br.

- 48, str. 36-38,
12. US EPA, Reference Method for the Determination of Sulfur Dioxide in the Atmosphere (Pararosaniline Method), 40 CFR, Ch. I (7-1-88 Edition), 1988, str. 633-634,
13. Wark K., Warner C. F., Davis W. T., Air Pollution, Addison Wesley Longman, 1998,
14. Fugaš M., Kretanje pristupa praćenju kakvoće vanjskog zraka, Gosp. i okoliš 5 (1997), br. 24, str. 37-44,
15. WHO, Selected methods of measuring air pollutants, WHO Offset Publication No. 24, Geneva 1976,
16. Barbalić N. i sur., Preporučeno i uporabno nazivlje u području zaštite kakvoće zraka, (rad u pripremi),
17. Loeffler F., Staubabscheiden, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1988, str. 314.



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
Šibenik, 26.-29. rujan 2001.

Tomašić, V.<sup>1</sup>

## Nove tehnologije za smanjenje emisija u atmosferu

**Sažetak:** Znatn porast koncentracije onečišćujućih tvari u atmosferi, do kojeg u posljednjih nekoliko desetljeća dolazi zbog sve učestalijih emisija iz različitih izvora, dovodi do velikih problema u zaštiti okoliša.

U radu su opisani današnji napredni postupci za smanjenje emisija, koji su uglavnom zasnovani na katalitičkim procesima. Također su istaknuti ciljevi budućih kako fundamentalnih tako i primjenskih istraživanja s obzirom na daljnje mogućnosti primjene katalizatora i katalitičkih postupaka radi zaštite okoliša.

## New Technologies for Reducing of Atmospheric Emissions

**Summary:** Atmospheric pollution problem in urban environment has become one of the major social and scientific issue of the most recent years. The presence of high concentration of pollutants in the air is usually associated to intense emissions from different sources. In this paper a survey of the procedures for reducing the pollutant emissions, mainly those based on catalytic processes, is provided. The goals of future research, fundamental and applied, are pointed out with respect to optional use of the catalysts in environmental protection.

## Uvod

Značajni problemi u zaštiti okoliša, kao što su problemi zakiseljavanja i eutrofikacije, nastajanje ozona u nižim slojevima atmosfere, smanjenje ozona u višim slojevima atmosfere i drugi oblici narušavanja prirodne ravnoteže u okolišu, uglavnom su posljedica emisija onečišćujućih tvari u atmosferu. Zbog boljeg razumijevanja teksta potrebno je definirati neke temeljne pojmove. Općenito se pod pojmom "emisija" misli na proces ispuštanja onečišćujućih tvari, mirisa (ili mirisnih tvari), buke i radijacije u okoliš<sup>1,2</sup>. U ovom tekstu se pod emisijama podrazumijeva ispuštanje štetnih plinova, koji imaju nepoželjan učinak na okoliš a uglavnom nastaju djelatnošću ljudi, te u manjoj mjeri prirodnim procesima. Povećanje broja stanovništva, snažna industrijalizacija te povećanje životnog standarda su samo neki od čimbenika koji su doveli do znatnog porasta

<sup>1</sup> Vesna Tomašić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, ZAGREB

koncentracije onečišćujućih tvari u atmosferi u posljednjih nekoliko desetljeća. Svijest o potrebi zaštite i unapređenja okoliša koja se postepeno razvija u novije vrijeme rezultira donošenjem sve strožijih propisa o dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi. U skladu s navedenim zahtjevima primjenjuju se različite metode obrade ispušnih i dimnih plinova prije njihovog ispuštanja u atmosferu te se razvijaju nove tehnologije za smanjenje učinka štetnih emisija na okoliš. Usprkos znatnom napretku koji je do sada postignut na tom području, što se posebice odnosi na smanjenje emisija  $\text{SO}_x$  te smanjenje emisija onečišćujućih tvari putem ispušnih plinova iz motornih vozila, sadašnje stanje se još uvijek ne može smatrati zadovoljavajućim. Poseban problem još uvijek predstavlja emisija dušikovih oksida. Razlog tome su složeni mehanizmi nastajanja tzv. "termičkih"  $\text{NO}_x$  reakcijom atmosferskog dušika i kisika tijekom sagorijevanja na visokim temperaturama. Nadalje, emisija "stakleničkih plinova" smatra se jednim od najvećih problema današnjice u području zaštite zraka. Današnji napredni postupci za smanjenje emisija u atmosferu uglavnom se zasnivaju na katalitičkim procesima.

### Katalitički procesi za smanjenje emisija onečišćujućih tvari u atmosferu

U osnovi postoje dva pristupa rješavanju problema vezanih uz emisiju onečišćujućih tvari u atmosferu.

Prvi pristup odnosi se na pročišćavanje ispušnih ili dimnih plinova prije njihovog ispuštanja u atmosferu te prevođenje štetnih tvari u ekološki prihvatljive komponente ili oblik pogodan za daljnju uporabu.

Drugi pristup podrazumijeva primjenu preventivnih postupaka kojima se izbjegava ili smanjuje nastajanje onečišćujućih tvari na samom izvoru. Na takvom konceptu zasniva se razvoj tzv. održivih tehnologija.

Katalizatori i katalitički procesi su do sada imali, a prema očekivanjima, i dalje će imati veliku važnost u oba pristupa. Selektivnost katalizatora, tj. svojstvo da ubrza samo željenu reakciju u novije vrijeme dobiva sve veću važnost, čak postaje važnije od same katalitičke aktivnosti. Razlog tome jest smanjenje nastajanja sporednih produkata što dovodi do uštede sirovina, smanjenja onečišćenja okoliša a istovremeno omogućava uštedu energije u separacijskim procesima<sup>3</sup>.

U tablici 1 su dani primjeri najznačajnijih komercijalnih katalitičkih tehnologija za smanjenje emisija plinovitih onečišćenja u atmosferu<sup>4,5</sup>.

#### Pročišćavanje ispušnih plinova iz mobilnih izvora

Za pročišćavanje ispušnih plinova iz mobilnih izvora (automobili i ostala motorna vozila) rabe se tzv. katalizatori s trostrukim djelovanjem (eng. three-way catalysts) na kojima se istovremeno uklanjaju ugljikovodici ( $\text{CH}_i$ ), CO i  $\text{NO}_x$ :



Katalizatori koji se ugrađuju u automobilske katalitičke pretvornike sastoje se od smjese plemenitih metala (Pt, Pd, Rh) uglavnom na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kao nosiocu te različitih metalnih aditiva ( $\text{CeO}_2$ , Ni i dr.) koje se nanose na keramičke monolite (najčešće kordijerit) ili na metalne podloge. Treba napomenuti da trenutno dostupni katalizatori nisu dovoljno učinkoviti pri niskim temperaturama (tj. kod hladnog starta ili praznog hoda motora). Trenutno se provode brojna istraživanja s ciljem razvoja katalizatora za smanjenje emisija iz dizel motora.

#### Uklanjanje $\text{NO}_x$

Dušikovi oksidi se iz dimnih plinova najčešće uklanjaju različitim postupcima redukcije (tj. konverzije  $\text{NO}_x$  u  $\text{N}_2$ ). Redukcija  $\text{NO}_x$  se provodi uz odgovarajući reducens koji se istodobno oksidira. Katalitički postupci redukcije mogu biti selektivni i neselektivni. Pri tome se pod selektivnošću podrazumijeva činjenica da reducens pretežito reagira sa  $\text{NO}_x$ , a ne sa ostalim oksidansima u dimnim plinovima.

Neselektivna katalitička redukcija (NSCR) može se provoditi u prisutnosti reducensa kao što su CO te  $\text{H}_2$ . Ovi procesi nemaju veću praktičnu važnost kako zbog same neselektivnosti reakcija tako i zbog nedovoljnih količina reducensa prisutnih u dimnim plinovima.

U procesu selektivne katalitičke redukcije (SCR) dušikovih oksida s amonijakom u uvjetima suviška kisika uglavnom se primjenjuju monolitni katalizatori (najčešće  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ ). To je istovremeno jedna od najprihvatljivijih tehnologija (eng. best available technology - BAT) za pročišćavanje dimnih plinova iz velikih stacionarnih izvora, kao što su postrojenja za proizvodnju  $\text{HNO}_3$ , energetska postrojenja i dr.<sup>4,5</sup>. Trenutno u svijetu postoji oko 400 SCR postrojenja, od toga 250 u Japanu gdje je proces i razvijen. Usprkos tome što se navedenim procesom može ukloniti gotovo 90 %  $\text{NO}_x$  iz dimnih plinova, treba istaknuti da je to vrlo skupa tehnologija zbog visokih troškova ulaganja i održavanja. Nedavno otkriće procesa selektivne katalitičke redukcije  $\text{NO}_x$  s ugljikovodicima ( $\geq \text{C}_2$ ) usmjeruje istraživanja ka njihovoj komercijalnoj primjeni<sup>5</sup>. Ovi procesi provode se u uvjetima suviška kisika na zeolitnim katalizatorima modificiranim različitim metalima. Pri tome su ciljevi budućih istraživanja: (a) poboljšanje aktivnosti i selektivnosti postojećih katalizatora u širokom području temperatura; (b) produljenje vijeka trajanja katalizatora te (c) sagledavanje kinetike i mehanizma reakcije.

U novije vrijeme intenzivno se izučava neposredna katalitička razgradnja NO (jed. 3)



na zeolitnim katalizatorima, što je ujedno najjednostavniji katalitički proces za uklanjanje NO jer ne zahtijeva prisutnost dodatnog reducensa<sup>4</sup>.

Tablica 1. Primjeri uporabe katalizatora u procesima koji smanjuju emisiju plinovitih onečišćenja u atmosferu

- katalizatori za smanjenje emisija iz automobila (ugljkovodici, CO, NO<sub>x</sub>)  
Pt, Pd, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na keramičkim monolitima
- selektivna katalitička redukcija (SCR)  
uklanjanje NO<sub>x</sub> uz uporabu NH<sub>3</sub>  
Ti, W, V miješani oksidi na TiO<sub>2</sub> ili zeolitni katalizator na sačastom nosaču
- kombinirana denitrifikacija i odsumporavanje (DESONO<sub>x</sub> proces)  
SCR sačasti katalizator; katalitički sloj
- katalitičko spaljivanje (pročišćavanje ispušnih plinova)  
Pt/Pd; LaCeCoO<sub>3</sub> (perovskiti); oksidi V, W, Cu, Mn, Fe; katalizatori na nosaču (sačasti monoliti ili katalitički sloj)

#### Uklanjanje SO<sub>2</sub> te istovremeno uklanjanje SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub>

Jedan od značajnijih postupaka za uklanjanje samo SO<sub>2</sub> je Clausov katalitički proces<sup>6</sup>:



Nedostatak navedenog procesa je nastajanje sporednog produkta (elementarni sumpor) u znatnijim količinama. Treba spomenuti i postupke koji se zasnivaju na adsorpciji SO<sub>2</sub> na odgovarajućem adsorbensu (npr. aktivni ugljen, CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i dr.)<sup>4</sup>. Adsorbensi se ponekad rabe i kao katalizatori, jer omogućavaju oksidaciju SO<sub>2</sub> u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (uz H<sub>2</sub>O). Regeneracijom adsorbensa pri povišenim temperaturama nastaje relativno koncentrirani SO<sub>2</sub> koji se u idućim stupnjevima može reducirati u elementarni sumpor ili oksidacijom prevesti u sulfatni oblik.

Otpadni plinovi koji istovremeno sadrže SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> najčešće se pročišćavaju u procesima koji se provode u više stupnjeva, a uglavnom se zasnivaju na kombinaciji SCR i katalitičkih postupaka odsumporavanja (SNO<sub>x</sub> proces/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizator; DeSONO<sub>x</sub> proces/zeolitni katalizator; DeSO<sub>x</sub> proces/CeO<sub>2</sub>-n MgO<sub>2</sub> MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katalizator)<sup>4</sup>. Uprkos do sada postignutom napretku još uvijek postoji potreba za razvojem novih tehnologija, posebice procesa koji će omogućiti istovremeno uklanjanje NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> u samo jednom stupnju<sup>5</sup>.

#### Smanjenje emisije hlapljivih organskih spojeva

Za smanjenje emisije hlapljivih organskih spojeva najčešće se rabe postupci termičkog spaljivanja te postupci katalitičke razgradnje. Pri katalitičkoj razgradnji najčešće se rabe Pt- i Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori na odgovarajućim keramičkim ili metalnim nosačima, te ostali katalizatori kao što su različiti metalni oksidi (oksidi

Cu, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), miješani oksidi te složeni oksidi (spinel, perovskiti i drugi). Metalni katalizatori monolitne strukture su posebice pogodni za istovremeno uklanjanje različitih ugljikovodika, CO i NO<sub>x</sub> koji nastaju kao rezultat sagorijevanja kako u stacionarnim tako i u mobilnim sustavima. Treba istaknuti da monolitna struktura rezultira brojnim prednostima u odnosu na tradicionalne izvedbe katalizatora<sup>5</sup>. Primjerice velika specifična površina u odnosu na ukupni volumen čini ih vrlo pogodnim za smanjenje emisija iz mobilnih izvora, a malen pad tlaka kroz katalitički sloj omogućava njihovu primjenu pri velikim brzinama strujanja dimnih plinova, što je čest slučaj u stacionarnim sustavima. Katalitička razgradnja ugljikovodika je sa ekonomskog stanovišta znatno prihvatljivija u odnosu na termičko spaljivanje, jer se uslijed prisutnosti katalizatora može provoditi pri znatno nižim temperaturama što omogućava uštedu na pomoćnom gorivu, a istovremeno se izbjegavaju problemi koji se odnose na nastajanje tzv. "termičkih" NO<sub>x</sub> pri sagorijevanju na povišenim temperaturama<sup>4</sup>.

#### Smanjenje emisija klorofluorouglijaka

Smanjenje emisija klorofluorouglijaka (CFC) moguće je razvojem katalitičkih procesa koji (a) dovode do njihove razgradnje te (b) omogućavaju proizvodnju alternativnih, manje štetnih produkata koji ih mogu zamijeniti<sup>4,5,7-10</sup>.

Katalitički postupci razgradnje CFC uglavnom se provode u atmosferi zraka, kisika, amonijaka ili vode pri temperaturama 423-773 K<sup>7</sup>. Znatna napor je učinjen u cilju pronalaženja učinkovitog katalizatora. U literaturi se navodi da katalizatori kao što su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s malim sadržajem silicija pokazuju veliku aktivnost u navedenoj reakciji<sup>10</sup>. Ohrabrujući rezultati dobiveni su i uz primjenu katalizatora kao što su BPO<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> te TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Djelomičan napredak postignut je razvojem novih katalitičkih tehnologija za proizvodnju klorofluorouglikovodika (HCFC) koji su manje toksični od CFC. Najnovija istraživanja su usmjerena na razvoj procesa koji će omogućiti pripremu željenog produkta u samo jednom stupnju te na poboljšanje selektivnosti katalizatora<sup>5</sup>.

#### Smanjenje emisije didušikovog oksida

Didušikov oksid (N<sub>2</sub>O) također se može razgraditi na elemente u prisutnosti odgovarajućeg katalizatora na povišenim temperaturama (423-823 K)<sup>4</sup>:



Različiti zeoliti kao što su H-mordenit, Ni-mordenit, te Y i ZSM-5 zeoliti modificirani različitim metalima (Co, Cu, Fe) predlažu se kao potencijalni katalizatori za navedenu reakciju.

#### Uloga katalizatora pri poboljšanju kakvoće goriva

Katalizatori i katalitički procesi također se koriste za poboljšanje kakvoće goriva. Katalizatori se koriste pri proizvodnji "čišćih" goriva u procesima kao što su

desulfurizacija i denitrogenacija nafte, proizvodnja vodika, aktivacija metana, proizvodnja MTBE/DME, konverzija biomase te različiti procesi konverzije energije. U nekim slučajevima primjena katalizatora u obliku složenih monolitnih struktura omogućava i poboljšanje samog procesa sagorijevanja. Primjerice, katalitičko izgaranje goriva na katalizatorima monolitne konfiguracije vjerojatno je jedno od najboljih preventivnih rješenja za smanjenje emisija<sup>11</sup>. Trenutačno su u tijeku veliki istraživački projekti (u SAD-u, Japanu i razvijenim zemljama Europe) usmjereni na razvoj katalitičkih plinskih turbina<sup>12</sup>. Prema očekivanjima, prva komercijalna katalitička plinska turbina počeo će s radom za oko 3 godine<sup>11</sup>. Značajnu ulogu pri razvoju takvih složenih sustava ima razvoj novih katalizatora koji će udovoljiti čitavom nizu zahtjeva kao što su velika aktivnost i termička stabilnost, zadovoljavajuće mehaničke značajke, mali pad tlaka kroz katalitički sloj i sl.

## Zaključak

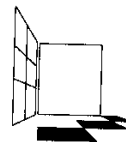
Do sada je postignut znatan napredak pri razvoju naprednih tehnologija za zaštitu okoliša, posebice za smanjenje emisija onečišćujućih tvari u atmosferu. Veliku ulogu u tom razvoju imaju katalizatori odnosno katalitički postupci.

Katalizatori se komercijalno rabe u različitim procesima za pročišćavanje ispušnih ili dimnih plinova. Osim toga, u zadnjem desetljeću sve veća pozornost se pridaje preventivnim katalitičkim procesima kojima se izbjegava ili smanjuje nastajanje onečišćujućih tvari na samom izvoru. To se primjerice odnosi na katalitičko sagorijevanje goriva u plinskim turbinama - proces čija komercijalna primjena se očekuje u skoroj budućnosti. Nesumnjivo je da će katalizatori i katalitički postupci i u budućnosti imati važnu ulogu pri rješavanju problema vezanih uz zaštitu okoliša, kao što je to bio slučaj i do sada.

## Literatura

- 1.HRN ISO 4225: 1997
- 2.<http://themes.eea.eu.int>, Emissions-Europe's Environment: The Dobbris Assesment (Chapter 14), (1995)
- 3.J. Hagen, Industrial Catalysis: A Practical Approach, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, str.1-12.
- 4.J.N. Armor, Environmental Catalysis, Appl. Catal.B: Environ. 1 (1992) 221.
- 5.J.N. Armor, Materials Needs for Catalysts to Improve our Environment, Chem. Mater. 6 (1994) 730.
- 6.V. Kwong, R.E. Meissner, Rounding Up Sulfur, Chem. Eng. (1995) 74.
- 7.Z. Ainsbinder, L.E. Manzer, M.J. Nappa, Catalytic Routes to Hydro(chloro)fluorocarbons, u G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (ur.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, str.1677-1685.

- 8.M. Iwamoto, Air Pollution Abatement Through Heterogeneous Catalysis, u A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioz, J.L. G. Fierro (ur.), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol 130, Elsevier, Amsterdam, 2000, str. 23-47.
- 9.G.M. Bickle, T. Suzuki, Y. Mitarai, Catalytic Destruction of Chlorofluorocarbons and Toxic Chlorinated Hydrocarbons, Appl. Catal. B: Environ. 4 (1994) 141.
10. Y. Takita, T. Ishihara, Catalytic Decomposition of CFCs, Catal. Surv. Jpn. 2 (1998) 165.
11. M.F.M. Zwinkels, S.G. Järås, P.G. Menon, Catalytic Fuel Combustion in Honeycomb Monolith Reactors, u A. Cybulski, J.A. Moulijn (ur.), Structured Catalysts and Reactors, Marcel Dekker, New York, 1998, str. 149-177.
12. M. Overcash, European Cleaner Technology Research, Advan. Environ. Res.1(1)(1997) 1.



Matijašević, Lj.<sup>1</sup>, Beer, E.<sup>1</sup>, Maren, M.<sup>2</sup>, Fabek, R.<sup>2</sup>, Cikač, Z.<sup>2</sup>

## Apsorpcija otpadnih plinova pri procesu proizvodnje uree

**Sažetak:** U Petrokemiji d.d. Kutina na postrojenju za proizvodnju uree predložena je rekonstrukcija jedinice za apsorpciju amonijaka i ugljikovog dioksida. U sadašnjim uvjetima rada postrojenja, na ispustu otpadnog plina u atmosferu dobivene su visoke koncentracije amonijaka koje su, prema "Uredbi o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora" (NN br. 140/97), znatno veće od dopuštenih. Znatne količine amonijaka zajedno sa ugljičnim dioksidom i vodenom parom iz sekcije recirkulacije odlaze u atmosferu i nepovratno se gube. Cilj projekta rekonstrukcije je smanjenje količine amonijaka i ukupne količine otpadnog plina.

## The Absorption of Exhaust Gases During the Urea Production

**Summary:** Fertilizer industry, Petrokemija d.d. Kutina suggested the reconstruction of the unit for the absorption of ammonium and carbon dioxide in the urea plant. In present conditions, measurements at the exhaust gases showed high concentrations of ammonium that are, according to "Regulation of acceptable values for the emission of pollutants in the atmosphere from stationery sources", considerably higher than permitted. Substantial amounts of ammonium, together with carbon dioxide and water vapors from the recirculation section, are released in the atmosphere and irreversibly lost. The goal of the reconstruction project is to reduce the amount of ammonium and overall amount of exhaust gases.

### 1. Uvod

Na postrojenju za proizvodnju uree u Petrokemiji d.d. Kutina, znatne količine amonijaka zajedno sa ugljikovim dioksidom i vodenom parom odlaze u atmosferu nepovratno. Plinovi i pare ulaze u dimnjak iz sekcija recirkulacije i uparavanja. Napravljen je osnovni tehnološki projekt rekonstrukcije procesa u kojem se obrada plina odvija u apsorpcijskoj jedinici, koja se sastoji od apsorbera sa

<sup>1</sup> Ljubica Matijašević, Eduard Beer, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, ZAGREB

<sup>2</sup> Marijan Maren, Robert Fabek, Zvonimir Cikač, PETROKEMIJA d.d., KUTINA

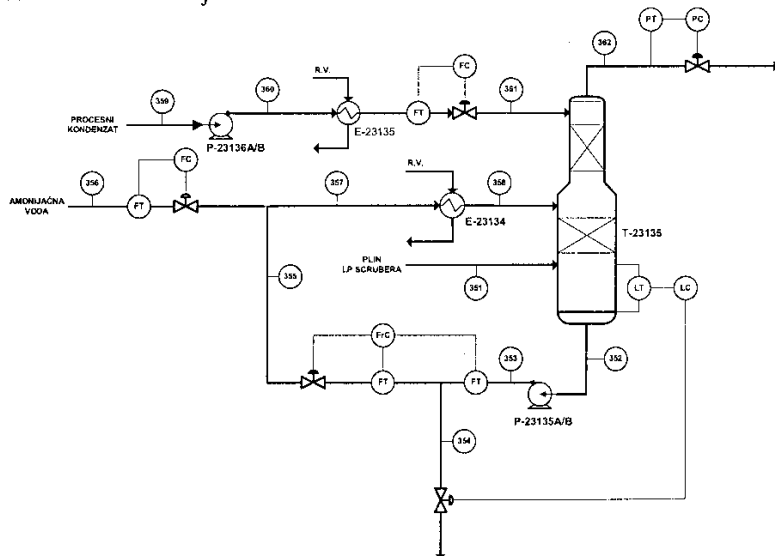
pratećom opremom, izmjenjivača topline i pumpi. Za apsorpciju je na raspolaganju amonijačna voda iz sekcije uparavanja i procesni kondezat iz sekcije desorpcije. Amonijačna voda može se koristiti bez ograničenja, a količina procesnog kondenzata je ograničena na 2 m<sup>3</sup>/h.

Rezultat predložene rekonstrukcije je smanjenje količine amonijaka sa sadašnjih 650 mg/m<sup>3</sup> na količinu ispod 50 mg/m<sup>3</sup> u otpadnom plinu te smanjenje ukupne količine otpadnog plina sa 3500 m<sup>3</sup>/h na 1950 m<sup>3</sup>/h. Osim smanjenja emisija u zrak predloženom rekonstrukcijom se postižu i ekonomske uštede, jer se veliki dio amonijaka vraća u proces.

Na predloženoj rekonstrukciji analizirani su procesni parametri koji mogu utjecati na koncentraciju amonijaka u otpadnom plinu, a to su protok procesnog kondenzata, protok amonijačne vode i omjer recirkulacije dna absorbera. Napravljena je analiza osjetljivosti rada apsorpcijske jedinice na promjenu tih parametara, koji osim velikog utjecaja na koncentraciju amonijaka u otpadnom plinu imaju utjecaj na potrošnju rashladne vode i električne energije.

## 2. Opis procesa

Procesna shema dana je na slici 1.



Slika 1. Shema predložene rekonstrukcije

Namjena apsorpcijske jedinice je da iz plina niskotlačnog ispiraa plina T-23132 (LP scruber) izdvoji amonijak tako da njegova koncentracija u plinu na izlazu iz absorbera T-23135 bude manja od 50 mg/m<sup>3</sup>.

Plin s vrha niskotlačnog ispiraa plina T-23132 (LP scruber) uvodi se u dno apsorbera T-23135 gdje se pranje plina u donjem sloju punila provodi smjesom svježe amonijačne vode i dijela zasićene amonijačne vode dna absorbera. Radi manje potrošne svježe amonijačne vode provodi se recirkulacija zasićene amonijačne vode s dna absorbera. Omjer zasićene amonijačne vode dna absorbera koja se recirkulira i zasićene amonijačne vode koja se odvodi u rezervoar amonijačne vode je 65 : 35. Podešavanjem omjera može se postići željeni optimum, odnosno bolje pranje plina.

Amonijačna voda prije ulaza u absorber (svježa + recirkulacija) hladi se na 45 °C u hladnjaku E-23134.

Pumpe P-23136A/B osiguravaju dobavu procesnog kondenzata na vrh apsorbera, koji se hladi na 45 °C u hladnjaku E-23135.

Zasićena amonijačna voda dna apsorbera odvodi se u rezervoar amonijačne vode TK-23171.

Oprani plin s vrha apsorbera se odvodi u dimnjak recirkulacije.

## 3. Rezultati

Nakon predložene rekonstrukcije sastav izlaznih procesnih tokova novonastalog otpadnog plina (struja 362 na slici 1) i novo nastale procesne vode ( struja 354 na slici 1) u odnosu na ulazne procesne tokove dan je Tablici 1:

Tablica 1: Sastav ulaznih i izlaznih procesnih tokova

| Procesni tok              | Ulazni procesni tokovi  |                          |                          | Izlazni procesni tokovi |                          |
|---------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
|                           | Otpadni plin 1<br>vol % | Procesna voda 1<br>mas % | Procesna voda 2<br>mas % | Otpadni plin 2<br>vol % | Procesna voda 3<br>mas % |
| CO <sub>2</sub>           | 80.11                   | 1.99                     | -                        | 86.91                   | 14.52                    |
| NH <sub>3</sub>           | 17.78                   | 2.87                     | 0.010                    | 0.0007                  | 7.89                     |
| H <sub>2</sub> O          | -                       | 94.14                    | 99.975                   | 10.263                  | 76.86                    |
| H <sub>2</sub>            | 0.40                    | -                        | -                        | 0.532                   | -                        |
| Inert (N <sub>2</sub> )   | 1.31                    | -                        | -                        | 1.757                   | -                        |
| O <sub>2</sub>            | 0.40                    | -                        | -                        | 0.538                   | -                        |
| Urea                      | -                       | 1.00                     | 0.015                    | -                       | 0.73                     |
| Protok, m <sup>3</sup> /h | 3500                    |                          |                          | 1948.1                  | 6.82                     |
| Temperatura, °C           | 62                      | 42.5                     | 85                       | 54.5                    | 68.8                     |
| Tlak, bar                 | 2.9                     | 9                        | 2.5                      | 1.5                     | 4.0                      |

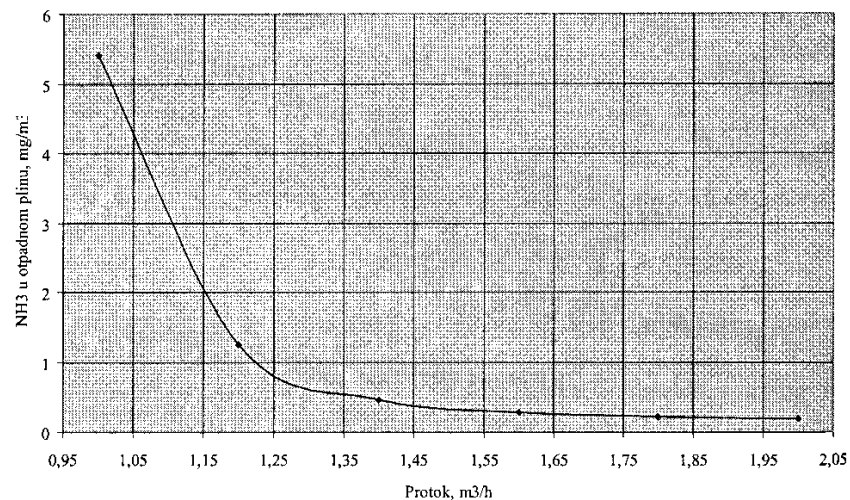
Procesni parametri s kojima se može utjecati na koncentraciju amonijaka u otpadnom plinu su

- protok procesnog kondenzata,
- protok amonijačne vode, i
- omjer recirkulacije dna apsorbera.

Iz tog razloga načinjena je analiza osjetljivosti rada jedinice na promjenu tih parametara. Podaci su dani u Tablicama 2, 3 i 4 te Slikama 2, 3 i 4.

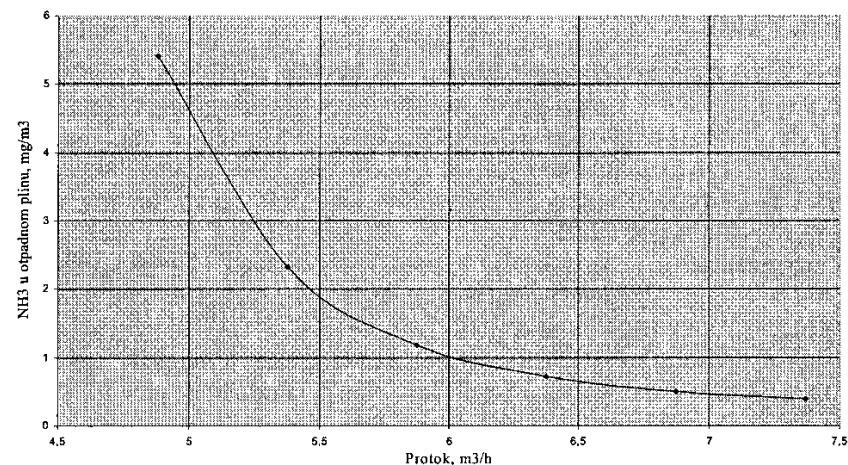
Tablica 2: Promjena protoka procesnog kondenzata

| Procesni kond.<br>m <sup>3</sup> /h | Otp. plin<br>NH <sub>3</sub> , mg/m <sup>3</sup> | Zas. NH <sub>3</sub> otop.<br>NH <sub>3</sub> , % mas. | Rashl. voda, m <sup>3</sup> /h |         | Snaga, kW |         |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------|---------|-----------|---------|
|                                     |                                                  |                                                        | E-23134                        | E-23135 | P-23135   | P-23136 |
| 1,0                                 | 5,41                                             | 7,88                                                   | 36,569                         | 4,038   | 2,285     | 0,179   |
| 1,2                                 | 1,25                                             | 7,68                                                   | 36,900                         | 4,846   | 2,348     | 0,215   |
| 1,4                                 | 0,47                                             | 7,47                                                   | 37,245                         | 5,653   | 2,419     | 0,251   |
| 1,6                                 | 0,28                                             | 7,27                                                   | 37,600                         | 6,461   | 2,489     | 0,287   |
| 1,8                                 | 0,22                                             | 7,09                                                   | 37,911                         | 7,269   | 2,558     | 0,323   |
| 2,0                                 | 0,19                                             | 6,91                                                   | 38,203                         | 8,076   | 2,628     | 0,359   |

Slika 2: Utjecaj protoka procesnog kondenzata na sadržaj NH<sub>3</sub>

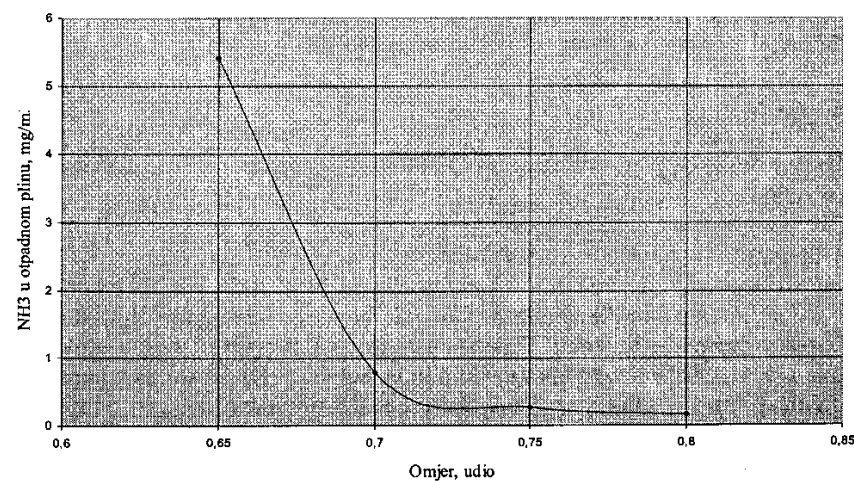
Tablica 3: Promjena protoka amonijalne vode

| Amon. voda<br>m <sup>3</sup> /h | Otp. plin<br>NH <sub>3</sub> , mg/m <sup>3</sup> | Zas. NH <sub>3</sub> otop.<br>NH <sub>3</sub> , % mas. | Rashl. voda, m <sup>3</sup> /h |         | Snaga, kW |         |
|---------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------|---------|-----------|---------|
|                                 |                                                  |                                                        | E-23134                        | E-23135 | P-23135   | P-23136 |
| 4,879                           | 5,41                                             | 7,88                                                   | 36,569                         | 4,038   | 2,285     | 0,179   |
| 5,377                           | 2,32                                             | 7,55                                                   | 37,429                         | 4,846   | 2,451     | 0,215   |
| 5,875                           | 1,18                                             | 7,23                                                   | 38,230                         | 5,653   | 2,623     | 0,251   |
| 6,374                           | 0,72                                             | 6,96                                                   | 39,973                         | 6,461   | 2,795     | 0,287   |
| 6,871                           | 0,50                                             | 6,72                                                   | 39,666                         | 7,269   | 2,967     | 0,323   |
| 7,369                           | 0,39                                             | 6,50                                                   | 40,318                         | 8,076   | 3,139     | 0,359   |

Slika 3: Utjecaj protoka amonijalne vode na sadržaj NH<sub>3</sub>

Tablica 4: Promjena omjera recirkulacije

| Omjer recirk.<br>m <sup>3</sup> /h | Otp. plin<br>NH <sub>3</sub> , mg/m <sup>3</sup> | Zas. NH <sub>3</sub> otop.<br>NH <sub>3</sub> , % mas. | Rashl. voda, m <sup>3</sup> /h |         | Snaga, kW |         |
|------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------|---------|-----------|---------|
|                                    |                                                  |                                                        | E-23134                        | E-23135 | P-23135   | P-23136 |
| 65 / 35                            | 5,41                                             | 7,88                                                   | 36,569                         | 4,038   | 2,285     | 0,179   |
| 70 / 30                            | 0,80                                             | 7,84                                                   | 41,287                         | 4,846   | 2,672     | 0,215   |
| 75 / 25                            | 0,28                                             | 7,78                                                   | 45,874                         | 5,653   | 3,221     | 0,251   |
| 80 / 20                            | 0,17                                             | 7,74                                                   | 50,343                         | 6,461   | 4,037     | 0,287   |

Slika 4: Utjecaj omjera recirkulacije na sadržaj NH<sub>3</sub> u otpadnom plinu

#### 4. Rasprava

Promjena protoka procesnog kondenzata povećava potrošnju rashladne vode u izmjenjivačima E-23134 i E-23135. U izmjenjivaču E-23134 minimalno (cca 4%) ali u izmjenjivaču E-23135 promjena je linearno proporcionalna promjeni protoka (tablica 2) i na kraju područja promjene iznosi 100%. Snaga pumpi se linearno povećava i u promatranom području promjene snaga P-23135 se povećava za 15% a P-23136 100% (tablica 2).

Promjena protoka amonijalne vode, što je logično, nema utjecaj na potrošnju rashladne vode u E-23136 i na snagu pumpe P-23136. Povećana je samo potrošnja rashladne vode u E-23134 za cca 10% i snaga pumpe P-23135 za cca 37%.

Promjena omjera recirkulacije u promatranom području mijenja, kao i kod promjene protoka amonijalne vode, samo potrošnju rashladne vode u E-23134 za cca 38% i snagu pumpe P-23135 za cca 78%.

Sljedeća dva procesna parametra koja mogu imati utjecaj na sadržaj  $\text{NH}_3$  u otpadnom plinu su:

- izlazna temperatura procesnog kondenzata iz E-23135, i
- izlazna temperatura amonijalne vode iz E-23134.

Porast izlazne temperature procesnog kondenzata iz E-23135 nema bitnijeg utjecaja na sadržaj  $\text{NH}_3$  u otpadnom plinu. Porast od 10 °C, temperatura izlaza iz E-23135 od 55 °C, uzrokovao je veći sadržaj  $\text{NH}_3$  ali još uvijek unutar dozvoljene granice od 50 mg/m<sup>3</sup>.

Porast izlazne temperature amonijalne vode iz E-23134 bitno utiče na sadržaj  $\text{NH}_3$  u otpadnom plinu. Porast od samo 2,5 °C povećava koncentraciju  $\text{NH}_3$  na oko 65 mg/m<sup>3</sup>, a uz porast od 5 °C ta je koncentracija oko 420 mg/m<sup>3</sup>.

I kod jednog i kod drugog porasta temperature sadržaj  $\text{NH}_3$  u zasićenoj otopini amonijaka s dna absorbera praktično se ne mijenja.

#### 5. Zaključak

Na sadržaj  $\text{NH}_3$  u novonastalom otpadnom plinu mogu utjecati sljedeća dva parametra:

- temperatura amonijalne vode
- temperatura procesnog kondenzata

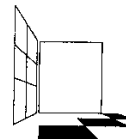
Porast temperature procesnog kondenzata od 10 °C uzrokuje porast sadržaja  $\text{NH}_3$ , ali unutar dozvoljene granice tako da nema značajnog utjecaja, dok kod porasta temperature amonijalne vode za samo 5 °C sadržaj  $\text{NH}_3$  u otpadnom plinu je oko 420 mg/m<sup>3</sup>. Tako veliki porast sadržaja  $\text{NH}_3$  može se kompenzirati povećanjem protoka procesnog kondenzata, povećanjem protoka svježje amonijalne vode i povećanjem omjera recirkulacije dna absorbera.

I u jednom i u drugom slučaju porasta temperature, sadržaj  $\text{NH}_3$  u zasićenoj otopini amonijaka s dna absorbera praktički se ne mijenja.

#### Literatura

- 1.W. Lemmen, *The Environmental Impact of a Stamicarbon 2000 MTD Urea plant*, AIChE Safety Symposium, Vancouver, BC, Canada, October 3-6,1994
- 2.E. Beer, Lj. Matijašević, I. S. Beer, *Projekt 23-09*, Projektna dokumentacija za potrebe Petrokemije od 3. 5. 2000.
- 3.E. Beer, *Priručnik za dimenzioniranje uređaja kemijske procesne industrije*, HDKI, Kemija u industriji, Zagreb 1994
- 4.CHEMCAD III, *Process Flowsheet Simulator*, User Guide, Chemstations Inc., Houston, 1995

*Onečišćenje vanjske atmosfere - imisije*



Šišović, A.<sup>1</sup>, Vadić, V.<sup>1</sup>, i Škrbec, A.<sup>1</sup>

## Usporedba masenih koncentracija PAU mjerenih istovremeno u gradskom i seoskom području

**Sažetak:** U radu su prikazani rezultati mjerenja policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) vezanih na lebdeće čestice sakupljene istovremeno na jednom mjernom mjestu u sjevernom dijelu Zagreba i u seoskom području udaljenom oko 50 km od Zagreba. Uzorkovanje je provedeno tijekom 30 uzastopnih dana u svakom godišnjem dobu. Uzorci su sakupljeni tijekom 24 sata na filtre od staklenih vlakana i analizirani su visokoučinskom tekućinskom kromatografijom (HPLC) s fluorescentnim detektorom. Rezultati pokazuju da su koncentracije svih mjerenih PAU ljeti bile više u seoskom području zbog ljetnih radova oko kuće (košenje trave, spaljivanje korova, kuhanje hrane za stoku), ali je samo za BkF i BaP razlika bila statistički značajna. Zimi je koncentracija svih PAU bila veća u gradskom području, ali je samo za BghiP bila statistički značajna. Iz masenih koncentracija mjerenih PAU tijekom cijelog razdoblja vidljivo je da su koncentracije svih PAU bile veće u gradskom području, ali je samo za BghiP razlika bila statistički značajna, što se može povezati s time da je glavni izvor ovoga PAU promet. Srednja vrijednost masene koncentracije BaP u gradu iznosila je 1,87 ng/m<sup>3</sup>, dok je u seoskom području iznosila 1,55 ng/m<sup>3</sup>. Obje vrijednosti za BaP bile su ispod granične vrijednosti (GV 2 ng/m<sup>3</sup>) propisane u Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka.

## Comparison of PAHs Mass Concentrations Measured Simultaneously in an Urban and a Rural Area

**Summary:** This paper presents PAHs measured in samples of suspended particulate matter collected in the same time, simultaneously, at one network station in the northern part of Zagreb and in rural area about 50 km away from Zagreb. The samples were taken over 30 consecutive days in each season. The samples were collected over a 24-hour period on glass fibre filters and analysed with HPLC and fluorescence detector. The results show that mass concentrations of all measured PAHs in the summer were higher in rural area, due to summer works around household, but only for BkF and BaP the differences were statistically significant. The concentrations in winter were higher in the urban area, but the differences were statistically significant only for BghiP. Mass concentrations of PAHs

<sup>1</sup> Anica Šišović, Vladimira Vadić i Alen Škrbec, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, ZAGREB

during the measurement period were higher in the urban air, but the differences were statistically significant only for BghiP, which is associated to car exhausts that is, intense city traffic. The average value for BaP in the urban area was 1.87 ng/m<sup>3</sup> and in the rural area 1.55 ng/m<sup>3</sup>. Both are below the limit value (2 ng/m<sup>3</sup>) set by the Ordinance on Recommended and Limit Air Quality Values in Croatia.

## UVOD

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) u atmosferi se nalaze u plinovitoj fazi ili vezani na lebdeće čestice, posebno one manjeg promjera. PAU koji su vezani na čestice imaju više izraženo mutageno i kancerogeno djelovanje, njihovo je uzorkovanje jednostavnije pa se stoga ti PAU češće određuju (1).

PAU se u vanjskoj atmosferi nalaze u relativno niskim koncentracijama. Koncentracije najčešće mjenjenog PAU, benzo-a-pirena (BaP) u čistom seoskom području kreću se od 0,01-0,5 ng/m<sup>3</sup>, u gradskom području oko 10 ng/m<sup>3</sup>, a u jako onečišćenom industrijskom području kreću se i do 40 ng/m<sup>3</sup> (1). Koncentracije su višestruko veće zimi zbog spaljivanja goriva za zagrijavanje prostora, kao i gomilanja onečišćenja zraka u prizemnom sloju zbog temperaturne inverzije. Najviše koncentracije PAU u zraku zabilježene su sredinom prošlog stoljeća zbog nagle industrijalizacije. Koncentracije BaP u Londonu mjere se od 1949. godine. Srednja godišnja vrijednost BaP 1949/50 godine u centralnom dijelu Londona bila je 46 ng/m<sup>3</sup>, dok je 1972/73. izmjereno samo 4 ng/m<sup>3</sup> (2). Tomingas je u istom radu (2) opisao i pad koncentracija BaP u Njemačkoj. U Duesseldorfu je 1969. godine koncentracija BaP bila viša od 50 ng/m<sup>3</sup>, a 1978. godine pala je na 5 ng/m<sup>3</sup>. U Zagrebu su se koncentracije BaP zimi 1980. ili 1983. kretale oko 10 ng/m<sup>3</sup> (3,4), dok su 1998. godine pale na oko 5 ng/m<sup>3</sup> (5). Osim toga koncentracije PAU ljeti osjetno su niže od onih zimi.

Cilj ovoga rada bio je utvrditi da li postoji statistički značajna razlika između koncentracija PAU vezanih na lebdeće čestice uzorkovanih istovremeno tijekom 4 godišnja doba u sjevernom dijelu Zagreba (A), kao i u seoskom području (B) udaljenom oko 50 km od Zagreba.

## EKSPERIMENTALNI DIO

### Uzorkovanje lebdećih čestica i analiza uzoraka

Lebdeće čestice sakupljene su prosisavanjem velikih volumena zraka (oko 300 m<sup>3</sup>) kroz filtre od staklenih vlakana, tijekom 24 sata. Nakon uzorkovanja uzorci zamotani u aluminijsku foliju čuvaju se u hladnjaku na -18 °C do analize.

Analiza uzoraka lebdećih čestica provodi se u nekoliko faza:

- uzorci lebdećih čestica ekstrahiraju se sa cikloheksanom u ultrazvučnoj kupelji tijekom 1 sata;
- nakon ekstrakcije uzorci se centrifugiraju kako bi se uklonili ostaci filtera papira ili sitnih čestica koji bi mogli smetati kod daljnje analize;

- uzorci se zatim isparavaju do suha u struji dušika i otapaju u acetonitrilu;
- nakon toga se provodi analiza uzoraka na visokoučinskom tekućinskom kromatografu (HPLC) s fluorescentnim detektorom kod određene valne dužine pobuđivanja i emisije fluorescencije ( $\lambda_{ex}$  300 nm i  $\lambda_m$  434 nm).

U uzorcima su mjereni ovi PAU: fluoranten (Flu), benzo-b-fluoranten (BbF), benzo-k-fluoranten (BkF), benzo-a-piren (BaP) i benzo-ghi-piren (BghiP).

## REZULTATI I DISKUSIJA

Srednje vrijednosti masenih koncentracija mjerenih PAU po godišnjim dobima, kao i ostali statistički parametri, prikazane su u tablici 1. Uzorci su sakupljeni istovremeno u gradskom (A) i seoskom (B) području tijekom sva četiri godišnja doba. Iz tablice je vidljivo da su koncentracije svih mjerenih PAU u proljeće u oba područja vrlo sličnih razina. Koncentracija Flu bila je iznad granice osjetljivosti metode mjerenja u samo 11 uzoraka lebdećih čestica i iznosila je 0,19 ng/m<sup>3</sup>. Koncentracija BaP bila je nešto viša u seoskom području (0,23 ng/m<sup>3</sup>), dok je u gradskom području iznosila 0,17 ng/m<sup>3</sup>. Ljeti su koncentracije svih mjerenih PAU bile više u seoskom području. Iz istog broja uzoraka lebdećih čestica (N= 31) Flu u seoskom području izmjereno je u 6, dok je u gradskom području izmjereno samo u 4 uzorka. Srednja vrijednost masene koncentracije Flu u seoskom području bila je 0,23 ng/m<sup>3</sup>, dok je u gradskom iznosila samo 0,08 ng/m<sup>3</sup>. Ovo se može objasniti nalazima Mascleta i sur. (6) koji smatraju da su glavni izvor Flu kućna i druga ložišta na drva i ugljen. Ljeti se u seoskom području koriste ložišta na drva i ugljen za pripremu hrane za domaće životinje. Osim ovoga izvori PAU su još i traktori kojima se obavljaju poljoprivredni radovi, košenje trave, kao i paljenje korova oko kuće, pa je visoka koncentracija Flu izmjerena u samo nekoliko uzoraka znatno povećala srednju vrijednost. Najveća razlika u koncentracijama PAU ljeti dobivena je za BkF i BaP na razini značajnosti od 5%. Srednja vrijednost masene koncentracije BaP u seoskom području bila je ljeti 0,13 ng/m<sup>3</sup>, dok je u gradskom području bila 0,05 ng/m<sup>3</sup>.

Razine koncentracija svih PAU u jesen na oba mjerna područja vrlo su slične. Osim toga koncentracije svih PAU u jesen osjetno su više (i do 10 puta) od onih izmjerenih u proljeće, što se može pripisati činjenici da je u jesen bilo manje sunčanih i toplih dana nego u proljeće. Srednja vrijednost masene koncentracije Flu u seoskom području bila je nešto veća (1,92 ng/m<sup>3</sup>) u odnosu na one u gradskom području (1,47 ng/m<sup>3</sup>). Koncentracija BghiP bila je veća u gradskom području, ali razlike nisu bile statistički značajne. Koncentracije ostalih PAU nisu bitno razlikovale.

Koncentracije PAU zimi na oba su područja najviše, s time što su koncentracije svih PAU nešto veće u gradskom području. Koncentracija Flu zimi u gradu bila je 9,66 ng/m<sup>3</sup>, dok je u seoskom području iznosila 6,46 ng/m<sup>3</sup>. Koncentracija Flu u gradu vjerojatno je viša zbog veće gustoće kućnih ložišta u okolici mjerne postaje.

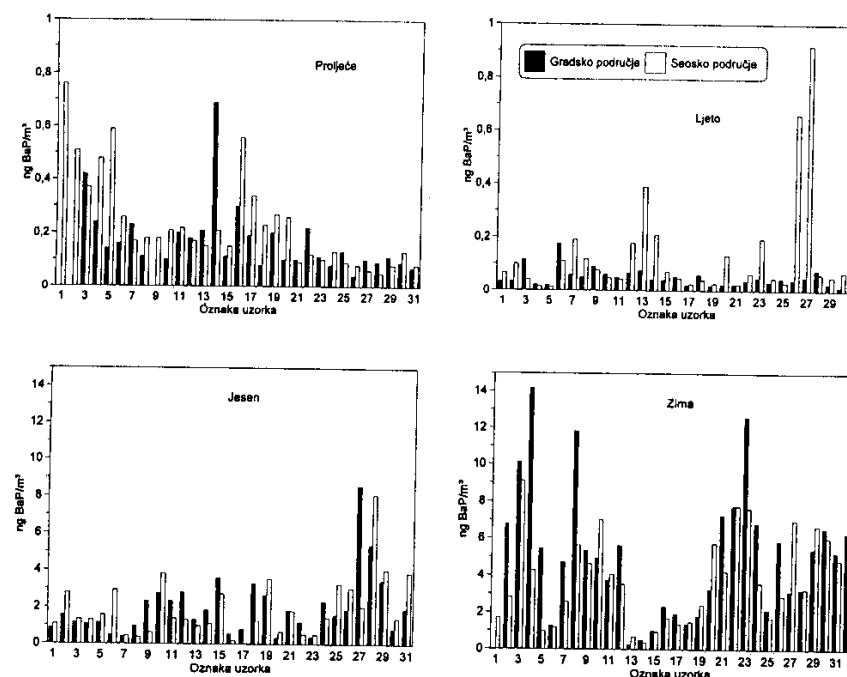
Tablica 1- Statistički parametri masenih koncentracija PAU (ng m<sup>-3</sup>) izmjerenih u gradskom i seoskom području po godišnjim dobima

| Godišnje |       | Gradsko područje |             |            |      |       | Seosko područje |             |            |      |       |              |
|----------|-------|------------------|-------------|------------|------|-------|-----------------|-------------|------------|------|-------|--------------|
| doba     | PAU   | N                | X           | Raspon     | STD  | SE    | N               | X           | Raspon     | STD  | SE    | t            |
| Proljeće | Flu   | 11               | <b>0.19</b> | 0.06-0.35  | 0.11 | 0.032 | 11              | <b>0.19</b> | n.d.-0.40  | 0.11 | 0.032 | 0            |
|          | BbF   | 29               | <b>0.23</b> | 0.04-0.80  | 0.18 | 0.033 | 31              | <b>0.26</b> | 0.02-1.04  | 0.24 | 0.043 | 0.553        |
|          | BkF   | 29               | <b>0.12</b> | 0.02-0.30  | 0.07 | 0.012 | 31              | <b>0.16</b> | 0.03-0.50  | 0.11 | 0.019 | 1.780        |
|          | BaP   | 28               | <b>0.17</b> | 0.04-0.69  | 0.13 | 0.024 | 31              | <b>0.23</b> | 0.05-0.76  | 0.17 | 0.031 | 1.530        |
|          | BghiP | 29               | <b>0.37</b> | 0.10-1.65  | 0.29 | 0.053 | 31              | <b>0.30</b> | 0.07-0.83  | 0.19 | 0.034 | 1.112        |
| Ljeto    | Flu   | 4                | <b>0.08</b> | 0.04-0.14  | 0.04 | 0.019 | 6               | <b>0.23</b> | n.d.-1.03  | 0.36 | 0.148 | 1.008        |
|          | BbF   | 31               | <b>0.09</b> | 0.03-0.29  | 0.06 | 0.011 | 30              | <b>0.14</b> | 0.02-0.80  | 0.16 | 0.030 | 1.702        |
|          | BkF   | 31               | <b>0.04</b> | 0.01-0.13  | 0.03 | 0.004 | 31              | <b>0.07</b> | 0.01-0.38  | 0.08 | 0.015 | <b>2.072</b> |
|          | BaP   | 31               | <b>0.05</b> | 0.01-0.17  | 0.04 | 0.006 | 31              | <b>0.13</b> | 0.01-0.92  | 0.19 | 0.035 | <b>2.246</b> |
|          | BghiP | 31               | <b>0.12</b> | 0.02-0.40  | 0.09 | 0.017 | 31              | <b>0.18</b> | 0.01-1.90  | 0.34 | 0.062 | 1.079        |
| Jesen    | Flu   | 25               | <b>1.47</b> | 0.19-5.65  | 1.37 | 0.273 | 26              | <b>1.92</b> | n.d.-6.83  | 1.95 | 0.383 | 0.957        |
|          | BbF   | 31               | <b>2.10</b> | 0.35-8.17  | 1.55 | 0.278 | 31              | <b>1.86</b> | 0.08-7.10  | 1.41 | 0.253 | 0.638        |
|          | BkF   | 31               | <b>0.95</b> | 0.16-3.37  | 0.61 | 0.110 | 31              | <b>0.95</b> | 0.04-3.11  | 0.63 | 0.113 | 0            |
|          | BaP   | 31               | <b>1.98</b> | 0.35-8.56  | 1.64 | 0.295 | 31              | <b>1.92</b> | 0.03-8.07  | 1.61 | 0.289 | 0.145        |
|          | BghiP | 31               | <b>2.02</b> | 0.27-5.72  | 1.28 | 0.230 | 30              | <b>1.57</b> | 0.17-4.99  | 1.11 | 0.203 | 1.467        |
| Zima     | Flu   | 28               | <b>9.66</b> | 0.70-32.07 | 7.65 | 1.445 | 32              | <b>6.46</b> | 0.40-21.91 | 4.57 | 0.808 | 1.933        |
|          | BbF   | 31               | <b>7.75</b> | 0.44-23.42 | 5.19 | 0.933 | 32              | <b>5.75</b> | 0.56-14.55 | 3.44 | 0.609 | 1.796        |
|          | BkF   | 31               | <b>2.71</b> | 0.20-7.23  | 1.64 | 0.294 | 32              | <b>2.12</b> | 0.23-4.33  | 1.11 | 0.196 | 1.672        |
|          | BaP   | 31               | <b>5.12</b> | 0.27-14.17 | 3.46 | 0.622 | 32              | <b>3.83</b> | 0.36-9.10  | 2.35 | 0.416 | 1.724        |
|          | BghiP | 31               | <b>5.26</b> | 0.25-18.41 | 4.01 | 0.721 | 32              | <b>2.98</b> | 0.28-6.53  | 1.72 | 0.304 | <b>2.914</b> |

N - broj uzoraka, X - srednja vrijednost, STD - standardna devijacija, SE - standardna pogreška, n.d.- ispod granice osjetljivosti metode

Iako su koncentracije svih PAU zimi veće u gradskom području, samo je za BghiP razlika statistički značajna na nivou značajnosti od 1%. Srednja vrijednost masene koncentracije BghiP u gradu bila je 5,26 ng/m<sup>3</sup>, dok je u seoskom području bila 2,98 ng/m<sup>3</sup>. Ovo je u skladu s nalazima autora (7) koji smatraju da su glavni izvori BghiP ispušni plinovi automobila kojih je zimi u gradu osjetno više.

Slika 1 prikazuje varijacije dnevnih koncentracija BaP mjerenog istovremeno na oba mjerna mjesta tijekom svakog godišnjeg doba. Iz slike je vidljivo da su dnevne



Slika 1 - Varijacije dnevnih koncentracija BaP mjernog istovremeno na oba mjerna mjesta tijekom četiri godišnja doba

koncentracije BaP u proljetnom, a posebno u ljetnom razdoblju, različite na oba mjerna mjesta. Ljeti je koncentracija BaP u nekoliko uzoraka u seoskom području bila osjetno viša od one u gradskom području, vjerojatno zbog seoskih radova u okolini domaćinstava, pa je to povećalo srednju vrijednost BaP ljeti u seoskom području. U jesenskom i zimskom razdoblju dnevni hod koncentracija BaP u gradskom i seoskom području vrlo je sličan (padom koncentracije u gradu pada i ona u seoskom području). Ovo se vjerojatno može objasniti utjecajem meteoroloških parametara (smjer vjeta i temperatura), a to će biti predmet opširnijeg istraživanja.

Povezanost koncentracija PAU mjerenih istovremeno u gradskom i seoskom području tijekom svakog godišnjeg doba prikazana je u tablici 2. Iz tablice je vidljivo da u proljeće i ljeto ne postoji povezanost PAU mjerenih u oba područja, osim za BbF i BghiP u proljeće. Međutim, povezanost koncentracija PAU u jesen i zimi značajna je za sve PAU ( $P < 0,01$ ) osim za Flu zimi kada nema povezanosti i one u jesen kada je na nivou značajnosti od 5%. Ovo ukazuje na to da u jesen i zimi postoji sličan udio izvora PAU (kućna ložišta i promet) na obje lokacije.

Tablica 2 - Povezanost između masenih koncentracija pojedinih PAU izmjerenih u gradskom i seoskom području tijekom četiri godišnja doba

| PAU   | Proljeće |         |    | Ljeto |        |   | Jesen |        |    | Zima |        |    |
|-------|----------|---------|----|-------|--------|---|-------|--------|----|------|--------|----|
|       | N        | r       | P  | N     | r      | P | N     | r      | P  | N    | r      | P  |
| Flu   | 6        | -0,0504 |    |       |        |   | 21    | 0,5328 | +  | 27   | 0,2050 |    |
| BbF   | 29       | 0,6182  | +  | 30    | 0,2938 | - | 31    | 0,5832 | ++ | 31   | 0,5740 | ++ |
| BkF   | 29       | 0,3578  |    | 31    | 0,1113 | - | 31    | 0,5166 | ++ | 31   | 0,6008 | ++ |
| BaP   | 28       | 0,3588  |    | 31    | 0,0183 | - | 31    | 0,5008 | ++ | 31   | 0,6385 | ++ |
| BghiP | 29       | 0,64604 | ++ | 31    | 0,0058 | - | 31    | 0,5008 | ++ | 31   | 0,6915 | ++ |

++ P&lt;0,01

+ P&lt;0,05

Tablica 3 - Statistički parametri masenih koncentracija PAU (ng/m<sup>3</sup>) izmjerenih istovremeno u gradskom (A) i seoskom (B) području tijekom cijelog mjernog razdoblja

| Statistički parametri | PAU   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                       | Flu   |       | BbF   |       | BkF   |       | BaP   |       | BghiP |       |
|                       | A     | B     | A     | B     | A     | B     | A     | B     | A     | B     |
| N                     | 68    | 77    | 122   | 124   | 122   | 124   | 121   | 125   | 122   | 124   |
| X <sub>min</sub>      | 0.04  | n.d.  | 0.03  | 0.02  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.02  | 0.01  |
| X <sub>max</sub>      | 32.07 | 21.91 | 23.42 | 14.55 | 7.23  | 4.33  | 14.17 | 9.10  | 18.41 | 6.53  |
| X                     | 4.55  | 3.42  | 2.58  | 2.05  | 0.97  | 0.84  | 1.87  | 1.55  | 1.97  | 1.27  |
| STD                   | 6.62  | 4.12  | 4.17  | 2.97  | 1.40  | 1.05  | 2.84  | 2.09  | 2.97  | 1.55  |
| SE                    | 0.803 | 0.470 | 0.377 | 0.266 | 0.126 | 0.094 | 0.258 | 0.187 | 0.269 | 0.139 |
| t                     | 1.672 |       | 1.152 |       | 0.853 |       | 1.022 |       | 2.314 |       |

N - Broj uzoraka, X<sub>min</sub> - najniža izmjerena vrijednost, X<sub>max</sub> - najviša izmjerena vrijednost, X - srednja vrijednost, STD - standardna devijacija, SE - standardna pogreška, n.d. - ispod granice osjetljivosti metode

Tablica 3 prikazuje srednje vrijednosti masenih koncentracija PAU mjerenih na oba mjerna mjesta tijekom cijelog razdoblja mjerenja. Najveća srednja vrijednost dobivena je za Flu u gradskom području i iznosila je 4,55 ng/m<sup>3</sup>, a najniža srednja vrijednost dobivena je za BkF u seoskom području (0,84 ng/m<sup>3</sup>). Koncentracija BghiP (1,97 ng/m<sup>3</sup>) u gradu značajno je veća (P<0,05) od one izmjerene u seoskom području gdje je iznosila 1,27 ng/m<sup>3</sup>, što se može objasniti povećanim izvorom PAU od prometa u gradu. Razlika u koncentraciji BaP izmjerenoj u gradu (1,87 ng/m<sup>3</sup>) i one izmjerene u seoskom području (1,55 ng/m<sup>3</sup>) nije bila statistički značajna. U oba je područja koncentracija BaP izmjerena tijekom cijelog mjernog razdoblja bila ispod granične vrijednosti (GV 2 ng/m<sup>3</sup>) dane u Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (8), ali ne i ispod preporučene vrijednosti (PV 0,2 ng/m<sup>3</sup>) dane u istoj Uredbi.

Budući da neki PAU imaju mutageno, a neki i kancerogeno djelovanje, vrijednosti dane u Uredbi ne predstavljaju dopuštene granične koncentracije PAU, već smjernice za njihovo smanjenje do potpunog nestanka iz atmosfere.

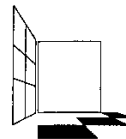
## ZAKLJUČCI

Usporedbom rezultata mjerenja PAU tijekom četiri godišnja doba u gradskom i seoskom području vidi se da su koncentracije PAU tijekom proljetnog razdoblja vrlo sličnih razina u oba područja. I u jesen su koncentracije PAU u oba područja sličnih razina, ali su oko 10 puta veće od onih izmjerenih u proljeće, zbog više hladnih dana u jesen. Ljeti su koncentracije PAU u oba područja bile najniže. U seoskom području koncentracije su bile nešto više od onih u gradskom području, a za BkF i BaP (pokazatelje dimnih plinova ložišta) razlika je bila statistički značajna, na nivou značajnosti od 5%. Zimi su koncentracije u oba područja bile najviše, a nešto veće su izmjerene u gradskom području, gdje je koncentracija BghiP (pokazatelj ispušnih plinova automobila) bila statistički značajno viša (P<0,01) od one izmjerene u seoskom području.

Ako se promatraju rezultati dobiveni tijekom cijelog mjernog razdoblja, vidi se da je koncentracija Flu i BghiP nešto viša u gradskom području, ali samo je koncentracija BghiP statistički značajno veća. Srednje vrijednosti masenih koncentracija BaP nisu se značajno razlikovale i bile su niže od granične vrijednosti (GV 2 ng/m<sup>3</sup>) dane u Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka u Hrvatskoj. Iako srednje vrijednosti ne prelaze granične vrijednosti, treba ipak težiti njihovom smanjenju.

## LITERATURA

1. Air Quality Guidelines for Europe, Copenhagen WHO No. 23, 1987.
2. Tomingas, R.: Untersuchung der PAH-Belastung im Ruhrgebiet-Vergleich mit einer Reinluft-Station, VDI-Berichte 358, Duesseldorf VDI-Verlag, 1980, 147-153.
3. Božičević, Z., Cvitaš, T., Čurić, M., Klasinc, L. and Pečina, P.: Airborne polycyclic aromatic hydrocarbons in the city of Zagreb, Sci. Total Environ., 66 (1987) 127-136.
4. Šišović, A., Fugaš, M.: Levels and Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Zagreb Air in the Heating Season, Arh. hig. rada toksikol. 44 (1993) 233-239.
5. Šišović, A., Škrbec, A., Vadić, V., Kalinić, N. and Hršak, J.: PAH Levels and Profiles in the Suspended Particulate Matter in Zagreb Through Four Seasons. Environmental Monitoring and Assessment (u tisku).
6. Masclet, P., Pistikopoulos, P., Beyne, S. and Mouvier, G.: Long range transport and gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at a remote site in the Mediterranean Sea, Atmos. Environ. 22 (1988) 639-650.
7. Kebbekus, B. et al.: Concentration of selected vapor and particulate-phase substances in the Lincoln and Holland tunnels, JAPCA 33 (1983) 328-330.
8. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Nar. novine broj 101 (1996), str. 4198.



Šojat, V.<sup>1</sup>, Borovečki, D.<sup>1</sup>, Gliha, Z.<sup>1</sup>

## **Usporedba taloženja onečišćenja iz atmosfere metodom otvorenog i automatskog uzorkovača oborine na meteorološkoj postaji Zadar**

**Sažetak:** Praćenje kakvoće oborine, odnosno taloženja onečišćenja iz atmosfere na glavnoj meteorološkoj postaji Zadar, dio je sustavnog praćenja kemijskog i fizikalnog sastava atmosfere na području Republike Hrvatske. Postaje Zadar, uz Rijeku, Šibenik, Dubrovnik i Komizu na otoku Visu, uključene su u program praćenja prijenosa onečišćujućih tvari putem atmosfere u Mediteran (MEDPOL program, Barcelonska konvencija).

U našoj mreži postaja praćenje kakvoće oborine datira od 1981. godine, a uzorci se prikupljaju prema metodi otvorenog uzorkovača, tzv. **b u l k** metoda. Ta metoda podložna je manje ili više utjecaju suhog gravitacijskog taloženja, ovisno o meteorološkoj situaciji. Da bi se procijenio utjecaj suhog taloženja na otvoreni uzorkovač uspostavlja se od 01.03.1998. godine paralelno i **automatski uzorkovač** oborine tipa ARS 1510, koji daje reprezentativne podatke za mokro taloženje. U radu je prikazana usporedba glavnih pokazatelja kakvoće oborine na temelju dnevnih uzoraka, u razdoblju od 01.03.1998. do 31.12.2000. godine. Podaci dobiveni usporedbom kiselosti, tj. pH vrijednosti, zatim taloženja sulfata, nitrata i amonijaka, upućuju na veća ili manja odstupanja metode otvorenog uzorkovača (OU) prema automatskom (AU), a najveća su u hladnom dijelu godine. Usporedba pH vrijednosti ukazuje da djelovanjem suhog taloženja dolazi do djelomične ili potpune neutralizacije kiselih sastojaka u uzorku oborine. Ovim metodama dobiva se informacija o količini mokrog i suhog taloženja pojedinih štetnih tvari, što nije zanemariva veličina kod proračuna ukupnog onečišćenja na određeni ekosustav. Dobiveni podaci mogu biti korisni u mnogim djelatnostima kao što su npr. šumarstvo, poljoprivreda, elektroprivreda, promet, vodoprivreda i druge, s ciljem smanjenja štetnog djelovanja na okoliš.

## **Comparison Deposition of b u l k and Automatic Sampling Methods in Zadar**

**Summary:** Monitoring the quality of precipitation and deposition of pollution from the atmosphere in Zadar station makes a part of systematic monitoring of chemical and physical composition of the atmosphere in Croatia. Stations Zadar Rijeka, Šibenik, Komiza - Vis and Dubrovnik are included into MEDPOL monitoring programme of pollutants transmission

<sup>1</sup> Višnja Šojat, Dunja Borovečki, Zlatica Gliha, Državni hidrometeorološki zavod, ZAGREB

though the atmosphere into the Mediterranean sea. Our system of monitoring the quality of precipitation dates since 1981 and is performed by the **b u l k** method. This method is under the influence of dry deposition. In order to evaluate the influence of dry deposition on the **b u l k** sampler, the **automatic sampler, wet-only** (type ARS 1510) which provides representative data of wet deposition, was established on 1th March 1998 parallel with the **b u l k** sampler. In this paper, a comparison of precipitation quality main indicators has been performed. It is based on the daily samples during the period March 1998 till December 2000.

Data acquired by comparison of acidity (pH values), and of the deposition of sulphates, nitrates and ammonium as well indicate greater or minor differences between **b u l k** method and automatic method. These differences appear to be most obvious during the cold period of the year. The comparison of pH values indicates that partial or total neutralisation of acid components in precipitation sample is induced by activity of dry deposition. These methods provide with informations about the amount of dry and wet deposition, which are important parameters when estimating total pollution in a given ecosystem. This results can be used in many activities such as forestry, agriculture, traffic, and many others in order to decrease a stressful influence on environment.

## Uvod

Mreža Državnog hidrometeorološkog zavoda (DHMZ) za sustavno praćenje pokazatelja kakvoće zraka i oborine koja ima za cilj praćenje pozadinskog onečišćenja, daljinskog i prekograničnog onečišćenja i praćenja onečišćenja u okviru međunarodnih ugovorenih obveza (EMEP program, MEDPOL program, GAW program), nalazi se u sastavu postojeće državne mreže meteoroloških postaja. Postaje u mreži Državnog hidrometeorološkog zavoda (DHMZ) prijavljene su u međunarodnim programima kao državne postaje Republike Hrvatske u skladu s odgovarajućim zahtjevima. Za ispunjavanje obveze praćenja atmosferskog onečišćenja putem mokrog taloženja u svezi provođenja MEDPOL programa, tj. praćenja prijenosa atmosferskog onečišćenja na područje Sredozemlja (Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programme), dobili smo od Svjetske meteorološke organizacije (SMO) 2 automatska uzorkovača oborine (Automatic wet-only sampler, MTX, Italia, S.p.A., ARS 1510). Jedan je od 01.03.1998. godine postavljen u Zadru, a drugi u Daruvaru (1999. EMEP program). Metodom automatskog uzorkovanja oborine dobiva se reprezentativan uzorak za procjenu mokrog taloženja onečišćenja. Međutim na svim postajama u mreži sustavno praćenje kakvoće oborine na temelju dnevnih uzoraka provodi se metodom **otvorenog uzorkovača** koji je tijekom dnevnog uzorkovanja (07-07 sati) u vrijeme kad nema oborine podložan je utjecaju suhog taloženja čestica iz atmosfere. (do kojeg dolazi turbulentnim ili gravitacijskim procesima). Radi toga naši rezultati sadrže informaciju o mokrom i suhom taloženju. Zbog nedostatka materijalnih sredstava ne koriste se **automatski uzorkovači** koji daju reprezentativan podatak o mokrom taloženju. Ovo su prva istraživanja provedena metodom automatskog uzorkovanja dnevnih oborina na području Republike Hrvatske. U radu su prikazani rezultati paralelnih istraživanja pokazatelja kakvoće oborine kao što su kiselost - pH vrijednost, zatim taloženje iona sulfata, nitrata i amonijaka, te

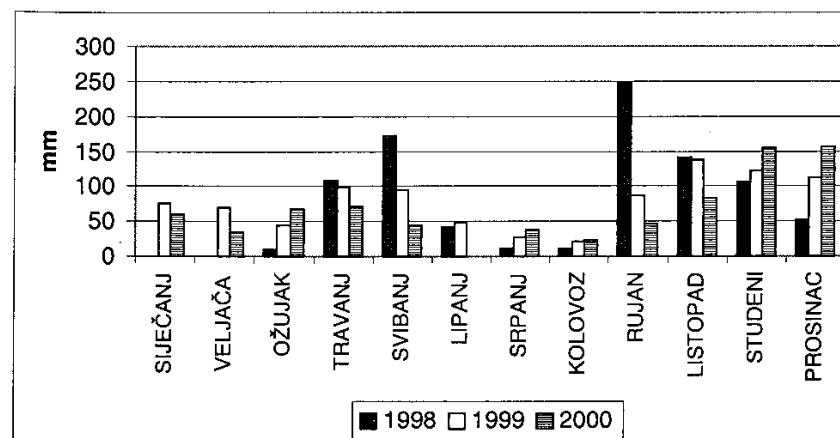
količina oborine u razdoblju od 01.03.1998. do 31.12.2000. Svrha ovog istraživanja je procjena utjecaja suhog taloženja na ovoj lokaciji.

## Materijali i metode

Glavna meteorološka postaja Zadar ( $\varphi=44^{\circ}8'$ ,  $\lambda=15^{\circ}13'$ ,  $H=5$  m n/v) nalazi se 150 m od morske obale, s otvorenim pogledom u svim smjerovima. Prema istoku - 300 m, nalazi se marina, a s druge strane su obiteljske kuće i hoteli, urbano područje, utjecaj kućnih i industrijskih izvora emisije. Količina oborine dobiva se prema standardnom meteorološkom kišomjeru po Hellmanu uz koji se nalazi **otvoreni uzorkovač** (plastični lijevak i boca, tzv. "**b u l k**" metoda), a od 01.03.1998. godine i automatski (tip ARS 1510, wet-only sampler). Dnevni uzorci oborine sakupljani su u meteorološkom terminu od 07 sati prvog dana do 07 sati sljedećeg dana. Za analizu glavnih iona u dnevnim uzorcima oborine korištene su već uobičajene standardne elektrokemijske i spektrofotometrijske metode (2).

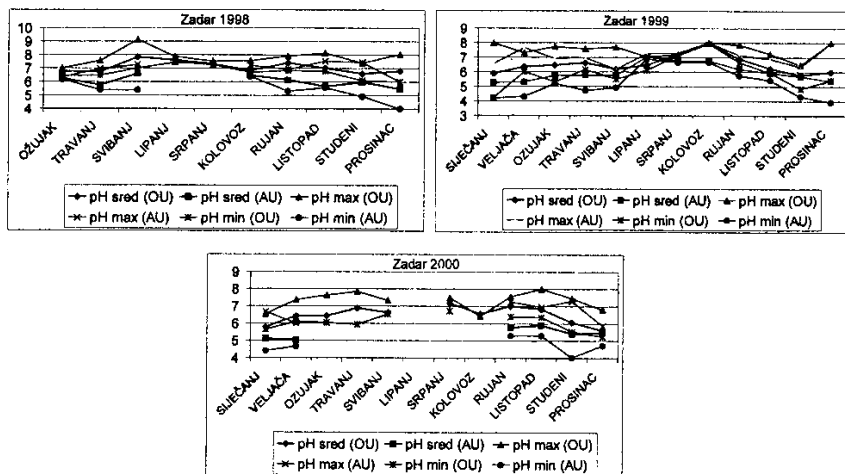
## Rezultati i rasprava

Za ovaj prikaz odabrana je količina oborine (mm) prikazana na slici 1 za ispitivano razdoblje. Količina oborine kao i njen fizikalno-kemijski sastav pokazuje prostornu i vremensku promjenjivost. Godišnja količina oborine nije jednoliko raspoređena na sve mjesece pa time ni na godišnja doba. Jedna od karakteristika maritimnog ili sredozemnog oborinskog režima je da veći dio oborine padne u hladnom dijelu godine. U razdoblju od 01.03.1998. do 31.12.2000. godine najmanja količina oborine od 12,0 mm izmjerena je u srpnju 1998., a najveća u rujnu 1998. u iznosu od 248,4 mm. O količini oborine i njenoj kakvoći ovisi procjena taloženja onečišćenja na ekosustave.



Slika 1. Ukupna mjesečna količina oborine u 1998. , 1999. , 2000. godini.

Na temelju sakupljenih dnevnih uzoraka oborine metodom **otvorenog (OU)** i **automatskog uzorkovača (AU)** izračunate su volumno otežane srednje mjesečne pH vrijednosti, te najniže i najviše dnevne vrijednosti za pojedini mjesec koje su prikazane na slici 2. Dobiveni rezultati upućuju na niže pH vrijednosti - tj. kiseliju oborinu prema AU. To dokazuje veće ili manje djelovanje suhog taloženja na **metodu OU**, gdje dolazi do djelomične ili potpune neutralizacije kiselih sastojaka u uzorku oborine. Iz toga slijedi dobivanje pogrešne slike o kiselom mokrom taloženju onečišćenja na toj lokaciji. U ispitivanom razdoblju srednje mjesečne pH vrijednosti za **metodu OU** su se kretale od 5,60 do 7,97, a za **metodu AU** od 5,05 do 7,05. Od 27 mjeseci uzorkovanja bilo je 30% s pH vrijednošću od 5,05 od 5,60 kod **metode AU**. Iz navedenog proizlazi da bi promatranjem srednje mjesečne pH vrijednosti prema **metodi OU** mogli pogrešno zaključiti kako kiselih kiša uopće nema na ovoj lokaciji. Najniže dnevne pH vrijednosti u pojedinom mjesecu za **OU** kretale su se od 4,24 do 7,92, a za **metodu AU** pH vrijednosti su iznosile od 3,99 do 6,88. U ispitivanom razdoblju **automatski uzorkovač** zbog kvara nije radio dva mjeseca u 1998. (lipanj, srpanj) i 6 mjeseci u 2000. godini (od ožujka do srpnja). U kolovozu 2000. godine imali smo samo jedan uzorak oborine od 22,4 mm, čija je pH vrijednost prema **OU** iznosila 6,56, a prema **AU** pH vrijednost je iznosila 6,45.



Slika 2. Usporedba srednje mjesečne volumno otežane pH vrijednosti, najniže i najviše dnevne pH vrijednosti, prema metodama otvorenog (OU) i automatskog uzorkovača (AU)

Na temelju pH vrijednosti dnevnih uzoraka izračunat je udio kiselih kiša ( $\text{pH} < 5,60$ ) po mjesecima za obje metode i prikazan u tablici 1. Prema metodi **otvorenog uzorkovača** u ispitivanom razdoblju (od 33 mjeseca) kisele kiše zabilježene su u samo 7 mjeseci s udjelom od 14% do 36%, a prema metodi **automatskog uzorkovača** u 20 mjeseci (od ukupno 26 mjeseci ispitivanja) s udjelom od 8% do 75%.

Tablica 1. Udio kiselih kiša po mjesecima u 1998., 1999. i 2000. godini prema **otvorenom (OU)** i **automatskom uzorkovaču (AU)** oborine

| Mjeseci  | Kisele kiše % |    |       |    |       |     |
|----------|---------------|----|-------|----|-------|-----|
|          | 1998.         |    | 1999. |    | 2000. |     |
|          | OU            | AU | OU    | AU | OU    | AU  |
| Siječanj |               |    | 27    | 64 | 0     | 75  |
| Veljača  |               |    | 0     | 33 | 0     | 75  |
| Ožujak   | 0             | 0  | 14    | 29 | 0     | *   |
| Travanj  | 0             | 17 | 0     | 57 | 0     | *   |
| Svibanj  | 0             | 33 | 14    | 43 | 0     | *   |
| Lipanj   | 0             | *  | 0     | 0  | *     | *   |
| Srpanj   | 0             | *  | 0     | 0  | 0     | *   |
| Kolovoz  | 0             | 0  | 0     | 0  | 0     | *   |
| Rujan    | 0             | 8  | 0     | 0  | 0@    | 29@ |
| Listopad | 0             | 29 | 0     | 22 | 0     | 38  |
| Studeni  | 0             | 30 | 30    | 30 | 20    | 60  |
| Prosinac | 0             | 50 | 17    | 67 | 36    | 45  |

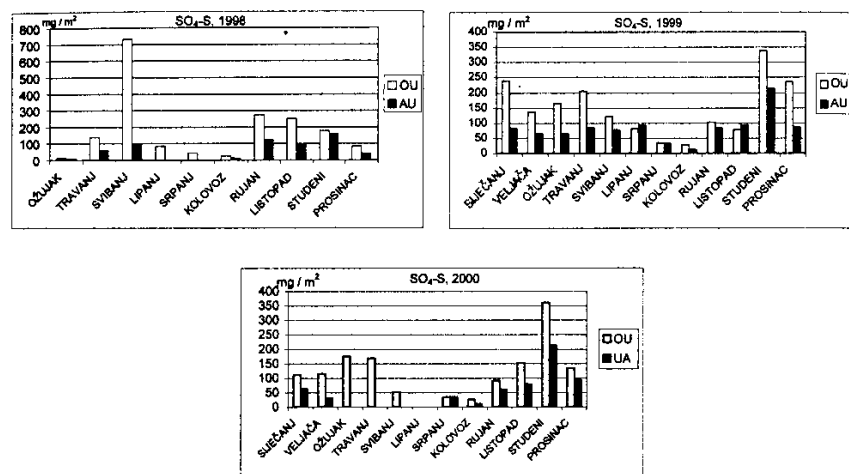
• automatski uzorkovač u kvaru, \* nije bilo kiše, @ samo jedan uzorak

Na slikama 3, 4 i 5 prikazano je taloženje ( $\text{mgm}^{-2} \text{mj}^{-1}$ ) sulfata, nitrata i amonijaka po mjesecima za ispitivane metode. Količina istraženih tvari u većini slučajeva su veće prema metodi otvorenog uzorkovača. Za sagledavanje odnosa taloženja sulfata, nitrata i amonijaka, izračunat je faktor odnosa OU/AU i prikazan u tablici 2. Faktor za sulfat kreće se u rasponu od 1,11 do 2,87 (7,20 svibanj 1998. - ekstremni slučaj) za nitrata od 1,05 do 3,78, a za amonijak od 0,35 do 4,88 (14,25 veljača 2000. - ekstremni slučaj koji bi trebalo posebno istražiti).

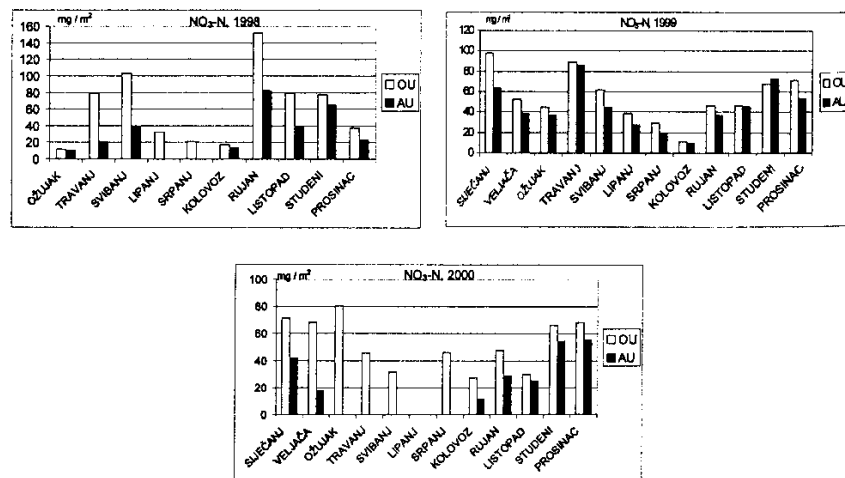
Tablica 2. Odnos taloženja ( $\text{mgm}^{-2} \text{mj}^{-1}$ ) sulfata, nitrata i amonijaka prema metodi **otvorenog (OU)** i **automatskog uzorkovača (AU)** u 1998., 1999. i 2000. godini

| Mjeseci  | Komponente         |       |       | Odnos taloženja OU/AU |       |       |                    |       |       |
|----------|--------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|
|          | SO <sub>4</sub> -S |       |       | NO <sub>3</sub> -N    |       |       | NH <sub>4</sub> -N |       |       |
|          | '98.               | '99.  | '00.  | '98.                  | '99.  | '00.  | '98.               | '99.  | '00.  |
| Siječanj | -                  | 2,87  | 1,77  | -                     | 1,55  | 1,71  | -                  | 3,11  | 2,02  |
| Veljača  | -                  | 2,10  | 4,05  | -                     | 1,37  | 3,78  | -                  | 1,72  | 14,25 |
| Ožujak   | 1,51               | 2,47  | -     | 1,10                  | 1,21  | -     | 1,02               | 1,23  | -     |
| Travanj  | 2,30               | 2,43  | -     | 3,80                  | 1,05  | -     | 1,64               | 1,85  | -     |
| Svibanj  | 7,20               | 1,57  | -     | 2,65                  | 1,38  | -     | 0,53               | 0,81  | -     |
| Lipanj   | -                  | 0,67  | -     | -                     | 1,43  | -     | -                  | 1,33  | -     |
| Srpanj   | -                  | 0,97  | 1,03  | -                     | 1,67  | -     | -                  | 0,64  | -     |
| Kolovoz  | 1,91               | *2,17 | *2,32 | 1,31                  | *1,12 | *2,30 | 0,41               | *0,35 | *1,33 |
| Rujan    | 2,22               | 1,20  | 1,50  | 1,85                  | 1,26  | 1,65  | 0,66               | 0,69  | 0,81  |
| Listopad | 2,56               | 0,85  | 1,92  | 2,10                  | 1,01  | 1,20  | 2,50               | 1,11  | 2,52  |
| Studeni  | 1,11               | 1,59  | 1,71  | 1,18                  | 0,93  | 1,22  | 0,83               | 0,95  | 1,10  |
| Prosinac | 2,08               | 2,69  | 1,49  | 1,62                  | 1,33  | 1,23  | 4,88               | 2,38  | 1,14  |

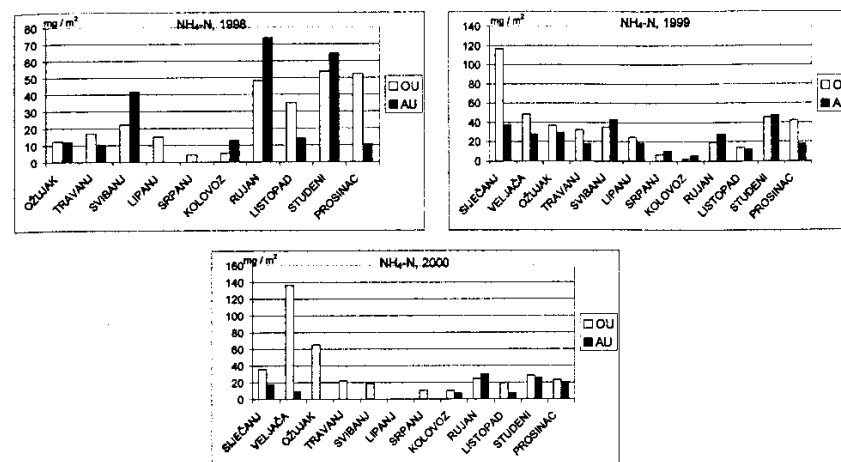
\* samo jedan uzorak



Slika 3. Usporedba mjesečnog taloženja sulfata prema metodama otvorenog (OU) i automatskog uzorkavača (AU)



Slika 4. Usporedba mjesečnog taloženja nitrata prema metodama otvorenog (OU) i automatskog uzorkavača (AU)



Slika 3. Usporedba mjesečnog taloženja amonijaka prema metodama otvorenog (OU) i automatskog uzorkavača (AU)

Obzirom da jedino za 1999. godinu imamo potpune podatke, izračunati utjecaj suhog taloženja na ukupno godišnje taloženje sulfata ( $\text{SO}_4\text{-S}$ ) iznosi 43,75%, za nitrata ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) 17,85%, a za amonijak ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) 29,06%. Istraživanja treba i dalje nastaviti kako bi dobili uvid u pravo opterećenje mokrim i suhim taloženjem štetnih tvari na ovom području koje predstavlja vrlo osjetljiv ekosustav, što je važno za daljnje planiranje razvoja gospodarstva tog kraja.

## Zaključak

Dokazan je utjecaj suhog, gravitacijskog taloženja na metodu **otvorenog uzorkovača** oborine čija veličina, osim o izvorima emisije, ovisi o klimi područja i o ostalim mnogobrojnim meteorološkim čimbenicima (3,4). Na primjer za 1999. godinu za sulfata,  $\text{SO}_4\text{-S}$ , iznosilo je 44%, za nitrata  $\text{NO}_3\text{-N}$ , 18% i za amonijak,  $\text{NH}_4\text{-N}$ , 29%.

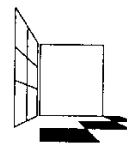
Dobiveni podaci pokazuju da dolazi do djelomične ili potpune neutralizacije kiselih specija iz oborine (slika 2.  $\text{pH}(\text{OU}) > \text{pH}(\text{AU})$  i tablica 1.).

Ova istraživanja, kao i s ostalih postaja na području Republike Hrvatske mogu biti korisna u mnogim djelatnostima kao što su šumarstvo, poljoprivreda, vodoprivreda, elektroprivreda, promet i druge, kod planiranja daljnjeg razvoja gospodarstva a s ciljem zaštite okoliša.

Preporuka je, da takva istraživanja treba proširiti i na ostala područja, a i uvesti praćenja lebdećih čestica, teških metala u oborini i aerosolima što mnoge države potpisnice EMEP i MEDPOL programa već odavno provode. Za to su naravno potrebna mnogo veća materijalna ulaganja jer su automatski uređaji i ostali instrumenti potrebni za provedbu takvih analiza vrlo skupi.

## Literatura

1. Međunarodna norma ISO 5667-8 (1993), Kakvoća vode - Uzorkovanje, 8. Dio: Smjernice za uzorkovanje oborine, ISO 5667-8: 1993 (E)
2. EMEP/CCC-Report 1/95-NILU, 0-7726, March 1996, EMEP manual for sampling and chemical analysis (•) Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway
3. Đuričić, V., Bajić, A., Šojat, V., (1998), Značajke kvalitete oborine na riječkom području u različitim sinoptičkim situacijama, Prirodoslovna istraživanja riječkog područja, Rijeka 1998, Prirodoslovni muzej Rijeka, Prirodoslovna biblioteka 1, 181-189
4. Šojat, V., Borovečki, D., Đuričić, V., (1999), Atmosferski unos anorganskog dušika u hrvatsko priobalje, Zbornik radova 2. hrvatska konferencija o vodama - Hrv. vode od Jadrana do Dunava, Dubrovnik, 19.-22. svibnja 1999., 311-318



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
 Šibenik, 26.-29. rujna 2001.

Alebić-Juretić, A.<sup>1</sup>, Matković, N.<sup>1</sup>

## Prvi podaci o radu automatske stanice za mjerenje onečišćenja zraka na području Riječkog zaljeva

**Sažetak:** S ciljem unaprijeđenja praćenja onečišćenja zraka Zavod za javno zdravstvo u Rijeci već je 1990.god kupio analizator sumporova dioksida, a na kupnju drugog analizatora za ozon pričekalo se do 1998.god. Izrađen je plan, a uz financijsku pomoć gradske i županijske uprave nabavljena je oprema za uspostavljanje prve automatske stanice za praćenje onečišćenja zraka na području Riječkog zaljeva. U tu su stanicu povezani analizatori sumporova dioksida i ozona locirani u zgradi Zavoda za javno zdravstvo te analizator ukupnih lebdećih čestica lociran u zaljevu Martinšćica, neposredno iznad brodogradilišta "Viktor Lenac". Čitav je sistem proradio u srpnju 2000., te su prikazani prvi rezultati takvog monitoringa. Pri obradi i analizi dobivenih rezultata uočeni su neki problemi vezani za postojeću zakonsku normativu.

## The New Automatic Monitoring Station in the Rijeka Bay Area - the Report on the First Results Obtained

**Summary:** *Summary: With the aim of improving ambient air pollution monitoring, the Institute of Public Health provided the SO<sub>2</sub> analyzer in 1990. The second, O<sub>3</sub> analyzer was bought only in 1998. With the financial support of the county authorities and local municipalities the necessary equipment for data storage and processing was purchased that enabled the establishment of the first automatic monitoring station in the Rijeka Bay area. The station is formed from the SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> analyzers located in the building of the Institute and the TSP analyzer situated in the Martinšćica Cove, just above the shipyard working area.*

*The analyzer Monitor Labs (San Diego, USA), Model 8850 is used for continous measurements of SO<sub>2</sub>. The analyzer is based on fluorescence measurements from the UV radiation excited SO<sub>2</sub> molecules. Ozone concentrations are determined with API Model 400 analyzer (Advanced Pollution Instrumentation, San Diego, USA) based on UV absorption. Analyzer TEOM 1400 A (Ruppert & Pataschnik, Albany, USA) is used for determination of TSP concentrations. The mass of the suspended particles is determined by means of the microbalance and the result is used to calculate the TSP concentrations. All three analyzers are connected to Data Logger DL265 (Opsis, Furulund, Sweden)*

<sup>1</sup> A. Alebić-Juretić, N. Matković, Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, RIJEKA

where data from the analyzers are continuously registered, monitored, verified and stored. The data are subsequently transmitted to the central station and are stored in a database. There the data may be processed with EnviMan software (Opsis, Furulund, Sweden). The whole system described started working in July 2000., and the first results of such monitoring are presented in this paper. The use of such a system for ambient air monitoring indicated some problems and doubts with regard to the current legislation.

## Uvod

Praćenje kakvoće zraka na području Riječkog zaljeva započelo je sredinom sedamdesetih godina, prije proširenja postojećih i izgradnji novih industrijskih pogona (termoelektrana, koksara) na području Kostrene i Bakarskog zaljeva. Sustavna su ispitivanja onečišćenja zraka započela mjerenjem sumporova dioksida i dima, te taložne tvari, tzv. općih pokazatelja onečišćenja zraka, da bi s vremenom obuhvatila desetak spojeva koje se emitiraju najvećim dijelom iz industrijskih pogona. Najveći broj parametara onečišćenja zraka određivao se tzv. kemijskim, odnosno volumetrijskim metodama (a danas ih još nazivamo i povijesnim) koje su zbog jednostavnosti, pouzdanosti i malog troška analize bile vrlo pogodne za početak ispitivanja kakvoće zraka.

Velika industrijska postrojenja u blizini grada te korištenje nekvalitetnog goriva s visokim sadržajem sumpora, uz nepovoljnu orografiju, uvjetovalo je da je Rijeka sredinom osamdesetih bila među najzagađenijim gradovima u Hrvatskoj (1). Zbog skrbi za zdravlje stanovništva javila se potreba za poznavanjem trenutnih koncentracija sumporova dioksida, kako bi se promptno moglo reagirati, ako nikako drugačije, onda barem pravodobnim informiranjem stanovništva, naročito osjetljivih populacija. Stoga je Zavod 1990. god kupio analizator  $\text{SO}_2$ , a zbog sve izraženijeg problema ozona u gradovima, i analizator ozona 1998. god. Zbog nedostatka novca, ovi su analizatori bili bez potrebne dodatne opreme za obradu trenutnih podataka. Financijskom potporom grada, Županije te susjednih općina Kostrene i grada Opatije kupljena je potrebna oprema i programski paket za obradu trenutnih koncentracija ova dva onečišćenja, čime je stvorena jezgra prve automatske stanice za praćenje onečišćenja zraka u Rijeci. U sastavu stanice je i analizator ukupnih lebdećih čestica postavljen neposredno iznad brodogradilišta "Viktor Lenac" u uvali Martinšćica. Čitav je sistem proradio u srpnju 2000., te su u ovom radu prikazani prvi rezultati i neki problemi takvog monitoringa.

## Materijali i metode

Za praćenje trenutnih koncentracija sumporova dioksida koristi se analizator firme Monitor Labs (San Diego, SAD), Model 8850. Princip rada tog instrumenta je mjerenje fluorescencije UV zračenjem pobuđenih molekula sumporova dioksida. Trenutne koncentracije ozona određuju se analizatorom API Model 400 (Advanced Pollution Instrumentation, San Diego, SAD) koji radi na principu apsorpcije UV zračenja. Za praćenje trenutnih (1-satnih) koncentracija ukupnih lebdećih čestica (ULČ) koristi se analizator TEOM 1400 A (Ruppert & Pataschnik, Albany, USA) koji posjeduje

mikrovagu za određivanje mase, iz čega se zatim preračunava koncentracija lebdećih čestica. Sva tri analizatora vezana su za data logger DL256 (Opsis, Furulund, Švedska), gdje se vrši prva obrada i pohrana podataka, koji se zatim obrađuju na računalu programskim paketom ENVIMAN (Opsis, Furulund, Švedska).

## Rezultati i diskusija

### Sumporov dioksid

Kako naši zakonski propisi definiraju norme za 1-satne i 24-satne koncentracije (2), trenutne vrijednosti integriraju se shodno tim normama. Zbog problema u radu analizatora  $\text{SO}_2$ , za taj parametar nedostaju podaci od 20. srpnja do 1. rujna. U tablici 1 prikazani su zbirni rezultati određivanja koncentracija  $\text{SO}_2$  pomoću analizatora u razdoblju srpanj-prosinac 2000. godine.

Tablica 1.: Zbirni rezultati praćenja koncentracije  $\text{SO}_2$  u zraku ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

| Vrijeme usrednjavanja | N    | C    | $C_m$ | $n > PV_M$ | $C_M$ | Vrijeme maksimuma dan | sat      |
|-----------------------|------|------|-------|------------|-------|-----------------------|----------|
| 24 sata               | 136  | 28,7 | 2,4   |            | 92,0  | 02.pro                |          |
| 1 sat                 | 3224 | 28,5 | 1,1   |            | 249,4 | 06.pro                | 09:00:00 |

N- broj podataka

C - prosječna koncentracija

$C_m$  - minimalna koncentracija

$C_M$  - maksimalna koncentracija

$n > PV_M$  - broj podataka što prelazi maksimalnu preporučenu vrijednost

Tijekom promatranog razdoblja niti u jednom slučaju nije evidentirano prekoračenje preporučene maksimalne vrijednosti za prosječnu dnevnu ( $PV_M = 125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ili satnu ( $PV_M = 350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) koncentraciju sumporova dioksida.

Tablica 2.: Rezultati praćenja  $\text{SO}_2$ ; 24-satne koncentracije ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

| Mjesec             | N   | C    | $C_m$ | $C_M$ | $C_M$  | $C_{acid}$ |
|--------------------|-----|------|-------|-------|--------|------------|
| srpanj             | 14  | 11,1 | 8,6   | 20,2  | 18.srp | 33         |
| kolovoz            |     |      |       |       |        |            |
| rujan              | 30  | 31,7 | 7,3   | 54,3  | 15.ruj | 37         |
| listopad           | 31  | 32,5 | 3,3   | 76,8  | 25.lis | 33         |
| studenj            | 30  | 22,6 | 4,9   | 64,5  | 30.stu | 35         |
| prosinac           | 31  | 36,0 | 2,4   | 92,0  | 02.pro | 38         |
| Srednja vrijednost | 136 | 28,7 | 2,4   | 92,0  | 02.pro | 35         |

$C_{acid}$  - koncentracija dobivena acidimetrijskom metodom

Za usporedbu, u tablici 2 navedeni su i rezultati dobiveni na istoj lokaciji klasičnom, acidimetrijskom metodom. U promatranom petomjesečnom razdoblju znatnija odstupanja u rezultatima dobivena su za srpanj i studeni. Dok je odstupanje u srpnju posljedica manjka podataka s analizatora, razlika u studenom vjerovatno je posljedica toga što se acidimetrijskom metodom određuju svi kiseli plinovi, te ta metoda daje općenito više rezultate od analizatora. Za čitavo promatrano razdoblje obje metode daju približno jednak rezultat (3).

#### Ozon

Određivanje imisijskih koncentracija ozona provodi se gotovo isključivo analizatorima, iako postoje i kemijske metode koje uglavnom služe za kalibraciju analizatora (4). U novije je vrijeme bilo pokušaja korištenja pasivnih metoda za određivanje izloženosti ozonu, no i tu je bilo potrebno tako dobivene rezultate usporediti s rezultatima dobivenim analizatorom (5). Zbirni rezultati praćenja koncentracija ozona u Rijeci prikazani su u tablici 3

Tablica 3: Zbirni rezultati praćenja ozona ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

| Vrijeme<br>usrednjavanja | N    | C    | $C_{98}$ | $n \geq 180$ | $C_M$ | Vrijeme $C_M$<br>dan sat |
|--------------------------|------|------|----------|--------------|-------|--------------------------|
| 24 sata                  | 175  | 53,2 | 110,3    |              | 121,0 | 07.srp.                  |
| 1 sat                    | 4112 | 53,0 | 150,5    | 12           | 200,5 | 13.kol 12:00:00          |

Kao što je vidljivo iz tablice 3,  $C_{98}$  vrijednost dnevnih koncentracija ozona praktički je jednaka zakonom definiranoj  $PV_{98}$  vrijednosti od  $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , no zbog nedovoljnog broja podataka usporedba s  $PV_{98}$  je upitna. Maksimalna dnevna koncentracija ozona od  $121,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dobivena je 07. srpnja. U srpnju i kolovozu dobivene su, prema očekivanju, maksimalne mjesečne koncentracije ozona ( $79,2$ , odnosno  $88,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Izračunata  $C_{98}$  vrijednost satnih koncentracija ozona od  $150,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ispod je Uredbom definirane  $GV_{98}$  od  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . U Uredbi nije definirana  $PV_{98}$  vrijednost za 1-satnu koncentraciju ozona. Prema propisima Europske unije (6), javnost mora biti obaviještena ukoliko satna koncentracija ozona dostigne  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . U promatranom razdoblju satne koncentracije ozona dostigle su taj prag 12 puta, od čega 8 puta u tri uzastopna dana: od 17. do 19. 08. 2000. Za razdoblje 13-20. 08. karakteristične su visoke noćne koncentracije ozona, iznad  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , što mogu biti posljedica bilo daljinskog transporta ili probijanja iz stratosfere (3).

#### Ukupne lebdeće čestice.

Radovi antikorozivne zaštite u remontnom brodogradilištu "V. Lenac" izvor su lebdećih čestica i metala u okolišu (7). Kako je stambeno naselje smješteno neposredno iznad brodogradilišta, česte su pritužbe građana na prašinu emitiranu

iz pogona. Stoga je Studijom utjecaja na okoliš (8) određena potreba praćenja trenutnih koncentracija ULČ, kako bi se u slučaju prekoračenja graničnih vrijednosti satnih koncentracija moglo djelovati na samom izvoru onečišćenja. Zbirni rezultati praćenja koncentracije lebdećih čestica prikazani su u tablici 4. Kao što je vidljivo iz tablice 4, tijekom 2000.god evidentirano je u dva navrata prekoračenje preporučene vrijednosti maksimalne 1-satne koncentracije  $PV_M$  od  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Još jedna visoka satna koncentracija od  $296,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , praktički jednaka  $PV_M$  izmjerena je 13.04. u 15.00 sati.

Tablica 4: Zbirni rezultati praćenja 1-satnih koncentracija ULČ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Godina: 2000.

| N    | C    | $n > PV_M$ | $C > PV_M$     | Vrijeme $C > PV_M$<br>dan sat      |
|------|------|------------|----------------|------------------------------------|
| 4853 | 51,5 | 2          | 321.0<br>447.5 | 21.04. 09:00:00<br>28.04. 02:00:00 |

$n > PV_M$  - broj sati u kojima satna koncentracija ULČ prelazi  $PV_M$

$C > PV_M$  - satna koncentracija ULČ iznad  $PV_M = 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Prosječna koncentracija ukupnih lebdećih čestica dobivena na osnovu mjerenja s analizatorom iznosi  $51,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i niža je od one dobivene na osnovu 100 uzoraka 24-satnih (dnevnih) koncentracija ( $73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Mogući razlog toj razlici je različito razdoblje praćenja tijekom prve godine korištenja analizatora (9).

#### Umjesto zaključka

Sistem praćenja kakvoće zraka na neki je način sam po sebi kontradiktoran. O praćenju onečišćenja zraka obično se počne razmišljati kad je već neka šteta postignuta, kad se zbog neimaštine nastavlja proizvodnja u starim pogonima sa sirovinama loše kvalitete što ima za posljedicu visoko onečišćenje zraka. Pod pritiskom sve svjesnije javnosti počinje se razmišljati o sistemu kojim bi se obavještavalo stanovništvo o pojavi smoga prema definiranim stupnjevima alarma. U takvim uvjetima, a to smo prošli i mi u Rijeci osamdesetih godina, kupovina suvremene opreme je nedostižan cilj. Kad se to napokon i (barem djelomično) ostvari, sama svijest o potrebi zaštite okoliša te težnja za usklađenosti s razvijenim društvima u međuvremenu je postigla da su emisije u okoliš smanjene. Posljedica toga je pad imisijskih vrijednosti do te mjere da se alarmna stanja niti ne postignu. Tako je bilo u Londonu, a prema prvim rezultatima i u Rijeci, gdje ni u jednom slučaju satna koncentracija sumpor dioksida nije dostigla/prešla  $PV_M$  od  $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Treba napomenuti da u našoj Uredbi nisu definirane kritične vrijednosti (tzv. alarmna stanja). Iako je to možda manje bitno za sumporov dioksid, što se ozona tiče povremene epizode još uvijek su moguće te bi ta alarmna stanja trebalo definirati.

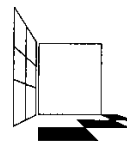
Drugi problem vezan za interpretaciju satnih koncentracija je odnos maksimalnih i 98-percentila definiranih u normama. Prema našoj Uredbi,  $PV_M$  za satne koncentracije ULČ definirana je jedino u kombinaciji s  $SO_2$ . Kako je  $PV_M$  u okolini brodogradilišta "V. Lenac" prekoračena svega 2 puta, postavlja se pitanje je li to dovoljno da bi kvaliteta zraka prešla u nižu kategoriju. Čini se logičnije da se kvaliteta zraka definira kao 98-percentil, tj. kvaliteta zraka je niže kategorije ukoliko je izmjerena koncentracija prekoračuje u više od u 2% ukupnih sati (ili perioda usrednjavanja općenito) propisanu vrijednost.  $PV_M$  bi bila osnova za obavezu upozoravanja stanovništva vezano za alarm te za promptnu intervenciju glede smanjenja emisija gdje je to moguće.

Na prethodno izneseno nadovezuje se i problem pri interpretaciji rezultata mjerenja ozona. Prema našim rezultatima,  $C_{98}$  vrijednost 24-satnih koncentracija ( $110,3 \mu g/m^3$ ) neznatno prelazi vrijednost  $PV_{98}$ , te se prema našoj Uredbi kakvoća zraka može smatrati I kategorije. Za satne koncentracije ozona definirana je samo  $GV_{98}$ .  $C_{98}$ -vrijednost satnih koncentracija ozona ispod je te vrijednosti, no postavlja se pitanje je li onda zrak II ili I kategorije? (To je općenito pitanje kada ne postoje dvije razine graničnih vrijednosti).

Ovdje su prikazana prva iskustva i nedoumice vezane za uporabu analizatora u praćenju kvalitete zraka. Već i ova iskustva ukazuju na potrebu prilagođavanja zakonske regulative novonastaloj situaciji.

#### Literatura:

1. Matković N. and Alebić-Juretić A.: Emissions and ambient levels of sulphur dioxide in the Rijeka Bay Area, Arh hig rada toksikol.49 (1998), 155-163.
2. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, NN 101/96
3. Izvještaj o praćenju onečišćenja zraka na području Županije primorsko-goranske, Izvještaj za razdoblje 01.01.2000.-31.12.2000., ZZJZ Županije primorsko-goranske, Rijeka, svibanj 2001.
4. J.P.Lodge, Jr (Ed): Methods of Air Sampling and Analysis, 3<sup>rd</sup> Edition, CRC Press Inc, Boca Raton, Florida (USA), 1988, str: 403-411.
5. Bernard N.L., Gerber M.J., Astre C.M. and Saintot M.J.: Ozone measurements with passive samplers: validation and use for ozone pollution assessment in montpellier, France, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 217-222.
6. M. Nilsson: To clear the air over Europe, The Swedish NGO Secretariat on Acid Rain, 1995.
7. Alebić-Juretić A. and Matković N.: Airborne metal concentrations in shipyard environment, Arh hig rada toksikol.51 (2000) 249-256.
8. Studija utjecaja na okoliš brodogradilišta "Viktor Lenac", Urbanistički institut Hrvatske, Zagreb, Zagreb/Rijeka, 1993.
9. "Kakvoća zraka u okolini brodogradilišta Viktor Lenac u Martinšćici", Izvještaj za razdoblje 01.01.-31.12.2000., Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka, ožujak 2001.



## TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP ZAŠTITA ZRAKA '01

Šibenik, 26.-29. rujana 2001.

Čačković, M.<sup>1</sup>, Šega, K.<sup>1</sup>, Vadić, V.<sup>1</sup>, Bešlić, I.<sup>1</sup>, Šoljić, Z.<sup>2</sup>

### Sezonski utjecaj na sadržaj kiselih komponenti u respirabilnoj frakciji lebdećih čestica u zraku

**Sažetak.** Kiseli aerosoli u zraku nastaju primarno oksidacijom sumporova dioksida, dušikovih oksida i ugljikovodika prisutnih u zraku kao posljedica sagorijevanja fosilnih goriva. U ovom radu prikazani su rezultati određivanja sadržaja kiselih sastojaka (klorida, nitrata, sulfata) u respirabilnoj frakciji lebdećih čestica ( $PM_{2.5}$ ) u zraku. Uzorci čestica sakupljeni su tijekom 24-satnih razdoblja na membranske filtre uz izdvajanje nerespirabilnog dijela čestica uporabom impaktora iz volumena od približno  $100 m^3$  zraka. Razdoblje uzorkovanja bilo je od 1. travnja 1999. do 31. ožujka 2000. godine, na mjernoj postaji smještenoj u sjevernom dijelu Zagreba. Masena koncentracija čestica određivana je gravimetrijski, dok je sadržaj u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata određivan ionskom kromatografijom. Zasebno su obrađene sezona grijanja (studen - ožujak) i sezona bez grijanja (svibanj - rujna). Rezultati pokazuju da postoji značajan sezonski utjecaj, kako na koncentracije, tako i na sadržaj klorida i nitrata u česticama. Koncentracije sulfata ne pokazuju sezonsku ovisnost, dok sezonski utjecaj na sadržaj sulfata u česticama postoji, no slabije je izražen u usporedbi s utjecajem na sadržaj klorida i nitrata.

### Seasonal Influence on the Acid Component Content of the Airborn Respirable Particle Fraction

**Summary.** Acid aerosol in the air is formed primarily from the oxidation of sulphur dioxide, nitrogen oxides and hydrocarbons mainly originating from combustion sources. This paper presents the results of chloride, nitrate and sulphate content in respirable particle fraction ( $PM_{2.5}$  - particles with equivalent aerodynamic diameter less than  $2.5 \mu m$ ) of airborne particles in Zagreb air. Samples of  $PM_{2.5}$  fraction were collected over 24 - hour period on membrane filters, from approximately  $100 m^3$  of ambient air. The coarser particle fraction was removed from the air stream using inertial impactor. Sampling was carried out continuously during one year period 1<sup>st</sup> April 1999 - 31<sup>st</sup> March 2000. Particle mass concentration was determined by gravimetric method. After the extraction in an ultrasonic bath, the mass content of water soluble chlorides, nitrates and sulphates in the sample were determined by ion chromatography on Dionex DX 120 apparatus. Results were discussed separately for heating and non heating season. Results show significant seasonal influence on the mass concentrations, as well as on the chloride and nitrate contents in

1 Mirjana Čačković, Krešimir Šega, Vladimira Vadić, Ivan Bešlić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Ksaverska c.2

2 Zvonimir Šoljić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Marulićev trg 20

the  $PM_{2.5}$  particle fraction. There was no significant seasonal influence on the sulphate mass concentrations. Sulphate content in  $PM_{2.5}$  showed seasonal dependence, although this dependence was less expressed compared to chlorides and nitrates.

## Uvod

Lebdeće čestice su kompleksne smjese krutih i tekućih čestica sastavljenih od velikog broja organskih i anorganskih spojeva i čade. U atmosferu dopijevaju iz različitih izvora, a najznačajniji su sagorijevanje fosilnih goriva i promet. Istraživanja pokazuju da postoji povezanost između onečišćenja zraka, a napose onečišćenja lebdećim česticama, i štetnih učinaka na zdravlje ljudi (mortaliteta i morbiditeta), smanjenja vidljivosti, te erozivnog i korozivnog djelovanja na građevine i materijale, životinjski i biljni svijet (1,2,3,4). Kiselost aerosola jedan je od značajnih čimbenika (3). Kiseli aerosoli u zraku nastaju primarno oksidacijom sumporova dioksida, dušikovih oksida i ugljikovodika prisutnih u zraku kao posljedica sagorijevanja fosilnih goriva (5), a nalaze se u respirabilnoj frakciji lebdećih čestica u zraku ( $PM_{2.5}$  - čestice ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od  $2.5 \mu m$ ).

Cilj ovog rada bio je odrediti sezonski utjecaj na sadržaj kiselih komponenti (klorida, nitrata i sulfata) u respirabilnoj frakciji lebdećih čestica u zraku Zagreba. Zasebno su obrađene sezona grijanja (studen - ožujak) i sezona bez grijanja (svibanj - rujan).

## Uzorak i metode

Uzorci čestica sakupljani su tijekom 24-satnih razdoblja na membranske filtre (Millipore SSWP 09025, AAWP 09025) uz izdvajanje nerespirabilnog dijela čestica uporabom impaktora, iz volumena od približno  $100 m^3$  zraka. Razdoblje uzorkovanja bilo je od 1. travnja 1999. do 31. ožujka 2000. godine, a uzorci su sakupljeni na mjernoj postaji smještenoj u sjevernom dijelu Zagreba. Masena koncentracija čestica određivana je gravimetrijski, dok je sadržaj u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata nakon ekstrakcije u ultrazvučnoj kupelji ( $40^\circ C$ , 1h) i odvajanja netopljivog dijela centrifugiranjem, određivan ionskom kromatografijom uz kromatografske uvjete prikazane u Tablici 1.

Tablica 1. Ion kromatografski uvjeti određivanja

**Aparat:** Dionex DX-120  
**Kolona:** AS14; 4mm Analitička kolona + AG14; 4mm Predkolona  
**Eluens:**  $3,5 mM Na_2CO_3 / 1 mM NaHCO_3$   
**Protok eluensa:**  $1,2 mL/min$   
**Injektirani volumen:**  $50 mL$   
**Radni tlak:**  $1200 PSI$   
**Detektor:** ED40 Konduktometrijski  
**Supresor:** Anion Self-Regenerating Suppressor ASRS-II-4mm  
**Vodljivost podloge:**  $16-17 \mu S$

## Rezultati i rasprava

Sumarni rezultati masenih koncentracija respirabilne frakcije lebdećih čestica, te klorida, nitrata i sulfata u  $PM_{2.5}$  za cijelo mjerno razdoblje, kao i svaku sezonu prikazani su u Tablici 2.

Tablica 2. Masene koncentracije klorida, nitrata i sulfata u  $PM_{2.5}$  ( $\mu g m^{-3}$ )

| Cijela godina (travanj-ožujak)      |         |            |      |      |       |      |     |
|-------------------------------------|---------|------------|------|------|-------|------|-----|
|                                     | Medijan | $\delta_g$ | X    | Std  | Xmax  | Xmin | N   |
| $PM_{2.5}$                          | 28,6    | 2          | 35,4 | 25,3 | 208,9 | 3,9  | 356 |
| Cl $_{2.5}$                         | 0,27    | 1,87       | 0,32 | 0,37 | 5,44  | 0,00 | 366 |
| NO $_{3,2.5}$                       | 1,99    | 2,75       | 3,16 | 3,49 | 32,47 | 0,00 | 366 |
| SO $_{4,2.5}$                       | 3,97    | 2,08       | 5,24 | 4,31 | 27,43 | 0,00 | 366 |
| Sezona bez grijanja (svibanj-rujan) |         |            |      |      |       |      |     |
| $PM_{2.5}$                          | 23,6    | 1,81       | 28,0 | 18,4 | 99,0  | 3,9  | 151 |
| Cl $_{2.5}$                         | 0,12    | 2,22       | 0,16 | 0,14 | 0,87  | 0,00 | 153 |
| NO $_{3,2.5}$                       | 1,08    | 1,85       | 1,15 | 0,74 | 3,50  | 0,00 | 153 |
| SO $_{4,2.5}$                       | 3,97    | 1,86       | 4,66 | 2,74 | 13,64 | 0,00 | 153 |
| Sezona grijanja (studen-ožujak)     |         |            |      |      |       |      |     |
| $PM_{2.5}$                          | 41,7    | 1,71       | 47,4 | 29,6 | 208,9 | 5,7  | 148 |
| Cl $_{2.5}$                         | 0,40    | 1,77       | 0,48 | 0,49 | 5,44  | 0,00 | 152 |
| NO $_{3,2.5}$                       | 4,15    | 2,04       | 5,43 | 4,28 | 32,47 | 0,34 | 152 |
| SO $_{4,2.5}$                       | 4,38    | 2,62       | 6,43 | 5,70 | 27,43 | 0,66 | 152 |

$\sigma_g$  - geometrijska standardna devijacija

$\bar{X}$  - srednja vrijednost

Std - standardna devijacija

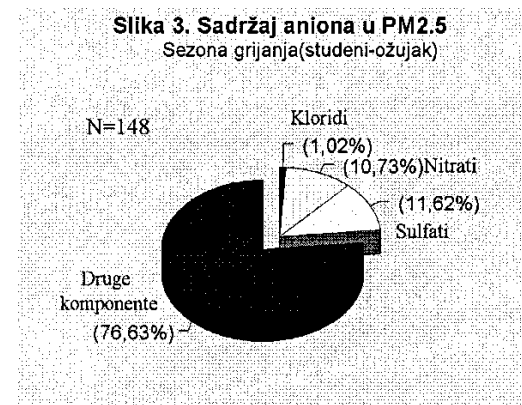
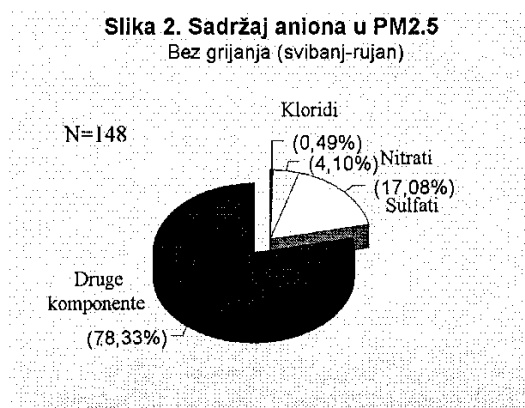
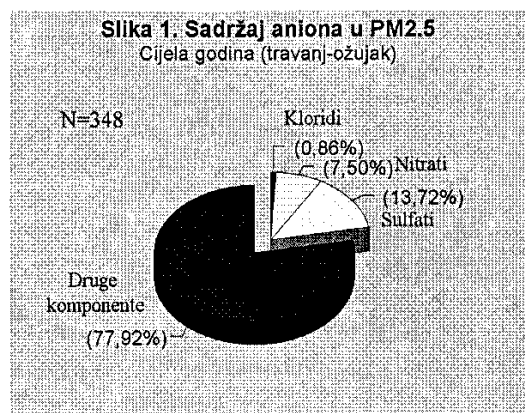
Xmax - maksimalna vrijednost

Xmin - minimalna vrijednost

N - broj uzoraka

S obzirom da su raspodjele koncentracija mjerenih onečišćenja asimetrične i mogu se opisati log- normalnom raspodjelom, medijani koncentracija i geometrijska standardna devijacija bolji su pokazatelji mjere centralne tendencije. Iz rezultata je vidljivo da postoji značajan sezonski utjecaj ( $P < 0.05$ ) na razine koncentracija čestica, te klorida i nitrata, s višim vrijednostima određenim tijekom sezone grijanja. Koncentracije sulfata ne pokazuju statistički značajnu sezonsku ovisnost ( $P < 0.05$ ). Kloridi u respirabilnoj frakciji lebdećih čestica uglavnom su prisutni u obliku  $NH_4Cl$ , čija koncentracija značajno ovisi o temperaturi, odnosno o termodinamičkoj ravnoteži između reaktanata i produkta u jednadžbi  $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$  (6). Niže koncentracije nitrata tijekom sezone bez grijanja mogu biti posljedica pojačane disocijacije labilnog  $NH_4NO_3$  u plinoviti  $NH_3$  i  $HNO_3$ . Disocijacija ovisi o temperaturi, relativnoj vlažnosti zraka, te o sastavu čestica (7). Dok nitrati mogu biti prisutni u zraku

kao plinovita  $\text{HNO}_3$ , sulfati su uglavnom vezani na čestice (8). Udjeli masa klorida, nitrata i sulfata u ukupnoj masi uzorka respirabilne frakcije čestica za cijelo mjerno razdoblje, kao i za svaku sezonu zasebno, prikazani su na slikama 1-3. Kao i kod koncentracija, zbog asimetrične raspodjele vrijednosti udjela, medijani pokazuju bolji izbor mjere centralne tendencije od prosječnih vrijednosti. Iz rezultata je vidljivo da je tijekom cijelog mjernog razdoblja prosječni ukupni doprinos mase klorida, nitrata i sulfata masi lebdećih čestica iznosio 22.1% (Slika 1.), u sezoni bez grijanja 21.7% (Slika 2.), odnosno 23.4% tijekom sezone grijanja (Slika 3.). Viši doprinos udjela klorida i nitrata masi čestica utvrđen je u sezoni grijanja, dok je doprinos sulfata viši tijekom sezone bez grijanja. Rezultati pokazuju da postoji značajan sezonski utjecaj na sadržaj klorida i nitrata u respirabilnoj frakciji čestica, dok sezonski utjecaj na sadržaj sulfata u česticama postoji, no slabije je izražen u usporedbi s utjecajem na sadržaj klorida i nitrata.



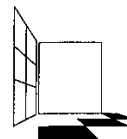
### Zaključak

Rezultati ispitivanja sezonskog utjecaja na sadržaj kiselih komponenti u respirabilnoj frakciji lebdećih čestica u zraku pokazuju značajne sezonske razlike u razinama masenih koncentracija, kao i u sadržaju klorida i nitrata u česticama. Koncentracije sulfata ne pokazuju sezonsku ovisnost, što može biti posljedica pojačane fotokemijske oksidacije sumporova dioksida tijekom ljetnog razdoblja u odnosu na zimsko razdoblje, kada je oksidacija sumporova dioksida u vodenim kapljicama dominantan mehanizam oksidacije, a taj je proces sporiji u odnosu na fotokemijsku oksidaciju u plinskoj fazi, dok sezonski utjecaj na sadržaj sulfata u česticama postoji, no slabije je izražen u usporedbi s utjecajem na sadržaj klorida i nitrata.

### Literatura

1. Schwartz J (1994) Air pollution and hospital admissions for elderly in Detroit, Michigan. *American J Resp Crit Care Med* 150: 648-655.
2. Gamble JF, Lewis RJ (1996) Health and respirable particulate (PM<sub>10</sub>) air pollution: A casual or statistical association. *Environ Health Perspect* 104
3. Lippmann M, Thurston GD (1996) Sulfate concentrations as an indicator of ambient particulate matter air pollution for health risk evaluation. *J Expos Anal Environ Epidemiol* 6: 123-146.
4. Harrison RM, Smith DJT, Pio CA, Castro LM (1997) Comparative receptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (UK), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan). *Atmos Environ* 31: 3309-3321.
5. Brook JR, Wiebe AH, Woodhouse SA, Andette CV, Dann TF, Callaghan S, Piechowski M, Dabek-Zlatorzynska E, Dlouhy JF (1997) Temporal and spatial relationships in fine particle strong acidity sulphate PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> across multiple Canadian locations. *Atmos Environ* 32: 4223-4236.

6. Willison MJ, Clarke AG, Zeki EM (1985) Seasonal variation in atmospheric aerosol concentrations and composition at urban and rural sites in northern England. *Atmos Environ* 19: 1081-108.
7. Stelson A, Seinfeld J (1982) Thermodynamic prediction of the water activity,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dissociation constant, density and refractive index for the  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at 25 °C. *Atmos Environ* 16: 2507-2514.
8. Wyers GP, Duyzer JH (1997) Micrometeorological measurement of the dry deposition flux of sulphate and nitrate aerosols to coniferous forest. *Atmos Environ* 31: 333-343.



## TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP ZAŠTITA ZRAKA '01

Šibenik, 26.-29. rujna 2001.

Jaković, L.<sup>1</sup>, Vađunec, J.<sup>1</sup>

### Daljnja mjerenja sadržaja žive u zraku na plinskom polju Molve

**Sažetak:** INA Naftaplin već duže vrijeme (1987., 1990/91., 1994., 1995/96., 1999/2000.) prati i procjenjuje kako pridobivanje plina na području ležišta duboka Podravina utječe na okoliš.

Posljednjih godina u svijetu se ukazuje na živu, kao na jedan od značajnijih onečišćivača okoliša. Živa je jedna od nepoželjnih primjesa u prirodnom plinu koja se pri obradi plina uklanja radi sigurnog rada postrojenja i kvalitete prodajnog plina. Da bismo potvrdili efikasnost rada postojećih procesa, kojih uloga nije samo zadovoljiti tehnološke parametre već je veliki naglasak dan na smanjenju emisije štetnih tvari, u okviru Programa praćenja stanja okoliša CPS Molve – kontrola kakvoće zraka, vršena su mjerenja imisije žive u zraku na 4 mjerne postaje (bušotine MOL-9, 10, 11, 12) koje se nalaze u blizini okoliša postrojenja CPS Molve. Rezultati mjerenja dani su u ovom radu i ne ukazuju na zagađenje zraka živom te potvrđuju dobar rad jedinice za uklanjanje žive iz prirodnog plina.

**Cljučne riječi:** imisija, živa, zrak, prirodni plin

### Further Ambient Air Mercury Measurement at Molve Gas Field

**Summary:** For an extended period of time (1987, 1990/91, 1994, 1995/96, 1999/2000) INA-Naftaplin is closely monitoring estimating the effects of natural gas production in the area of deep Podravina reservoirs to environment.

Global science has classified mercury during the recent years as one of the most important pollutants. Mercury is an undesired component of natural gas and has to be efficiently removed in course of gas treatment processes in order to obtain operational safety at the plant and high quality of sales gas. Therefore, the Environmental condition monitoring program at Gas treatment plant Molve, that also includes the air quality control, comprised the mercury imission measurement at 4 stations (Mol-9, -10, -11 and -12 wells) situated in the vicinity of GTP Molve, to confirm the operating efficiency of existing processes. The role of applied processes is not only to comply with technologic parameters but also to bring the emission of this harmful substance to a minimum. The obtained measure-

<sup>1</sup> Lidija Jaković, Josip Vađunec, INA Industrija nafte d.d., Istraživanje i proizvodnja nafte i plina, Sektor proizvodnje nafte i plina, Okrug PODRAVINA, Đurđevac, Basaričekova bb

ment data presented in this paper do not indicate any mercury pollution in air and confirm the safe and efficient operation of the mercury removal unit.

**Key words:** imission, mercury, air, natural gas

## Uvod

U Hrvatskoj, prve spoznaje o prisustvu žive u prirodnom plinu ležišta "duboka Podravina" datiraju iz 1983. kad su prilikom remontnih radova na procesnoj opremi postrojenja CPS Molve I uočene kapljice elementarne žive.

Pored žive prirodni plin iz tog ležišta sadrži još i CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S te RSH koji su također neželjeni kontaminati koje treba određenim tehnološkim postupcima ukloniti, koliko zbog sigurnosti rada procesnih postrojenja za obradu plina, odnosno zadovoljavanja specifikacije izlaznog proizvoda, tako i zbog poštivanja vrlo strogih zahtjeva glede zaštite okoliša.

Živa iz prirodnog plina uklanja se kemisorpcijom, aktivnim ugljenom impregniranim sumporom. Živine pare prisutne u prirodnom plinu adsorbiraju se na površini ugljena i zatim dolazi do reakcije žive i sumpora i nastaje netopiv živin sulfid.

$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^*$  fizikalna adsorpcija

$\text{Hg}^* + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$

Prirodni plin na poljima Duboke Podravine sadrži prosječno 1,5 mg Hg/m<sup>3</sup> i prilikom obrade plina u postrojenjima CPS II i III ta se vrijednost smanji na 10 ng/m<sup>3</sup>, dok je sadržaj žive na ispustu CO<sub>2</sub> iz procesnih postrojenja CPS Molve II i III oko 5 μg/m<sup>3</sup>. Pošto je živa vrlo hlapiva i u takvom obliku lako prenosiva na velike udaljenosti od mjesta ispuštanja u atmosferu provode se mjerenja sadržaja u zraku i utvrđuje njen utjecaj na radni i životni okoliš. Godine 1990/91., 1995/96. i 1999/2000. proveden je program kompletnog praćenja stanja okoliša CPS-Molve uz koordinaciju Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rad iz Zagreba (IMI). Mjerenje sadržaja žive u zraku od strane laboratorija INA-Naftaplin započelo je 1996. na dva mjerna mjesta (CPS i MOL-10), a 1999. obuhvaćene su i ostale mjerne stanice MOL-9,11 i 12 i mjerenja su nastavljena 2000/2001.

## Metoda

Na mjernim stanicama uzimani su 24 – satni uzorci. Uzorkovanje je vršeno strujanjem zraka preko TRAPA (staklena cjevčica) sa zlatom impregniranim pijeskom. Zlato iz pijeska veže na sebe živu.

Za analiziranje uzoraka korišten je instrument Sir Galahad PSA 10.523 i koji radi na principu atomske fluorescencije. Prilikom analiziranja prvo dolazi do

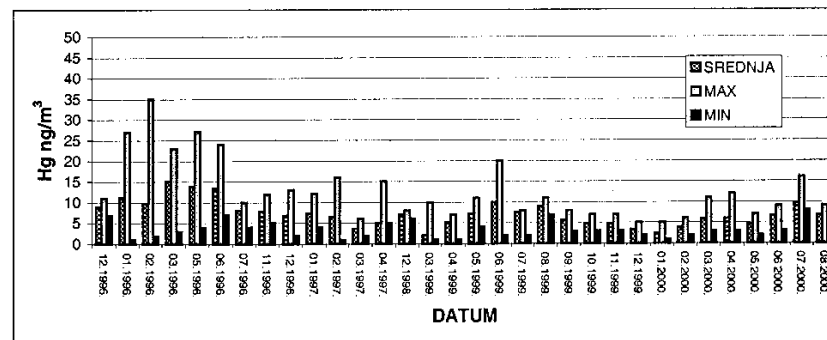
ispiranje trapa – propuhivanje trapa da bi se uklonile eventualno prisutne nečistoće uhvaćene za površinu pijeska koje bi mogle interferirati kod same analize, nakon toga slijedi zagrijavanje trapa na temperaturu oko 500 °C. Zbog zagrijavanja trapa dolazi do desorpcije žive sa zlata i ona nošena strujom inertnog plina (argon) dolazi do detektora koji šalje signal na PC. Visina "pika" na ekranu proporcionalna je količini oslobođene žive sa trapa.

Baždarenje instrumenta vrši se injektiranjem živom zasićenog zraka iz zatvorene posude u sam instrument. Posuda je opremljena termometrom koji pokazuje unutrašnju temperaturu zraka u vrijeme izvlačenja zraka, koja je u korelaciji sa koncentracijom žive.

## Rezultati i rasprava

Prema literaturnim podacima živa je element prirodno prisutan u zraku i u nekontaminiranim područjima kreće se u granicama od 0.5 do 10 ng/m<sup>3</sup>, dok se u kontaminiranim područjima kreće preko 20 mg/m<sup>3</sup>.

U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja žive u zraku na CPS Molve 1995-2000. godine (Slika 1.), sumarni rezultati mjerenja žive u 24 satnim uzorcima na mjernim stanicama MOL-9,10,11 i 12 (Tablica 1.) te pojedinačni rezultati mjerenja od 1999-2001.godine za iste mjerne stanice (Slika 2-5.).



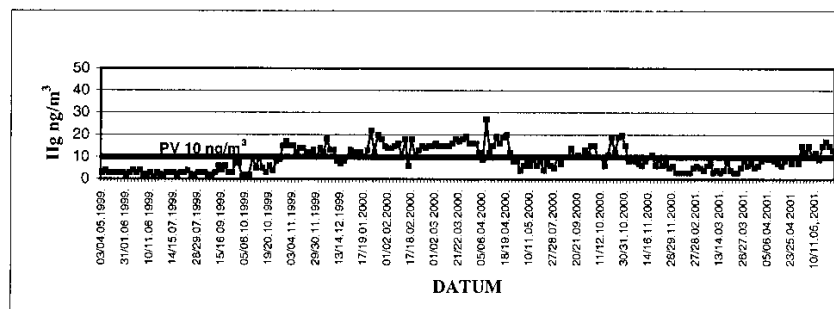
Slika 1. Rezultati mjerenja sadržaja žive u zraku na CPS Molve 1995-2000.

Tijekom perioda mjerenja 1995-2000. unutar CPS Molve izmjerene su povremeno više vrijednosti sadržaja žive (najviša izmjerena 35 ng/m<sup>3</sup>) nego je to u prirodno nezagađenom području (10 ng/m<sup>3</sup>), ali to je znatno manje od MDK za radnu sredinu (50 ng/m<sup>3</sup>).

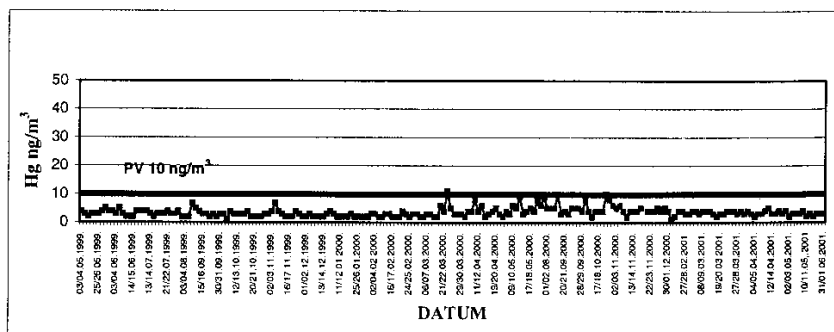
U tablici 1. prikazani su sumarni rezultati mjerenja masenih koncentracija žive u 24 – satnim uzorcima. Srednje godišnje vrijednosti bile su od 4 – 9 ng/m<sup>3</sup> što je ispod PV (10 ng/m<sup>3</sup>)

Tablica 1. Sumarni rezultati mjerenja masenih koncentracija žive - 24-satni uzorci 1999-2001.

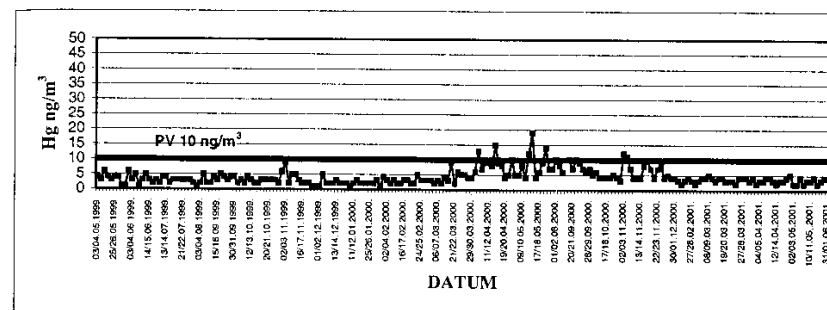
| LOKACIJA                              | MOL-9 | MOL-10 | MOL-11 | MOL-12 |
|---------------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| BR. MJERENJA                          | 227   | 227    | 227    | 227    |
| POLOŽAJ PREMA CPS MOLVE               | SI    | J      | Z      | JI     |
| UDALJENOST OD CPS MOLVE U m           | 525   | 1000   | 825    | 1575   |
| MIN. VRIJEDNOST ng Hg/m <sup>3</sup>  | 1     | 1      | 1      | 1      |
| MAX. VRIJEDNOST ng Hg/m <sup>3</sup>  | 27    | 11     | 19     | 8      |
| SRED. VRIJEDNOST ng Hg/m <sup>3</sup> | 9     | 4      | 4      | 4      |



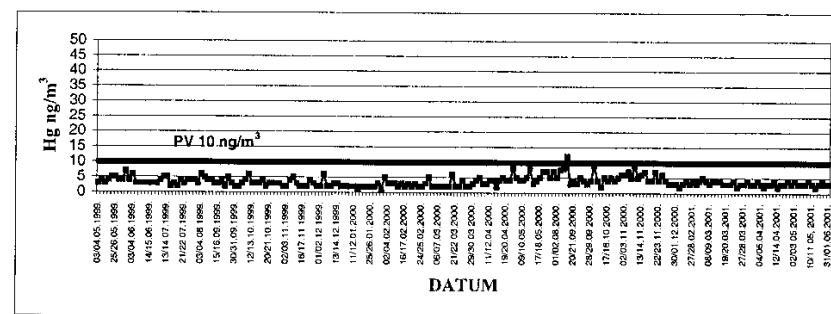
Slika 2. Sadržaj žive u zraku na mjernoj postaji MOL-9 1999-2001. – 24 satni uzorci



Slika 3. Sadržaj žive u zraku na mjernoj postaji MOL-10 1999-2001. – 24 satni uzorci



Slika 4. Sadržaj žive u zraku na mjernoj postaji MOL-11 1999-2001. – 24 satni uzorci



Slika 5. Sadržaj žive u zraku na mjernoj postaji MOL-12 1999-2001. – 24 satni uzorci

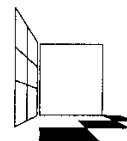
Iz priloženih rezultata srednjih dnevnih koncentracija žive izmjerenih na mjernim postajama MOL –9, 10, 11, 12 možemo zaključiti da vrijednosti nisu stalne već promjenjive ovisno o udaljenosti od glavnog izvora emisije (LO-CAT apsorber), vremenskih prilika i vanjske temperature. Izmjereni rezultati u pravilu su ispod PV (10 ng/m<sup>3</sup>). Na mjernoj postaji MOL-11 u periodu 04.2000.-05.2000. zabilježena su prekoračenja PV što objašnjavamo time da su na toj bušotini bili radovi CROSCA.

Najviša izmjerena vrijednost 27 ng/m<sup>3</sup> zabilježena je na MOL-9, ali ta najviše izmjerena vrijednost daleko je ispod GV (1000 ng/m<sup>3</sup>). Na toj mjernoj postaji izmjerene su najviše vrijednosti i najčešća su prekoračenja PV pogotovo nakon 05.1999. godine. Razlog tome je smjer vjetrova i udaljenost i što se ukupna struja CO<sub>2</sub> (iz CPS Molve III i CPS Molve II) obrađuje u LO - CAT postrojenju i ispušta van u zrak. Mjerna postaja MOL-9 najmanje je udaljena od CPS Molve i LO – CAT apsorbera.

Potvrdu izmjerenih vrijednosti daje biomonitoring koji se provodi u suradnji sa Institutom Jozef Stefan iz Slovenije koji dosad nije ukazao na nikakvo zagađenje okoliša uzrokovano živom.

## Literatura

1. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Narodne novine br. 101, 29. studeni 1966
2. Zakon o zaštiti zraka, Narodne novine br. 48,14. srpnja 1995.
3. V. Miklavčić: Determination of mercury in air. Meeting of researchers «Idrija as natural and Anthropogenic Laboratory», Idrija 24-25. May 1996.
4. Stockwell P., Rabl P., Paffarath M: Monitoring Elemental Mercury in an Urban Environment
5. K.R. Henke, N.S. Bloom, D.J. Stepen ect.: Critical Review of Mercury Contamination Issues Relevant to Manometers at Natural Gas Industry Sites
6. M. Horvat, R. Jaćimović, Z. Jeran, V. Fajon, J. Smrke: Mercury and other elements in lichens at INA Naftaplin gas treatment plants, Croatia – Final report June, 2000.



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
 Šibenik, 26.-29. rujan 2001.

Herceg Romanić, S.<sup>1</sup>, Krauthacker, B.<sup>1</sup>

## Sezonske varijacije razina polikloriranih bifenila u zraku

**Sažetak:** *Kontinuirano su praćene razine polikloriranih bifenila (PCB) tijekom devetomjesečnog razdoblja (lipanj 1999. – veljača 2000.) u Zagrebu. Kvalitativna i kvantitativna analiza provedena je plinskom kromatografijom visokog razlučivanja. Određivani su ukupni PCB-i prema smjesi Aroclor 1260. Koncentracije PCB-a bile su u rasponu 1,6 – 136,3 pg/m<sup>3</sup>. U razdoblju s višim temperaturama (od 10,5 °C do 24,5 °C) izmjerene su više koncentracije PCB-a (raspon: 25,1 pg/m<sup>3</sup> – 136,3 pg/m<sup>3</sup>) nego u razdoblju sa nižim temperaturama. Kada je raspon temperatura bio od –10 °C do 13,4 °C raspon razina ukupnih PCB-a bio je 1,6 pg/m<sup>3</sup> – 23,5 pg/m<sup>3</sup>.*

### Seasonal Variations of PCB Air Levels

**Summary:** *Levels of PCBs were continuously monitored during 9 months in Zagreb between June 1999 and February 2000. Qualitative and quantitative analysis were done by HRGC (high resolution gas chromatography). Total PCBs were determined with respect to Aroclor 1260. The concentrations of PCBs ranged from 1,6 – 136,3 pg/m<sup>3</sup>. During the warmer seasons (temperature range: 10,5 – 24,5 °C) PCB concentrations were higher (25,1 pg/m<sup>3</sup> – 136,3 pg/m<sup>3</sup>) than during colder seasons (temperature range: –10 – 13,4 °C, PCBs range: 1,6 pg/m<sup>3</sup> – 23,5 pg/m<sup>3</sup>).*

### Uvod

Poliklorirani bifenili (PCB) su sintetski aromatski spojevi, kemijske strukture C<sub>12</sub>H<sub>10-n</sub>Cl<sub>n</sub>, gdje je *n* broj klorovih atoma. Obzirom na broj i položaj klorovih atoma postoji ukupno 209 spojeva PCB-a koji se nazivaju kongeneri. PCB-i su nepolarni lipofilni spojevi, postojani u okolišu te pri alkalnim i kiselim uvjetima. Zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava imali su široku komercijalnu primjenu u otvorenim sustavima (npr. aditivi cementu, bojama, papiru za kopiranje itd) i u zatvorenim sustavima kao što su transformatori, kondenzatori, vakuumske pumpe (1).

<sup>1</sup> Snježana Herceg Romanić, Blanka Krauthacker, Jedinica za biokemiju i organsku analitičku kemiju Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, HR-10001 Zagreb, Hrvatska

Atmosfera kao dio okoliša direktno je izložena unosu PCB-a. Danas je uporaba PCB-a ograničena zbog njihove postojanosti i štetnih učinaka na okoliš i ljudsko zdravlje. Sadašnji izvori su otpad koji sadrži PCB-e te prezagrijavanja i eksplozije transformatora i kondenzatora koji su još u upotrebi. PCB-i također dospijevaju u zrak i hlapljenjem s površina sorbensa (tlo, biota). Spojevi su prisutni u plinovitoj fazi ili sorbirani na čestice. Višeklorirani PCB-i (iznad 5 klorovih atoma) su lipofilniji pa su skloniji sorbiranju na čestice dok su niže klorirani uglavnom u plinovitoj fazi. Procesi hlapljenja s površina sorbensa i prenosa PCB-a zračnim masama na velike udaljenosti (Arktik, Antarktik) ovisni su o temperaturi i drugim meteorološkim uvjetima (2,3). Koncentracije PCB-a u zraku povisuju se porastom temperature pa na taj način dolazi do sezonskih varijacija s maksimumom u ljetno doba (4).

Razine PCB-a u zraku sakupljene u Zagrebu ispitane su u malom broju uzoraka sakupljenih na Ksaverskoj cesti i Jakuševcu (5), međutim nisu ispitane varijacije razina tijekom dužeg razdoblja. Svrha ovoga rada bila je ispitati razine i evaluirati sezonske varijacije PCB-a u zraku sakupljenom u Zagrebu.

## Materijal i metode

Određivani su ukupni PCB-i prema smjesi Aroclor 1260 u kojoj je sastav PCB kongenera najbliži sastavu PCB kongenera u uzorcima. Sakupljeno je 48 uzoraka zraka približnog volumena 1000 m<sup>3</sup>. Zrak je proisavan kroz kvarcne filtre i poliuretanske spužve. Kontinuirano su sakupljena 48 uzorka od početka lipnja 1999. do kraja veljače 2000. u Zagrebu. Uzorkovani volumeni zraka preračunavani su na standardne uvjete, a podaci o temperaturi i tlaku zraka dobiveni su od Državnog hidrometeorološkog zavoda. Spužva i kvarcni filter papir ekstrahirani su 5 %-tnom smjesom dietil-etera u *n*-heksanu u aparaturi po Soxhletu (12 sati, 4 ciklusa na sat). Ekstrakti su upareni do ≈5 mL i pročišćeni koncentriranom sumpornom kiselinom te u struji dušika upareni do suha. Kvalitativna i kvantitativna analiza napravljena je plinskom kromatografijom visokog razlučivanja uz <sup>63</sup>Ni detektor zahvata elektrona. Korištena je 60 m duga kapilarna kolona sa stacionarnom fazom SPB-5 (unutarnji promjer kolone je 0,25 mm, a debljina filma 0,25 μm)(5).

## Rezultati i diskusija

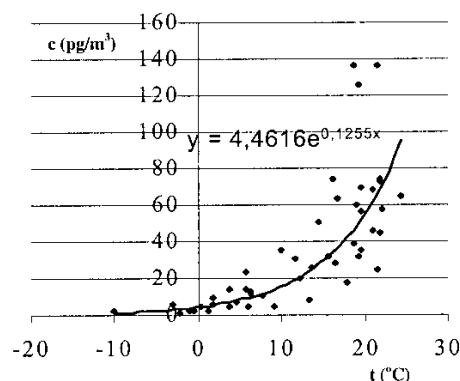
Koncentracije ukupnih PCB-a izmjerenih u 48 uzoraka u rasponu su od 1,6 do 136,3 pg/m<sup>3</sup> (Slika 1). Razine PCB-a izmjerene u uzorcima zraka sakupljenim u Zagrebu prikazane kao medijani koncentracija za pojedine mjesece navedene su u Tablici 1. U mjesecima kad je srednja temperatura za razdoblje uzorkovanja između 19,0 °C i 21,5 °C razine su dva i više puta veće nego u razdoblju s rasponom srednjih temperatura od -1,4 °C do 11,5 °C. Iz Slike 1 vidljivo je kako se s porastom temperature povisuju razine PCB-a u zraku. Pri temperaturama

nižim od 0 °C koncentracije PCB-a su niske i podjednake (raspon: 1,6 – 2,7 pg/m<sup>3</sup>). Do značajnih povišenja razina dolazi pri temperaturama iznad 10 °C. Prema Oehme i sur. (1996), temperatura viša od 10 °C u dužem periodu potrebna je da bi se mogle izmjeriti promjene odnosno povišene razine PCB-a u zraku uzrokovane hlapljenjem, što je u skladu s našim rezultatima (6). U slučaju niskih temperatura nema mjerljivih varijacija razina PCB-a (7). Slične sezonske varijacije razina PCB-a u zraku izmjerene su u Njemačkom gradu Augsburgu (8), zatim u Engleskim gradovima Manchester, Cardiff, London i Stevenage (9). Prema Kaupp i sur. (1996), varijacije razina PCB-a u zraku posljedica su temperaturno ovisnog razdjeljenja PCB-a između sorbensa na Zemljinoj površini (tlo, voda, biota) i zraka (8).

U interpretaciji rezultata važno je istaknuti prema kojoj su smjesi PCB kongenera određivani ukupni PCB-i zato jer se PCB-i mogu određivati kao pojedinačni kongeneri ili kao ukupni PCB-i prema nekoj smjesi PCB-a. Kad se određuju kao pojedinačni, koncentracija može biti prikazana za svaki određivani kongener ili kao zbroj koncentracija pojedinačnih kongenera (npr. svih analiziranih PCB-a ili zbroj koncentracija PCB-a unutar homologne grupe). Kad se određuju prema komercijalnim smjesama (npr. Aroclor ili Clophen) potrebno je navesti oznaku smjese jer se smjese razlikuju po sadržaju klora, a prema tome i sastavu i broju PCB kongenera. Zbog toga pri usporedbi rezultata treba voditi računa o stupnju kloriranja smjese PCB-a prema kojoj su određivani ukupni PCB-i. Granier i sur. (1997) istraživali su razine ukupnih PCB-a (određivanih prema smjesi Aroclor 1242 : Aroclor 1254 : Aroclor 1268 u omjeru 1:1:1) u uzorcima zraka sakupljenim u Parizu. Tijekom 1986. godine izmjerene su visoke koncentracije, raspon ukupnih PCB-a iznosio je od 5,0 do 19,0 ng/m<sup>3</sup>. U 1990. godini izmjerene su niže vrijednosti, u rasponu od 2,0 do 6,0 ng/m<sup>3</sup> (10). U sjevernom dijelu Europe, u južnoj Švedskoj na 11 različitih mjesta izmjerene su vrijednosti PCB-a (suma 51 kongenera). Koncentracije PCB-a bile su u rasponu su od 7,0 do 983,0 pg/m<sup>3</sup> (4). Iz navedenih podataka može se zaključiti da su razine ukupnih PCB-a izmjerene u zraku grada Zagreba unutar raspona razina izmjerenih u uzorcima sakupljenim u drugim zemljama.

Tablica 1. Medijan (M) koncentracija ukupnih PCB-a u zraku (pg/m<sup>3</sup>) po mjesecima uzorkovanja (lipanj 1999. – veljača 2000.). Temperatura (t) je izražena kao srednja vrijednost dnevnih srednjih temperatura zraka za mjesec u kojem je provedeno uzorkovanje.

| godina | 1999.  |        |         |       |          |         |          | 2000.    |         |
|--------|--------|--------|---------|-------|----------|---------|----------|----------|---------|
| mjesec | lipanj | srpanj | kolovoz | rujan | listopad | studeni | prosinac | siječanj | veljača |
| t (°C) | 19,7   | 21,5   | 19,8    | 19,0  | 11,5     | 2,7     | 1,3      | -1,4     | 4,0     |
| M      | 66,0   | 46,4   | 55,9    | 52,5  | 23,2     | 5,5     | 4,3      | 2,3      | 10,9    |



Slika 1. Ovisnost koncentracija ukupnih PCB-a ( $\text{pg/m}^3$ ) u zraku o temperaturi ( $^{\circ}\text{C}$ )

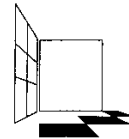
## Zaključak

Koncentracije PCB-a u devetomjesečnom periodu (lipanj 1999. – veljača 2000.) izmjerene u Zagrebu u rasponu su od 1,6 – 136,3  $\text{pg/m}^3$ . Pri niskim temperaturama (nižim od  $0^{\circ}\text{C}$ ) koncentracije PCB-a su niske i podjednake. Porastom temperature dolazi i do mjerljivih povišenja razina PCB-a u zraku. U dužem razdoblju kad je temperatura iznad  $10^{\circ}\text{C}$  detektirane su povišenja razina PCB-a u zraku uzrokovana hlapljenjem sa sorbensa što je u skladu s literaturnim podacima.

## Literatura

1. I.R. Danse, R.J. Jaeger, R. Kava, M. Kroger, W.M. London, F.C. Lu, R.P. Maickel, J.J. McKetta, G.W. Newell, S. Shindell, F.J. Stare, E.M. Whelan, Position paper of the American council on science and health: public health concerns about environmental polychlorinated biphenyls (PCBs). *Ecotoxicol. Environ. Safety* **38** (1997) 71.
2. K. Ballschmiter, R. Wittlinger, Interhemispheric exchange of hexachlorocyclohexanes, hexachlorobenzene, polychlorobiphenyls, and 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane in the lower troposphere. *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 1103.
3. K. Ballschmiter, Persistent, ecotoxic, and bioaccumulative compounds and their possible environmental effects. *Pure Appl. Chem.* **68** (1996) 1771.
4. C. Backe, P. Larsson, L. Okla, Polychlorinated biphenyls in the air of southern Sweden – spatial and temporal variation, *Atmos. Environ.* **34** (2000) 1481.
5. S. Herceg: Određivanje organoklorovih spojeva u lišću drveća i zraku, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 1999.

6. M. Oehme, J.E. Haugen, M. Schlabach: Seasonal changes and relations between levels of organochlorines in Arctic ambient air: First result of an all-year-round monitoring program at Ny-Alesund, Svalbard, Norway. *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 2294.
7. G.A. Stern, C.J. Halsall, L.A. Barrie, D.C.G. Muir, P. Fellin, B. Rosenberg, F.Y.A. Rovinsky, E.Y.A. Kononov, B. Pastuhov, Polychlorinated biphenyls in Arctic air. 1. Temporal and spatial trends: 1992 – 1994. *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 3619.
8. H. Kaupp, G. Dörr, M. Hippelen, M.S. McLahlan, O. Hutzinger, Baseline contamination assessment for a new recourse recovery in Germany. Part IV: Atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene. *Chemosphere* **32** (1996) 2029.
9. C.J. Halsall, R.M.G. Lee, P.J. Coleman, V. Burnett, P. Harding-Jones, K.C. Jones, PCBs in U.K. air. *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 2368.
10. L.K. Granier, M. Chevreuil, Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France. *Atmos. Environ.* **31** (1997) 3787.



Pavlinić, Z.<sup>1</sup>, Korunić-Košćina, S.<sup>2</sup>, Smajila, S.<sup>2</sup>

## Kakvoća zraka u okruženju industrijskog postrojenja INA-rafinerije nafte Rijeka

**Sažetak:** U ovom su radu prikazane recentne aktivnosti u svezi s praćenjem kakvoće zraka, analizirani su rezultati prvih imisijskih mjerenja automatskim analizatorima (u odnosu na propisane preporučene i granične vrijednosti), na primjeru karakterističnih indikatora onečišćenja ULČ (ukupne lebdeće čestice),  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$  i CO. Također su navedene aktivnosti koje Rafinerija poduzima da bi unaprijedila svoje upravljanje zaštitom zraka i postigla održivu proizvodnju energije i razvoj.

### Surveying Air Pollution in the Surroundings of INA-Rijeka Oil Refinery

**Summary:** This paper provides an insight into recent INA-RIJEKA OIL REFINERY air quality monitoring. Results of the first measurements of some classical air quality indicators: TSP (total suspended particles),  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$  and CO derived from the new immission monitoring stations have been analyzed (in relation to the prescribed recommended, and limited values), as well as information on its efforts to improve air protection performance, and to achieve the sustainable energy production and development.

### Uvod

INA-Rafinerija nafte Rijeka (RNR) smještena je na sjevernoj obali Jadranskog mora (na poluotoku Kostrena okrenutom prema Kvarnerskom zaljevu, koji zahvaća dio Bakarskog zaljeva), ekološki vrlo osjetljivom području duge turističke tradicije, bogate flore i faune, sa svjetski poznatim endemskim vrstama. Na zapadu graniči s Termoelektranom Rijeka i naseljem Paveki, a iznad Rafinerije prolazi Jadranska magistrala. Od rubnih područja urbano-industrijskog kompleksa grada Rijeke udaljena je 4km<sup>1</sup>. RNR se nalazi u području složenih meteoroloških prilika zbog specifičnog položaja i kompleksne orografije<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Zlata Pavlinić, INA-Sektor strateškog razvoja, istraživanja i investicija

<sup>2</sup> Smiljana Korunić-Košćina, Sandra Smajila, INA-Rafinerija nafte Rijeka

U svojim proizvodnim postrojenjima RNR prerađuje sirovu naftu, proizvodi motorne benzine, dizelska goriva, lož ulja, ukapljeni naftni plin, goriva za mlazne motore, elementarni sumpor (proizvod pročišćavanja rafinerijskih plinova prije ispuštanja), aromatske petrokemikalije, sirovinu za dobivanje bitumena, baznih i motornih ulja. RNR je veliki energetska potrošač: 60% goriva potroši se izravno u procesnim pećima, a ostatak u energetskom postrojenju za proizvodnju vodene pare i električne energije<sup>3</sup>. Čitav niz aktivnosti: transport i prekrcaj, skladištenje nafte i derivata, kakvoća sirovine, tehnološki procesi i upravljanje procesima, te izgaranja, stanje opreme/postrojenja, utječe na emisije, s kojima interferiraju onečišćenja od okolnog cestovnog prometa, prekograničnih onečišćenja (Izvešće EMEP,1998.), kućnih ložišta i slično, koja se na bazi određenih meteoroloških, topografskih i drugih specifičnosti distribuiraju i dispergiraju u zrak Rafinerijskog okruženja.

Stupanjem na snagu zakonskih propisa i podzakonskih akata (usklađeni s međunarodnim ugovorima), koji se odnose na segment zraka<sup>4-8</sup>, a naročito uvođenjem Sustava upravljanja okolišem ISO 14001 u RNR, uspostavljen je ciklus sustavnog upravljanja kakvoćom zraka, kojim se osiguravaju mjere za stalan nadzor i smanjivanje štetnih utjecaja na zrak, u svim fazama proizvodnih aktivnosti. Uspostavljanjem diskontinuiranog emisijskog, te kontinuiranog imisijskog monitoringa RNR provodi nadzor nad emisijama onečišćujućih sastojaka dimnih plinova u zrak iz rafinerijskih postrojenja, odnosno stacionarnih uredaja i difuznih izvora u pogonu. Postupcima Nadzor emisija u zrak (OP-51.04) i Imisijski monitoring (OP-51.05), koji su sastavni dijelovi dokumentacije ISO 14001, definirana su načela, ovlasti i odgovornosti u sklopu sustavnog praćenja kakvoće zraka. Zahvaljujući takvom pristupu i načinu rada osiguran je mehanizam i neprekinuti tijek realizacije postavljenih ciljeva sukladno definiranoj politici upravljanja okolišem.

### Recentne aktivnosti praćenja i unapređenja kakvoće zraka

**Emisije:** Sukladno zakonskoj regulativi<sup>4,7</sup> RNR vodi **katastar emisija u okoliš** od 1995.g.; za svaki stacionarni izvor (peć ili kotao energane, platforminga, visbreakinga, toppinga, desulfurizacije, HDS/BHK, Claus postrojenja, vacuum flasha, CO bojlera i baklje), iz podataka o vrsti goriva, godišnjoj potrošnji goriva i udjelu sumpora u gorivu, izračunavaju se godišnje količine emisija polutanata ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , CO, prašina od izgaranja ulja i plina i organski spojevi odnosno ukupan C).

RNR je Uredbom<sup>8</sup> obvezana provoditi **diskontinuirani emisijski monitoring**. Od 1998.g. na 21 stacionarnom izvoru (velika i srednja ložišta) mjere se (tvrтка "ANT") slijedeći pokazatelji:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , CO, krute čestice, toplinski gubici, dimni broj, vol.% kisika, plinoviti anorganski spojevi kloro kao klorovodik,  $\text{H}_2\text{S}$ , plinoviti anorganski spojevi fluora kao fluorovodik, anorganske tvari (As, Pb, Cd, Cr, Co, Ni,). Na temelju rezultata ispitivanja, a u skladu s Uredbom,

utvrđene su učestalost i dinamika provedbe mjerenja emisija iz stacionarnih izvora<sup>1</sup>.

**Imisije:** Od 1999.g. RNR započinje s prvim (probni rad)<sup>9,10</sup> automatskim mjerenjima imisijskih koncentracija onečišćujućih tvari, na četiri višekomponentne postaje opremljene automatskim analizatorima (OPSIS analizatori i Data-logger sistemi). Mjerenja obuhvaćaju indikatore onečišćenja, koji su karakteristični za Rafineriju: ukupne lebdeće čestice (ULČ),  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , CO,  $\text{H}_2\text{S}$ , benzen, amonijak (za koje su Uredbom<sup>6</sup> propisane preporučene i granične vrijednosti) te imisije polutanata od općeg društvenog interesa (toluen, p-ksilen, etil benzen, formaldehid i drugi), za koje još nema zakonom propisanih standarda.

Mjerne postaje postavljene su na manjoj i većoj udaljenosti od Rafinerije, kako bi se bolje mogao procijeniti učinak proizvodnih postrojenja na okoliš; postaja Inženjering locirana je uz samu rafinerijsku ogradu, dok su preostale postavljene u obližnjim naseljima: Paveki (najbliže naselje), Vrh Martinšćice, te Krasica<sup>11</sup>. Tijekom probnog rada imisijskih postaja 1999. godine, u radu su bile sve postaje, dok su tijekom 2000.godine radile samo tri postaje (postaja Paveki se treba premjestiti na drugu lokaciju).

Obzirom na specifične probleme koji su pratili mjerenja u 2000.g. i narav dobivenih imisijskih izmjera odnosno određene kriterije vrednovanja podataka (broj valjanih izmjera, broj uzastopnih nepouzdatih izmjera i sl.), podaci o izmjerima nekih polutanata nisu bili relevantni za procjenu utjecaja Rafinerije na kakvoću zraka u njenom okruženju. Broj i raspored valjanih izmjera probnog rada imisijskih postaja bio je takav, da podaci nisu u cijelosti usporedivi s ovogodišnjim rezultatima imisijskih izmjera.

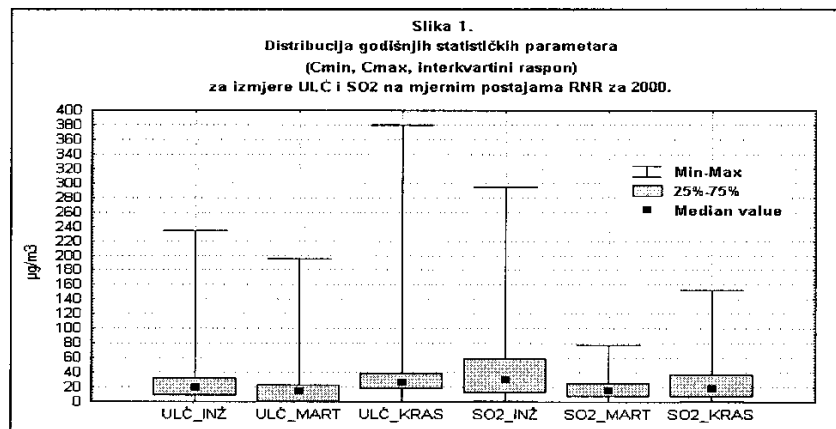
### Analiza rezultata izmjera indikatora onečišćenja u zraku šireg okruženja RNR

Grafički i tablično (slike i tablice 1-4) sažete su određene statističke informacije (srednje vrijednosti, raspršenost podataka) o reprezentativnim imisijskim izmjerima primarnih ULČ,  $\text{SO}_2$ , CO i sekundarnih  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  onečišćujućih tvari u zraku šireg okruženja RNR, tijekom 2000.godine<sup>12</sup>. Slike prikazuju mjere za raspršenost izmjera (ULČ,  $\text{SO}_2$ ), opisuju oblik distribucije uzoraka statističkih nizova izmjera polutana (grupiranih u razrede), a tablice prikazuju vrijednosti godišnjih statističkih parametara izmjera za vrijeme usrednjavanja 24 i 1 sat, usporedno s Uredbom propisanim preporučenim (PV) i graničnim vrijednostima (GV) kakvoće zraka. Rezultati usporedbe bili su osnova za grubu ocjenu kakvoće zraka odnosno svrstavanje mjernog područja u kategorije prema stupnju onečišćenosti zraka navedenim polutantima, u širem okruženju proizvodnih postrojenja RNR (mjerne postaje Inženjering, Martinšćica i Krasica).

### Onečišćenost zraka s ULČ i $\text{SO}_2$

Tijekom promatranog razdoblja dobiveni su, za svaku mjernu postaju uzorci od 346 izmjera ULČ te 313, 272 i 346 izmjera koncentracija  $\text{SO}_2$  za Inženjering, Martinšćicu i Krasicu.

Izmjeri ULČ i SO<sub>2</sub> predstavljeni su (slika 1) statističkom mjerom za raspršenost izmjera: rasponom i interkvartilnim rasponom. Centar statističke distribucije predstavljen je medijanom (C<sub>50</sub>). Premda su izmjeri raspršeni u velikom rasponu između minimalne i maksimalne vrijednosti statističkog niza, interkvartil pokazuje da je središnjih 50% izmjera raspršeno u puno manjem rasponu vrijednosti.



Tablica 1.  
Godišnji statistički parametri za izmjere koncentracija ULČ i SO<sub>2</sub> u zraku (µg/m<sup>3</sup>), usporedno s Uredbom propisanim vrijednostima (PV, GV) za vrijeme usrednjavanja 24 sata. Mjerne postaje RNR, 2000. godina

| Polutant        | Statistički parametri | Inženjering | Martinšćica | Krasica | PV, GV                 |
|-----------------|-----------------------|-------------|-------------|---------|------------------------|
| ULČ             | C <sub>sr</sub>       | 25          | 17          | 51      | PV = 75                |
|                 | C <sub>max</sub>      | 234         | 195         | 380     | PV <sub>M</sub> = 120  |
|                 | C <sub>98</sub>       | 126         | 56          | 366     | GV <sub>98</sub> = 350 |
|                 | C <sub>50</sub>       | 21          | 15          | 27      | GV <sub>50</sub> = 150 |
| SO <sub>2</sub> | C <sub>sr</sub>       | 43          | 19          | 26      | PV = 50                |
|                 | C <sub>max</sub>      | 294         | 77          | 153     | PV <sub>M</sub> = 125  |
|                 | C <sub>98</sub>       | 168         | 60          | 86      | GV <sub>98</sub> = 250 |
|                 | C <sub>50</sub>       | 31          | 16          | 19      | GV <sub>50</sub> = 120 |

Vrijednosti statističkih parametara za godišnju aritmetičku sredinu (C<sub>sr</sub>) i medijan (C<sub>50</sub>) izmjera ULČ i SO<sub>2</sub> (tablica 1) bile su na svim postajama niže od propisanih PV i GV kakvoće zraka, za vrijeme usrednjavanja 24 sata. Vrijednosti 98.centila (C<sub>98</sub>) prelazile su razinu propisane GV<sub>98</sub> samo kod ULČ Krasica, četiri puta tijekom mjernog razdoblja (1,2% izmjera od ukupnog broja dnevnih izmjera). Razine vrijednosti godišnjih maksimalnih izmjera (C<sub>max</sub>) prelazile su PV<sub>M</sub> u okruženju svih postaja, osim Martinšćice za SO<sub>2</sub>. Lociranjem 98.centila prosječnih dnevnih izmjera utvrđeno je da su učestalosti takvih izmjera bile uglavnom vrlo niske (osim za ULČ, Krasica). Propisana PV<sub>M</sub> za ULČ, bila je premašena tijekom mjernog razdoblja: 9 puta (2,6% ukupnih dnevnih izmjera) za Inženjering, 4 puta (<2% izmjera) za Martinšćicu i 36 puta (10% izmjera) u zraku okružja postaje Krasica.

Za SO<sub>2</sub>, PV<sub>M</sub> je bila premašena u zraku dvije mjerne postaje: Inženjering, 11 puta (3% izmjera) i Krasice 2 puta (0,6% ukupnih dnevnih izmjera).

Tablica 2.  
Godišnje maksimalne i visoke vrijednosti 1-satnih izmjera ULČ i SO<sub>2</sub> u zraku (µg/m<sup>3</sup>), usporedno s Uredbom preporučenim vrijednostima za maksimalne koncentracije (PV<sub>M</sub>). Mjerne postaje RNR, 2000. godina.

| Polutant        | Statistički parametri | Inženjering | Martinšćica | Krasica | PV <sub>M</sub> |
|-----------------|-----------------------|-------------|-------------|---------|-----------------|
| ULČ             | C <sub>max</sub>      | 499         | 460         | 499     | 300             |
|                 | C <sub>98</sub>       | 116         | 73          | 370     |                 |
| SO <sub>2</sub> | C <sub>max</sub>      | 881         | 457         | 684     | 350             |

Tablica 2 pokazuje da su vrijednosti 1-satnih izmjera također bile više od propisane PV<sub>M</sub>, međutim razine vrijednosti visokih koncentracija (98.centili) pokazuju da je učestalost takvih izmjera vrlo mala (<2%) za oba polutanta, dok je u slučaju ULČ za Krasicu vrijednost PV<sub>M</sub> bila premašena 289 puta (3,5% ukupnog broja 1-satnih izmjera).

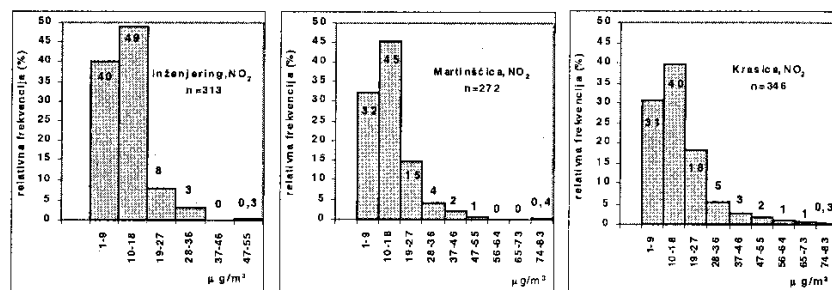
Učestalost i raspodjela vrijednosti izmjera viših od razina PV<sub>M</sub>, navode na zaključak da se takvi izmjeri mogu smatrati epizodnom pojavom. Na postaji Krasica, takvi su izmjeri za ULČ imali vrlo malu raspršenost (2-5 izmjera) tijekom mjeseca travnja, lipnja, i srpnja, dok je na prijelazu iz studenog u prosinac bilo 30% uzastopnih izmjera neobično visokih koncentracija (234-380 µg/m<sup>3</sup> ULČ u zraku).

### Onečišćenost zraka s NO<sub>2</sub> i O<sub>3</sub>

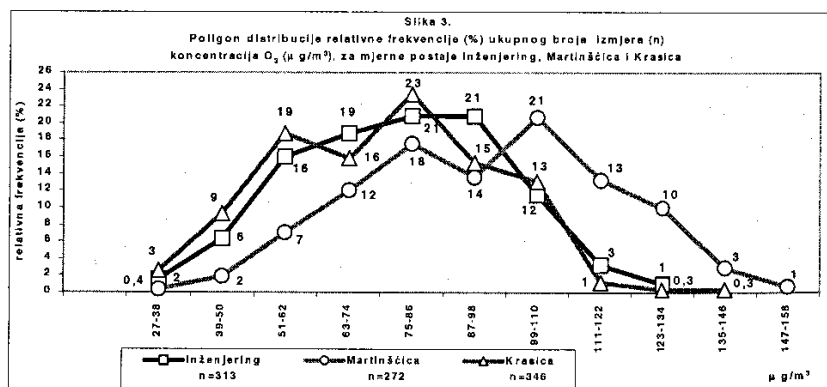
Histogrami i linijski grafikoni (slike 2 i 3) distribucije frekvencija ukupnog broja izmjera (n) grupiranih u razrede za NO<sub>2</sub> i O<sub>3</sub>, pokazuju sličan oblik za sve mjerne postaje. Histogrami pokazuju da najveću učestalost pojavljivanja imaju izmjeri NO<sub>2</sub> grupirani u prva dva razreda, na lijevoj strani dijagrama, u području nižih koncentracija, dok se razredi najnižih frekvencija (relativno visokih vrijednosti koncentracija) protežu desnom stranom histograma (razvlačeći ga u asimetrični oblik). Polygon frekvencija grupiranih izmjera O<sub>3</sub> grubo prikazuje uglavnom simetrični oblik distribucije; bez obzira na uočljive razlike, većina izmjera nalazi se blizu centra raspona vrijednosti, dok se preostali broj izmjera postepeno smanjuje prema krajnjim vrijednostima tj. području niskih/visokih koncentracija. Godišnje srednje i 98.centil vrijednosti za 24 i 1-satno vrijeme usrednjavanja izmjera NO<sub>2</sub>, (tablica 3) bile su za sve postaje niže od razina Uredbom propisanih PV, GV standarda. Vrijednosti 98.centila statističkog niza izmjera O<sub>3</sub> (vrijeme usrednjavanja 24 sata) premašile su propisanu PV<sub>98</sub> na dvije mjerne postaje: Inženjering 13 puta (4,2% ukupnog broja izmjera) i Martinšćicu 68 puta (25% izmjera), tijekom mjernog razdoblja. Razine vrijednosti propisanih GV<sub>98</sub> za 24 i 1-satna usrednjavanja izmjera O<sub>3</sub> nisu bile premašene.

Obzirom da se troposferni O<sub>3</sub> stvara fotolizom iz reaktivnih organskih plinova i dušikovih oksida, a NO<sub>2</sub> uglavnom nastaje oksidacijom NO sa O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> ili peroksidom iz zraka, imisijske vrijednosti NO<sub>2</sub> i O<sub>3</sub> tijekom promatranog razdoblja

pokazale su određene karakteristike: a) porast koncentracije  $O_3$ , u prosjeku prati pad koncentracije  $NO_2$ , b) obrnute sezonske oscilacije. Tako su mjesečni srednji i visoki izmjeri  $NO_2$  pokazali trend smanjivanja vrijednosti od siječnja do ožujka, nakon čega se nisu značajno mijenjali do srpnja, kada započinje trend porasta vrijednosti prema zimskim mjesecima. Tijek kretanja vrijednosti mjesečnih 98.centila za  $O_3$ , obrnut je od navedenog za  $NO_2$ ; najveća učestalost visokih koncentracija  $O_3$  u okruženju RNR, bila je izmjerena u razdoblju od travnja do rujna.



Slika 2. Histogrami distribucije relativnih frekvencija (%) ukupnog broja (n) izmjera koncentracija  $NO_2$  grupiranih u razrede ( $mg/m^3$ ), za mjerne postaje RNR: Inženjering, Martinšćica i Krasica



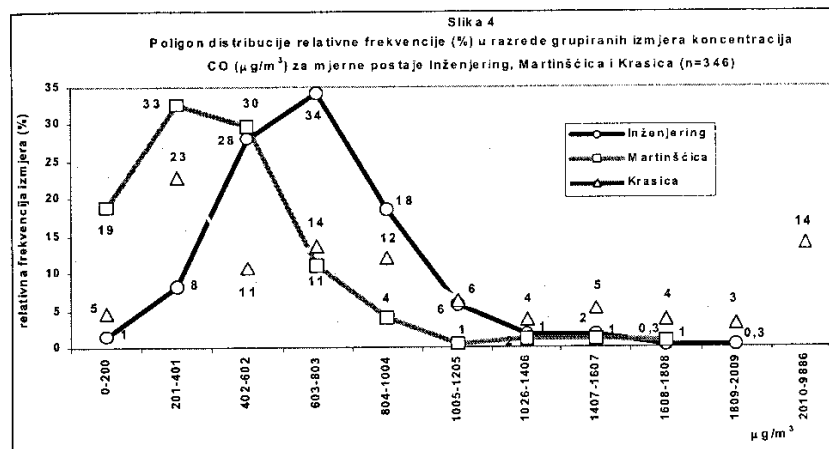
### Onečišćenost zraka s CO

Poligoni distribucije relativnih frekvencija s razredima imisijskih izmjera CO za tri mjerne postaje (uspoređeni na slici 4), pokazuju više/manje asimetrični oblik; u području nižih i srednjih koncentracija (raspon od 200 do  $1004 mg/m^3$ ) nalaze se razredi s izmjerima najviše učestalosti, a udesno prema visokim koncentracijama protežu se razredi sve nižih učestalosti pojavljivanja izmjera.

Tablica 3.

Godišnji statistički parametri za izmjere koncentracija  $NO_2$  i  $O_3$  u zraku ( $\mu g/m^3$ ), usporedno s Uredbom propisanim vrijednostima (PV, GV), za vrijeme usrednjavanja 24 i 1 sat. Mjerne postaje RNR, 2000. godina

| Polutant | Statistički parametri | Inženjering | Martinšćica | Krasica | PV, GV                                           |
|----------|-----------------------|-------------|-------------|---------|--------------------------------------------------|
| $NO_2$   | C <sub>stv</sub>      | 12          | 14          | 16      | PV = 40<br>GV = 60                               |
|          | C <sub>98</sub>       | 28          | 39          | 55      | PV <sub>98</sub> = 60<br>GV <sub>98</sub> = 120  |
|          |                       | 42          | 59          | 57      | GV <sub>98</sub> = 200 (1sat)                    |
| $O_3$    | C <sub>98</sub>       | 113         | 140         | 109     | PV <sub>98</sub> = 110<br>GV <sub>98</sub> = 150 |
|          |                       | 126         | 151         | 128     | GV <sub>98</sub> = 180 (1sat)                    |



Godišnji aritmetički prosjek i 98.centil vrijednosti za izmjere CO i 24-satno usrednjavanje, bili su značajno niži od razina propisanih PV, GV, PV<sub>98</sub> i GV<sub>98</sub> standarda (tablica 4). Vrijednost C<sub>stv</sub> za Krasicu ( $1115 mg/m^3$ ) bila je viša od propisane preporučene, a niža od granične vrijednosti. Iz poligona frekvencija izmjera za Krasicu može se vidjeti da su visoki izmjeri značajno utjecali na vrijednost aritmetičkog prosjeka. Neuobičajeno visoki izmjeri CO pojavili su se u listopadu, dok su se njihove stršće vrijednosti (među kojima je i godišnji maksimum  $9886 \mu g/m^3$ ) nenadano pojavile krajem studenog.

Tablica 4.

Godišnji statistički parametri za izmjere koncentracija CO u zraku ( $\mu g/m^3$ ), usporedno s Uredbom propisanim vrijednostima (PV, GV), za vrijeme usrednjavanja 24 i 1 sat. Mjerne postaje RNR, 2000. godina

| Polutant | Statistički parametri | Inženjering | Martinšćica | Krasica | PV, GV                                             |
|----------|-----------------------|-------------|-------------|---------|----------------------------------------------------|
| CO       | C <sub>stv</sub>      | 705         | 434         | 1151    | PV = 1000<br>GV = 2000                             |
|          | C <sub>98</sub>       | 1465        | 1374        | 4237    | PV <sub>98</sub> = 5000<br>GV <sub>98</sub> = 8000 |
|          |                       | 1441        | 1529        | 4342    | GV <sub>98</sub> = 15000 (1sat)                    |

Godišnje vrijednosti 98.centila statističkog niza izmjera CO za 1-satno vrijeme usrednjavanja, bile su značajno niže od razina propisane GV<sub>98</sub>.

Najniže srednje mjesečne vrijednosti bile su izmjerene u svibnju na sve tri postaje, a visoke u jesenskim i zimskim mjesecima, pri čemu je pojava neobičnih i iznimno rijetkih stršćih vrijednosti karakteristična samo za Krasicu.

Analizom vrijednosti godišnjih statističkih parametara izmjera imisijskih koncentracija mjerenih polutanata i njihove usporedbe s PV i GV prema Uredbi (tablice 1-4), može se za mjerna područja utvrditi slijedeća kategorizacija kakvoće zraka: a) za područje postaje Inženjering, I kategorija obzirom na NO<sub>2</sub> i CO te II kategorija obzirom na ULČ, SO<sub>2</sub> i O<sub>3</sub>, b) za Martinšćicu je utvrđena I kategorija obzirom na sve polutante osim O<sub>3</sub>, za koji je utvrđena II kategorija, c) za Krasicu je I kategorija utvrđena obzirom na SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> i O<sub>3</sub>, a II kategorija obzirom na CO i ULČ u zraku.

U svezi s aktivnostima nadzora kakvoće zraka, RNR je započela s ispitivanjem **ukupne taložne tvari i metala u zraku**, Bergenhoffovim uređajem postavljenim na tri postaje imisijskog monitoringa. Nadalje, RNR ima instaliran **meteorološki monitoring**, sustav za mjerenje smjera i brzine vjetrova, temperature, tlaka i VIS insolacije. Za potrebe RNR izrađen je projekt "Model disperzije i distribucije onečišćujućih sastojaka dimnih plinova"<sup>14</sup>, koji omogućuje procjenu disperzije onečišćenja (SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, lebdeće čestice) iz različitih vrsta izvora tipičnih za rafinerijske tehnološke procese, u realnim hidrodinamičkim, termodinamičkim, meteorološkim (klimatskim) i lokacijskim uvjetima.

Sustav imisijskog monitoringa RNR treba postati sastavni dio županijskog prstena za praćenje kakvoće zraka Primorsko-goranske županije (Idejno rješenje prihvaćeno od Županije u 2000.g.).<sup>13</sup>

Pored niza aktivnosti nadzora onečišćenja zraka (mjerenja polutanata, ispravno vođenje tehnologije, proizvoda i usluga), RNR neprekidno ulaže napore da poboljša kakvoću zraka u svom okruženju. U skladu sa svjetskim trendovima koji diktiraju poboljšanje kakvoće svih naftnih derivata (prije svega u smanjenju dozvoljenog sadržaja sumpora, Pb do potpunog uklanjanja, benzena, PAH u gorivima), RNR već proizvodi gorivo europske kakvoće, a od svibnja proizvodi novi Eurodizel s maksimalno 0,035%S koji zadovoljava EU2000).

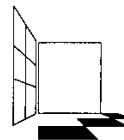
Pokretanjem novih investicija za čišću tehnologiju, proizvode europskih standarda, zelene proizvode, povećanje energetske efikasnosti<sup>3</sup>, planiraju se između ostalog: a) sredstva za smanjivanje količine S u gorivu na maksimalno 50ppm, a benzena na 1% (prema specifikacijama Europske unije) što podrazumjeva prije svega novi BHK i druge tehnološke zahvate, b) ponovno puštanje u rad postrojenja za izomerizaciju će osigurati (pored ostalog) da sadržaj benzena bude ispod 1%v/v, c) dugoročno se planira izgradnja velikog energetskog sustava (za vlastite potrebe i za vanjske potrošače), izgradnja kogeneracijskog sustava IGCC u kome bi se pored ostalog postiglo i potpuno iskorištenje teških loživih ulja s visokim sadržajem sumpora te niz aktivnosti operativnog vođenja energetskog sustava (npr. smanjenje potrošnje goriva,

kontrola kakvoće izgaranja), d) u tijeku je realizacija ekoprojekta sanacije rezervoara na Urinju, kojim će se smanjiti emisije VOC polutanata za 95%, e) odobrene su tri investicijske studije za smanjenje štetnih emisija, toplinskih gubitaka i uštedu energije (zamjena spremnika za ukapljeni naftni plin, revitalizacija rekuperacije 2 i sanacijska rekonstrukcija toppinga 3 i drugi. S novim ciklusom najavljenih investicija u modernizaciju RNR na svim razinama očekuje se između ostalog, značajno smanjenje emisija (za čitav ekosustav štetnih tvari) u zrak, što će povećati udio Rafinerije u zaštiti zraka na lokalnoj i globalnoj razini.

Uz sve poduzete mjere s aspekta zaštite zraka, RNR se nalazi na putu ostvarenja poboljšanja kakvoće zraka u svom okruženju, čime je osiguran jedan od temeljnih ciljeva poslovne politike: postignuće suživota industrije i okoliša, koji spada u ekološki najzahtjevnija područja zaštite lokaliteta.

## Literatura

1. INA-Rafinerija nafte Rijeka, "Izvešće o praćenju utjecaja Rafinerije nafte Rijeka na okoliš u 2000.godini", Rijeka, 2000.
2. Đuričić, V., Vidić, S., Šojat, V., Zbornik radova, Drugi Hrvatski znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka 99", Šibenik, rujna 1999., str.331.
3. EGE, 2/2001, str. 115-130.
4. Zakon o zaštiti okoliša NN82/94
5. Zakon o zaštiti zraka, NN.br.48/1995.,str.1452
6. Uredbaoppreporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, NN. br. 101, 1996., str.1452.
7. Pravilnik o katastro emisija u okoliš, N.N.br.36/1996
8. Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora N.N.br.140/1997
9. INA SSRI, "Kakvoća zraka u okruženju INA-Industrije nafte, d.d., Rafinerija nafte Rijeka", izvješće, Zagreb, lipanj 2000.
10. Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Zdravstveno-ekološka služba, Odjel za ispitivanje zraka, Rijeka, "Rezultati ispitivanja kakvoće zraka na postrojenjima imisionog monitoringa Rafinerije nafte Rijeka u razdoblju siječanj-listopad 1999", Rijeka, travanj 2000.
11. Korunić-Košćina S., Smajila S., Zbornik radova, Drugi Hrvatski znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka 99", Šibenik, rujna 1999., str 315.
12. INA SSRI, Kakvoća zraka u okruženju INA-Industrije nafte, d.d., Rafinerija nafte Rijeka, izvješće, Zagreb, travanj 2001.
13. Zavod za informatičku djelatnost Hrvatske, Centar za zaštitu okoliša, Sustav monitoringa zraka Primorsko-goranske županije, Zagreb, listopad 2000.
14. Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Model disperzije i distribucije onečišćujućih sastojaka dimnih plinova, Rijeka, listopad 1999.



Avirović, G.<sup>1</sup>, Božičević, K.<sup>1</sup>, Džajo, M.<sup>1</sup>

## Imisijske koncentracije dušikovog dioksida na kutinskom području

**Sažetak.** *Proizvodna postrojenja pri proizvodnji mineralnih gnojiva su višetočkasti izvori plinovitih i krutih onečišćenja zraka i to: amonijaka ( $\text{NH}_3$ ), dušikovih oksida ( $\text{NO}_x$ ), sumporova dioksida ( $\text{SO}_2$ ), plinovitih fluorida ( $\text{F}$ ) i čestica sirovina i gotovih proizvoda. Prema godišnjim količinama emisija, temeljem podataka kroz više godina, dušikovi oksidi (izraženi kao  $\text{NO}_2$  bez  $\text{N}_2\text{O}$ ) su po zastupljenosti u ukupnoj emisiji plinovitih onečišćenja Petrokemije d.d., Kutina na drugom mjestu tj. odmah iza amonijaka, za proizvodnju gnojiva najkarakterističnijeg plinovitog onečišćenja, ukoliko se u obzir ne uzima emisija ugljikovih oksida. Prva mjerenja imisijskih koncentracija  $\text{NO}_2$  na kutinskom području izvršena su kasnih sedamdesetih godina s ciljem utvrđivanja postojećeg stanja, a zbog procjene doprinosa onečišćavanju zraka ovog područja izgradnjom dodatnih izvora emisije  $\text{NO}_2$ . Razina srednjih godišnjih imisijskih koncentracija  $\text{NO}_2$  do 1983.g. tj. do početka rada novosagrađenih postrojenja iznosila je  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Zahvaljujući izboru tada ekološki najprihvatljivijih tehnologija na "novim" postrojenjima, te nizu poduzetih tehničko-tehnoloških mjera unapređenja na već postojećim postrojenjima, razina onečišćenja zraka dušikovim oksidima se nije pogoršala unatoč dodatnim izvorima emisije ovog onečišćenja tj. u razdoblju od zadnjih 17 godina (1984.-2000.) je ostala na gotovo istoj razini ( $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i znatno je ispod graničnih vrijednosti kakvoće zraka. Rezultati mjerenja zraka potvrdili su vezu između proizvodnje i imisijskih koncentracija  $\text{NO}_2$  u zadnjih šest godina ( $r = 0.69$ ). Analiza trenda ovih parametara za isto razdoblje pokazuje blago rastući trend proizvodnje i emisije te nešto izraženiji pozitivni trend imisijskih koncentracija  $\text{NO}_2$  uvjetovan prvenstveno meteorološki nepovoljnom zadnjom godinom promatranog razdoblja ali i drugim doprinosima. Iako su srednje godišnje vrijednosti imisijskih koncentracija  $\text{NO}_2$  znatno ispod graničnih vrijednosti kakvoće zraka, blizina naselja kao i deklarirano opredjeljenje Petrokemije za neprekidno poboljšavanje stanja nameću potrebu poduzimanja daljnjih aktivnosti u tom smislu, pri čemu je praćenje kretanja koncentracija neizostavna sastavnica uspostavljenog sustava.*

**Ključne riječi:** *proizvodnja gnojiva, dušikov dioksid, emisija, imisija, analiza trenda*

---

<sup>1</sup> Avirović, G., Božičević, K. i Džajo, M., Petrokemija d.d., HR-44 320 Kutina

## Nitrogen Dioxide Immission Concentration in Kutina Area

**Summary.** Fertilizer production plants are multi-point sources of gaseous and solid air pollutants: ammonia ( $\text{NH}_3$ ), nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), gaseous fluorides (F), raw material and final product particles. According to annual quantity of emissions, on the basis of data during several years, nitrogen oxides (expressed as  $\text{NO}_2$  without  $\text{N}_2\text{O}$ ) are on the second place per representation in total emission of gaseous pollutants in Petrokemija d.d. Kutina, closely behind ammonia, the most characteristic gaseous pollutant in fertilizer production, if carbon dioxide emission is not taken into consideration. First measurement of  $\text{NO}_2$  immission concentrations in Kutina area are carried out in later 1970s with the aim of establishing the existing state, due to evaluation of air pollution share in this area by installing additional  $\text{NO}_2$  emission sources. Average annual  $\text{NO}_2$  immission concentration till 1983, e.g. till new plants started to work was  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Owing to selection of ecologically most acceptable technologies on the new plants, as well as series of technic-technological measures of improvement on the existing plants, air pollution level by nitrogen oxides has not deteriorated, in spite of additional emission sources of this pollution, i.e. in the period of last 17 years (1984-2000) this level remained on the same level ( $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and it is considerably below limit values of air quality. Air measurement results have confirmed the correlation between production and  $\text{NO}_2$  immission concentrations in the last 6 years ( $r = 0.69$ ). Trend analysis of this parameters for the same period shows slightly increasing production and emission and more expressed positive trend of  $\text{NO}_2$  immission concentrations which is conditioned first of all, by meteorologically unfavourable last year of monitoring period, but also other contributions. Although average annual values of  $\text{NO}_2$  immission concentrations are considerably below air quality limit values, settlement closeness, as well as Petrokemija's declared intention for continuous improvement of state, impose the need of undertaking further activities, in which the monitoring of immission concentrations is unavoidable part of established system.

**Key words:** fertilizer production, nitrogen dioxide, emission, immission, trend analysis

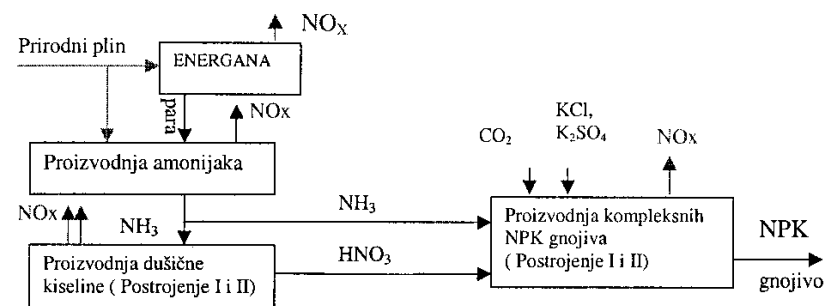
### 1. Uvod

Koncentracije dušikovih oksida u zraku (prvenstveno  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$ ) predmet su povećanog interesa zadnjih nekoliko godina kako na lokalnoj i regionalnoj tako i na globalnoj razini. Dušikov monoksid ( $\text{NO}$ ) je plin bez boje i mirisa koji prvenstveno nastaje visokotemperaturnim sagorjevanjem goriva u npr. automobilima i ložištima. Pomiješan sa kisikom brzo stvara dušikov dioksid ( $\text{NO}_2$ ). Dušikov dioksid, crvenosmeđi, nezapaljivi plin prepoznatljivog mirisa najznačajnije je plinovito onečišćenje zbog poznatog utjecaja na ljudsko zdravlje i doprinosi zakiseljavanju okoliša. U zraku reagira stvarajući korozivnu dušičnu kiselinu kao i otrovne organske nitrane te igra važnu ulogu u atmosferskim reakcijama nastanka fotokemijskog smoga. Općenito, 40% dušikovih oksida emitiranih u atmosferu nastalo je prirodnim procesima tj. usljed bakterioloških i vulkanskih aktivnosti, atmosferskog električnog izbijanja, a ostatak su emisije nastale ljudskom aktivnošću iz mobilnih (npr. ispušni plinovi iz motornih vozila

i nadzvučnih aviona) i stacionarnih izvora (npr. plinovi od sagorjevanja u energetskim postrojenjima i kućnim ložištima, procesima proizvodnje dušične kiseline, mineralnih gnojiva, i iz poljoprivrednih djelatnosti).<sup>1</sup>

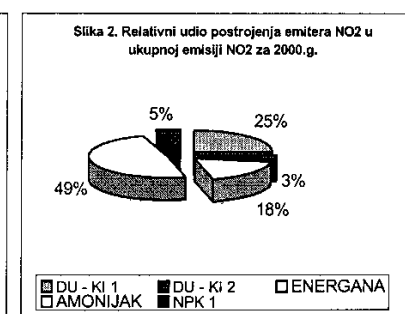
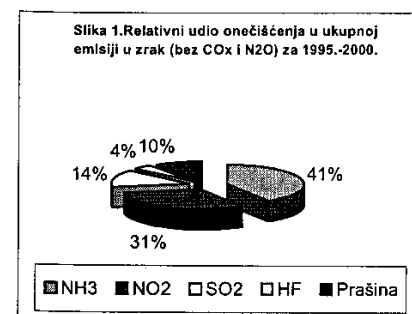
### 2. Emisije dušikovih oksida pri proizvodnji mineralnih gnojiva

U Tvornici gnojiva, Petrokemije d.d. u Kutini pri proizvodnji mineralnih gnojiva prisutna je emisija dušikovih oksida u atmosferu iz jednog energetskog i nekoliko proizvodnih postrojenja koja čine tehnološki logički povezanu cjelinu, a što je prikazano shemom 1.



Shema 1. Pojednostavljeni prikaz proizvodnje NPK gnojiva i emisije  $\text{NO}_2$  u atmosferu

Udio dušikovih oksida (izraženo kao  $\text{NO}_2$ ) u ukupnoj emisiji Tvornice mineralnih gnojiva, bez emisije  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$ , temeljom višegodišnjih podataka mjerenja (1995.-2000.) iznosi 31% (slika 1), a udio postrojenja emitira  $\text{NO}_2$  u ukupnoj emisiji  $\text{NO}_2$  prikazan je na slici 2.

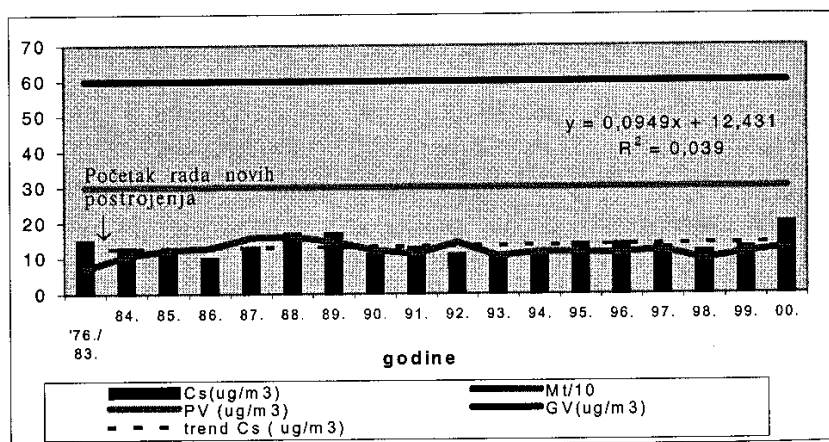


Iz slike 2 je vidljivo i to da je emisija dušikovih oksida postrojenja "novije" generacije izgrađenih u kasnim 70-tim, npr. Postrojenje dušične kiseline 2 (DU-KI 2) s udjelom od 3% znatno manja od emisije dušikovih oksida iz "starijeg"

postrojenja kasnih 60-tih (DU-KI 1) čiji je udio 25% odnosno emisijski faktor novijeg postrojenja znatno je manji. Izbor ekološki prihvatljivijih tehnologija uz Studijom utjecaja na okoliš uvjetovana, dodatna tehničko tehnološka unapređenja razlog je da izgrađeni dodatni kapaciteti proizvodnje gnojiva u neposrednoj blizini naselja nisu bitnije narušili kakvoću zraka kutinskog područja glede dušikovih oksida (kao  $\text{NO}_2$ ), a što potvrđuju rezultati mjerenja na uspostavljenj lokalnoj mreži od ukupno 6 mjernih postaja.

### 3. Trend srednjih godišnjih koncentracija dušikovog dioksida

Kretanje srednjih godišnjih koncentracija  $\text{NO}_2$  u korelaciji s proizvedenom godišnjom količinom mineralnih gnojiva prikazano je slikom 3.

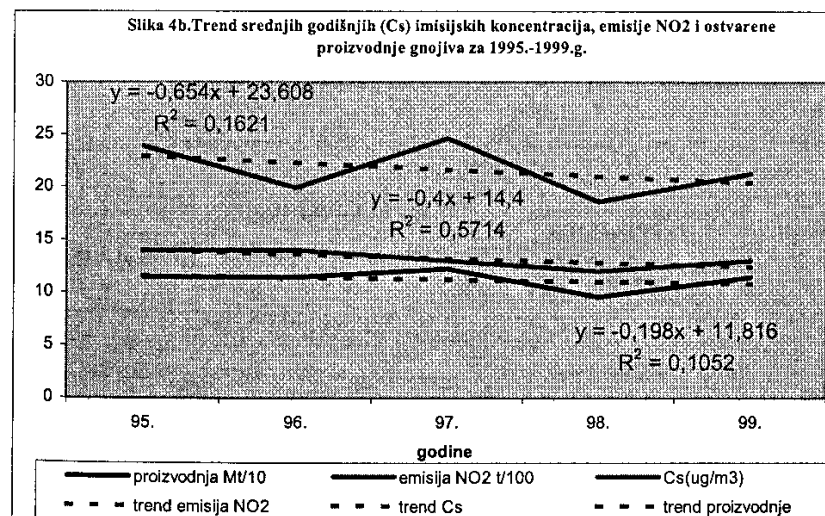
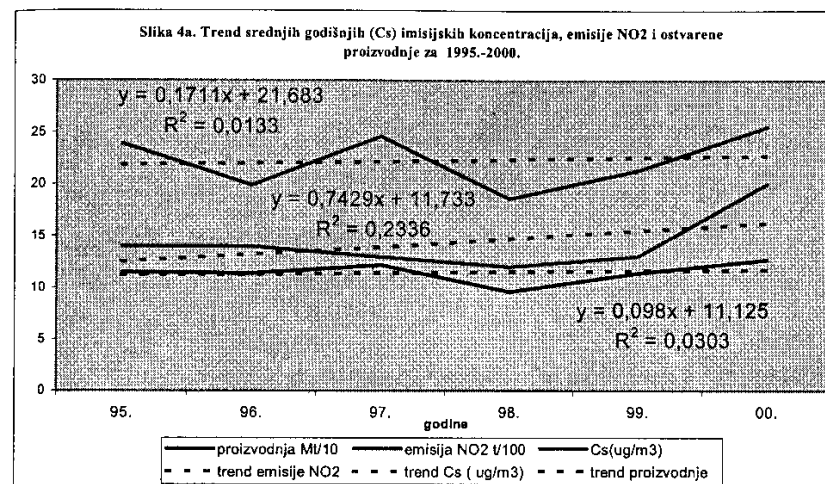


Slika 3. Trend srednjih godišnjih imisijskih koncentracija  $\text{NO}_2$  ( $C_s$ ) i godišnje proizvodnje gnojiva ( $\text{Mt}/10$ ) u razdoblju od 1976. – 2000.g

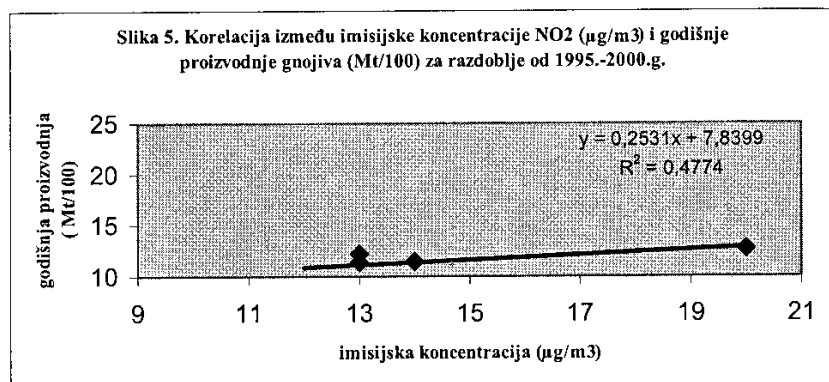
Iz slike 3 je vidljivo da uključivanjem novih, dodatnih emitera dušikovih oksida nije došlo do bitnijeg povećanja razine srednje godišnje koncentracije  $\text{NO}_2$  u zraku kutinskog područja ( $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  za 1976.-1983., i  $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$  za 1984.-2000.) kao i da su srednje godišnje vrijednosti (dobivene kao prosjek sa šest mjernih mjesta) ispod graničnih (GV) ali i preporučenih vrijednosti (PV). Gotovo stacionaran trend srednjih godišnjih koncentracija u razdoblju od 1976.-2000.g. (Sl. 3) u razdoblju od 1995.-2000.g. prelazi u nešto izraženiji rastući trend prvenstveno zbog vrijednosti koja je dobivena u meteorološki nepovoljnoj 2000.g. (Sl.4a).

Slike 4a. i 4b. pokazuju razlike u trendu koncentracija zadnjih nekoliko godina sa i bez podatka o srednjoj godišnjoj vrijednosti u 2000.g. uz podudaranje linija trenda za imisiju, emisiju i proizvodnju u obadva slučaja. Utvrđena korelacija

između ostvarene godišnje proizvodnje i imisije  $\text{NO}_2$  (koeficijent korelacije  $r = 0.69$ ;  $R^2 = 0.4774$ ) prikazana je slikom 5.



Važno je napomenuti da u 2000.g. nije došlo do povećanja emisijskog faktora za  $\text{NO}_2$  ( $\text{kg NO}_2/\text{t}$  proizvoda) na pojedinim postrojenjima odnosno da je povećanje emisije srazmjerno povećanju proizvodnog kapaciteta postrojenja tj. da nije došlo do pogoršanja njihova rada glede emisije u zrak.



#### 4. Kategorizacija kakvoće zraka po mjernim postajama

Iako srednje godišnje imisijske koncentracije u promatranom razdoblju nisu prekoračivale niti granične niti preporučene vrijednosti na pojedinim mjernim mjestima tijekom 2000.g. došlo je do prekoračenja preporučene vrijednosti izražene kao 98-i percentil (PV<sub>98</sub>). Za kakvoću zraka na tim mjernim lokacijama kažemo da je II. kategorije tj. da je zrak umjereno onečišćen. Pregled kategorizacije zraka glede dušikovog dioksida na mjernim postajama kutinske mreže u razdoblju od 1995.-2000.g. daje tablica 1.

Tablica 1. Broj mjernih postaja u pojedinim kategorijama zraka na području Grada Kutina za dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>) za 1995.-2000.g.

| Godina | Čisti ili neznatno onečišćen zrak<br>I.kategorija<br>$C < PV$ | Umjereno onečišćen zrak<br>II.kategorija<br>$PV < C < GV$ | Prekomjerno onečišćen zrak<br>III.kategorije<br>$C > GV$ |
|--------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 1995.  | 6                                                             | 0                                                         | 0                                                        |
| 1996.  | 6                                                             | 0                                                         | 0                                                        |
| 1997.  | 6                                                             | 0                                                         | 0                                                        |
| 1998.  | 6                                                             | 0                                                         | 0                                                        |
| 1999.  | 6                                                             | 0                                                         | 0                                                        |
| 2000.  | 3                                                             | 3                                                         | 0                                                        |

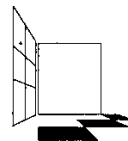
#### 5. Zaključak

Pojava mjernih postaja u II.kategoriji kakvoće zraka za NO<sub>2</sub>, prvi put u zadnjih šest godina, uz uvažavanje činjenice povećanja proizvodnje i zadržavanja zadovoljavajućih emisijskih faktora, pripisuje se između ostalog meteorološki nepovoljnim prilikama u 2000.g. ali i doprinosu drugih izvora. U situacijama

kada je u zraku istovremeno prisutno više “sinergističkih” onečišćenja (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HF) čak i na razinama znatno ispod graničnih vrijednosti nameće se potreba još strožijeg provođenja tehničko-tehnoloških mjera zaštite zraka s ciljem preventivne zaštite osjetljive populacije<sup>(3)</sup>.

#### Literatura

1. Tomašić V.(1999), Zagađenje atmosfere dušičnim oksidima-Postupci za smanjenje emisija NO<sub>x</sub> u atmosferu, Kem.Ind.48 (1) str.1-11.
2. Katastar onečišćavanja okoliša Petrokemije (1995., 1996., 1997., 1998., 1999. i 2000.)
3. Berglund, M., Boström, C.E., Bylin, G. et al. (1995), Health risk evaluation of nitrogen oxides, Proceedings of the 10<sup>th</sup> World Clean Air Congress, Vol.3, Espoo, Finland.



Marović, G.<sup>1</sup>, Senčar, J.<sup>1</sup>, Šega, K.<sup>1</sup>, Bešlić, I.<sup>1</sup>

## Lebdeće čestice - doprinos ukupnoj beta aktivnosti zraka i brzini ekpozicijske doze

**Sažetak:** U lepezi sustavnih istraživanja okoliša Jedinica za zaštitu od zračenja i Jedinica za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu na lokaciji Instituta svakodnevno provode i mjerenja ukupne beta aktivnosti zraka (UBA), brzine ekpozicijske doze osnovnoga zračenja (ED), kao i mjerenja količine lebdećih čestica u zraku, ukupnih (ULČ) i frakcija lebdećih čestica definiranih ekvivalentnim aerodinamičkim promjerom manjim od  $10\ \mu\text{m}$  ( $PM_{10}$ ) i manjim od  $2,5\ \mu\text{m}$  ( $PM_{2,5}$ ). Rezultati ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka pokazuju dobro slaganje s koncentracijama lebdećih čestica, najbolje s frakcijom lebdećih čestica  $PM_{2,5}$ . Brzine ekpozicijskih doza slabo su povezane s koncentracijama lebdećih čestica, slaganje raste što su lebdeće čestice manje.

## Suspended Particulate Matters – Contribution to Total Beta Activity and Exposure Dose Rate in the Air

**Summary:** Within the scope of systematic investigations of the environment, the Radiation Protection Unit and Environmental Hygiene Unit of the Institute for Medical Research and Occupational Health in Zagreb have been conducting measurement of total beta activity and exposure dose rate of background radiation in the air, as well as measurement and analysis of suspended particulate matter in the air. The samples of the atmosphere were analysed for the amount of total suspended particulate matter and their fractions with the aerodynamic diameter less than  $10\ \mu\text{m}$  ( $PM_{10}$ ) and  $2.5\ \mu\text{m}$  ( $PM_{2,5}$ ). The samples were collected on a daily basis throughout the year 2000 at the location of the Institute. The results of total beta activity in the air showed good agreement with suspended particulate matter concentrations (best with  $PM_{2,5}$ ). Exposure dose rates showed no significant agreement with the fractions of suspended particulate matter. This agreement (total  $\beta$  activity with suspended particulate matter concentrations) is obvious especially when individual time intervals were compared. However, the period of one year proved to be too short to provide sufficient number of data which would enable adequate data processing and lead to a statistically significant conclusion based on time series analyses.

---

<sup>1</sup> Gordana Marović, Jasminka Senčar, Krešimir Šega i Ivan Bešlić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Ksaverska cesta 2

## Uvod

Radiaktivne tvari sastavni su dio atmosfere. Prisutni radionuklidi u zraku prirodnog su podrijetla, bilo terestrijalnog bilo kozmogenog, no uslijed djelovanja čovjeka u atmosferu su ispuštene i velike količine radionuklida fisijskog podrijetla. Najznačajniji izvor radioaktivnih tvari u zraku još su uvijek atmosferske nuklearne eksplozije iz početka 1960-tih godina, budući da se iz visokih stratosferskih slojeva atmosfere radioaktivne tvari obaraju atmosferskim procesima u prizemne slojeve zraka gdje se provode mjerenja. Nuklearna nesreća u Čornobilju prouzročila je porast količine radioaktivnih tvari u zraku samo 1986. godine. No već sljedećih godina količina je radioaktivnih tvari u zraku opet pala na predčornobiljske vrijednosti [1].

Praćenje i određivanje radioaktivnih tvari u zraku započelo je u Hrvatskoj 1961. godine i provodi se neprekidno do danas. Količina radioaktivnih tvari u zraku određuje se mjerenjem ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka, te specifičnim radiokemijskim analizama pojedinih radionuklida, alfa, beta i gamaspektrometrijskim analizama. Ukupna  $\beta$  aktivnost je samo početni podatak o prisutnosti radioaktivne tvari u obrađivanom uzorku, a ako se želi saznati koji je od radionuklida prisutan u zraku, provode se posebne radiokemijske metode. Svakodnevno se provode i mjerenja brzine ekspozicijske doze osnovnog zračenja. Svako povećanje brzine ekspozicijske doze i/ili ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka ukazuje na potrebu dodatnih specifičnih mjerenja i analiza u traženju uzroka povećanja, ne bi li se što bolje procijenila efektivna doza koju primi stanovništvo Republike Hrvatske, a time i utjecaji ionizirajućeg zračenja na ljudsko zdravlje.

Onečišćenje atmosfere radioaktivnom tvari samo je dio ukupnih onečišćenja zraka i time samo dio ukupnih potencijalno negativnih zdravstvenih učinaka. Neprekidno praćenje onečišćenja zraka također je započelo u šezdesetim godinama dvadesetoga stoljeća, dok određivanje ukupnih lebdećih čestica i teških metala u njima traje od 1972. godine. Dugogodišnja istraživanja su pokazala da je skupljanje ukupnih lebdećih čestica zbog uglavnom nedefinirane gornje granice veličine skupljenih čestica opterećeno problemima i da je neophodno mjeriti dobro definirane frakcije lebdećih čestica [2]. Pokazalo se da su koncentracije frakcija lebdećih čestica ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od  $10\ \mu\text{m}$  odnosno  $2,5\ \mu\text{m}$  u mnogo boljoj korelaciji s mogućim negativnim zdravstvenim učincima. U ovom se radu pokušala odrediti međusobna povezanost rezultata mjerenja ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka i brzine ekspozicijske doze s koncentracijama lebdećih čestica, ukupnih i onih definiranih aerodinamičkog promjera kako bi se u daljnjim praćenjima onečišćenja razdvojili i/ili spojili učinci na zdravlje ljudi.

## Metode

Neprekidno i svakodnevno se na visini jedan metar iznad tla prosisava oko  $200\ \text{m}^3$  zraka kroz filter papir Schneider-Poelman plavi. U tako skupljenom uzorku ukupna  $\beta$  aktivnost (UBA) mjeri se antikoincidentnim beta brojačem

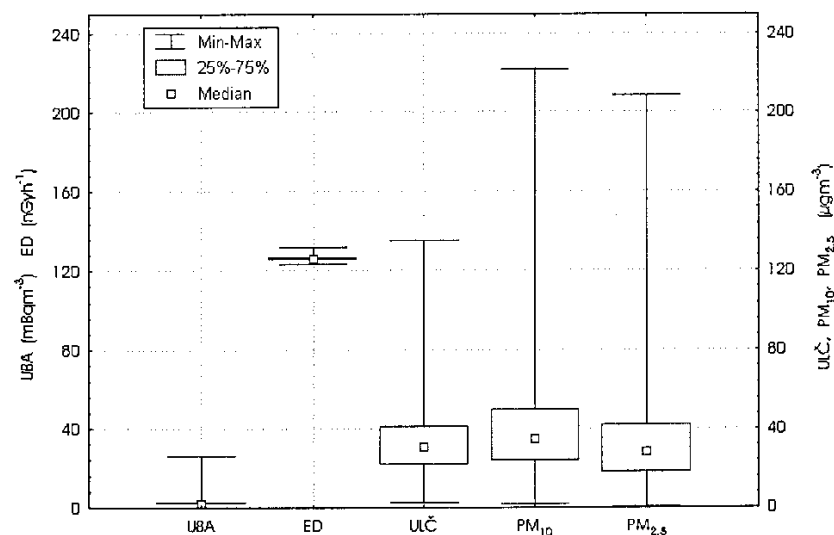
120 sati nakon uzorkovanja; čeka se potrebno vrijeme za raspad kratkoživućih radionuklida, uglavnom nižih članova prirodnih radioaktivnih nizova urana i torija.

Brzina ekspozicijske doze (ED) mjeri se neprekidno dozimetrom postavljenim na visini jedan metar iznad tla i spojenim s računalom, svakodnevno se ispisuje dnevni prosjek.

Za određivanje koncentracije lebdećih čestica svakodnevno se kroz sistem sakupljača prosisava zrak (približno  $100\ \text{m}^3$  zraka za dnevni uzorak čestica) na membranski filter Millipore AAWP09025, veličine pora  $0,8\ \mu\text{m}$ . Određuje se količina ukupnih lebdećih čestica (ULČ). Istovremeno se provodi odvajanje čestica većih promjera upotrebom inercijskog impaktora i sakupljanje frakcija lebdećih čestica ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od  $10\ \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) odnosno  $2,5\ \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ )

## Rasprava

Tijekom 2000. godine svakodnevno su na lokaciji Instituta mjerene brzine ekspozicijskih doza osnovnog zračenja i ukupna  $\beta$  aktivnost zraka i određivane koncentracije lebdećih čestica [3]. Sumarni rezultati provedenih mjerenja prikazani su na slici 1.



Slika 1. Ukupna  $\beta$  aktivnost zraka (UBA /  $\text{mBq m}^{-3}$ ), brzine ekspozicijskih doza (ED /  $\text{nGy h}^{-1}$ ) i koncentracije lebdećih čestica (ULČ,  $\text{P}_{10}$  i  $\text{P}_{2,5}$  /  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) tijekom 2000. godine

Rezultati provedenih mjerenja statistički su obrađeni kako bi se pokušala odrediti funkcijska ovisnost brzine ekspozijske doze i ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka o koncentraciji lebdećih čestica. U tablici 1. prikazani su rezultati izračuna korelacija između ukupne  $\beta$  aktivnosti i koncentracije lebdećih čestica. Najveće je slaganje između ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka i lebdećih čestica  $PM_{2.5}$ .

Tablica 1. Korelacije između ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka i koncentracije lebdećih čestica ( $p < 0,0001$ )

| X          | Y   | N   | r     | k     | l     |
|------------|-----|-----|-------|-------|-------|
| ULČ        | UBA | 353 | 0,470 | 0,047 | 1,000 |
| $PM_{10}$  | UBA | 353 | 0,498 | 0,038 | 1,066 |
| $PM_{2.5}$ | UBA | 353 | 0,527 | 0,044 | 1,160 |

U tablici 2. prikazani su rezultati izračuna korelacija između brzine ekspozijske doze i koncentracije lebdećih čestica. Značajnosti slaganja su manje od onih s ukupnom  $\beta$  aktivnosti, što je i istaknuto u koloni 5. tablice 2.

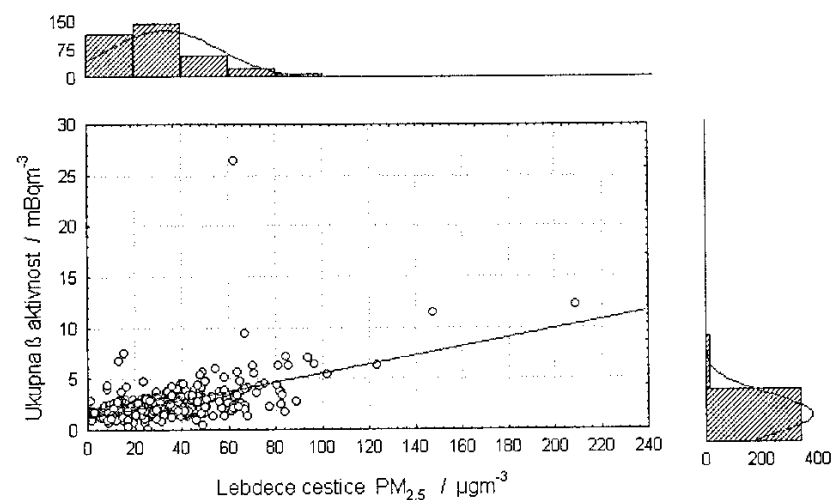
Tablica 2. Korelacije između brzine ekspozijske doze i koncentracije lebdećih čestica

| X          | Y  | N   | r     | p     | k      | l       |
|------------|----|-----|-------|-------|--------|---------|
| ULČ        | ED | 353 | 0,096 | 0,072 | 0,0064 | 125,926 |
| $PM_{10}$  | ED | 353 | 0,120 | 0,024 | 0,0062 | 125,897 |
| $PM_{2.5}$ | ED | 353 | 0,125 | 0,019 | 0,0069 | 125,916 |

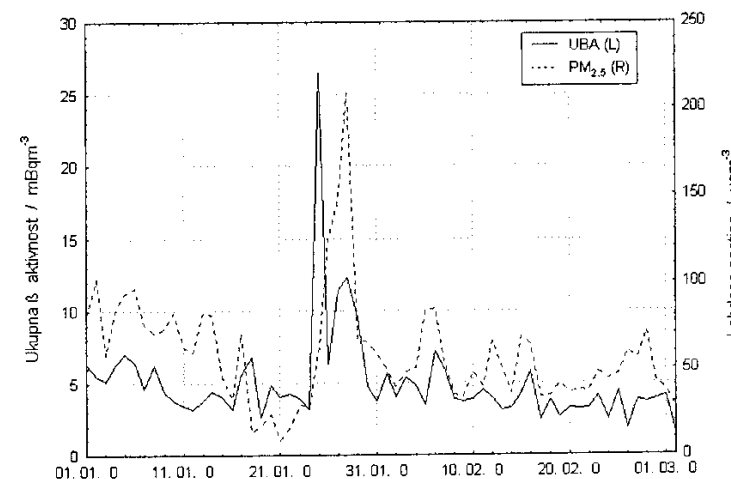
Značajno slaganje uočljivo je između ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka i koncentracije lebdećih čestica, dok je povezanost između brzine ekspozijske doze i lebdećih čestica slaba, iako to značajnija što su lebdeće čestice manjeg promjera. Za povezanost brzine ekspozijske doze i koncentracije ukupnih lebdećih čestica čak ne možemo govoriti o statistički značajnom slaganju ( $p > 0,05$ ).

Najveće je slaganje ukupne  $\beta$  aktivnosti i koncentracije frakcije lebdećih čestica ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od  $2,5 \mu m$ . Prikažemo li ovisnost ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka o koncentraciji lebdećih čestica  $P_{2.5}$  vidi se da su više vrijednosti ukupne  $\beta$  aktivnosti te koje više odstupaju od regresijskog pravca. Slika 2. prikazuje histograme ukupne  $\beta$  aktivnosti i koncentracije lebdećih čestica  $P_{2.5}$  kao i njihovu međusobnu ovisnost ("scatter" dijagram).

Međusobna ovisnost vidljiva je i kad se provodi analiza vremenskih serija - što rezultati promatranih mjernih podataka i jesu. Slika 3. prikazuje vremensku ovisnost ukupne  $\beta$  aktivnosti i koncentracije lebdećih čestica  $P_{2.5}$  tijekom siječnja i veljače 2000. godine kada je izmjerena maksimalna vrijednost ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka ( $26,4 \pm 0,4 \text{ mBq m}^{-3}$  25. siječnja 2000. godine).



Slika 2. Ovisnost ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka o koncentraciji lebdećih čestica  $PM_{2.5}$



Slika 3. Ukupna  $\beta$  aktivnost zraka i koncentracija lebdećih čestica  $PM_{2.5}$  tijekom siječnja i veljače 2000. godine - vrijeme oko izmjerene maksimalne ukupne  $\beta$  aktivnosti

Na slici 3. je vidljivo da i "sirovi" podaci pokazuju više nego dobro slaganje. Izgladivanjem krivulja dobiva se vrlo lijepo slaganje - no za statistički korektnu analizu potrebno je utvrditi i ocijeniti ovisnosti i o drugim parametrima (meteorološkim), što će biti predmet budućih istraživanja. Upravo prikaz

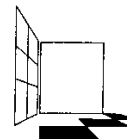
podataka na slici 3. nameće i dodatno pitanje o samom uzorkovanju. Nameće se zahtjev istovremenosti uzorkovanja. Skupljanje uzoraka zraka za mjerenje ukupne  $\beta$  aktivnosti provodi se dnevno od sedam do sedam sati, dok se lebdeće čestice skupljaju dnevno od dvanaest do dvanaest sati. Vremenski pomak može bitnije utjecati na pojedinačnu dnevnu vrijedost, bilo ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka, bilo koncentracije lebdećih čestica. Također, uzorci zraka za mjerenje ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka i koncentracije lebdećih čestica skupljaju se u različitim sakupljačima i na različitim medijima (Schneider-Poelman plavi filter papir odnosno membranski filter Millipore AAWP09025).

### Zaključak

Ova preliminarna istraživanja pokazala su veću povezanost ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka i koncentracije lebdećih čestica, nego li brzine ekspozicijske doze osnovnog zračenja i koncentracije lebdećih čestica. Brzini ekspozicijske doze osnovnog zračenja najviše doprinosi gama zračenje, a gama emiteri u zraku tek su manji dio u prizemnim slojevima atmosfere prisutnog gama zračenja, terestrijalnog i kozmičkog. Također je pokazano da je slaganje ukupne  $\beta$  aktivnosti zraka i koncentracije lebdećih čestica to veće što su čestice manjeg ekvivalentnog aerodinamičkog promjera. Daljnja istraživanja s usklađivanjem parametara uzorkovanja uz praćenje meteoroloških parametara mogla bi dovesti do modeliranja udjela ionizirajućih čestica u koncentraciji lebdećih čestica.

### Literatura

- [1] Franić Z, Cesar D, Marović G, Senčar J. Radioactive mater in the Zagreb air from 1961 to 1996. Hrv Meteor Časopis 1997;32:51-58.
- [2] Šega K. Razvoj i prva ispitivanja uređaja za sakupljanje  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$ . U: Valić F, Šega K, urednici. Zbornik radova Drugog hrvatskog znanstveno stručnog skupa Zaštita zraka '99; 22-25. rujna 1999; Šibenik. Zagreb: HUIZZ; 1999. str. 263-268.
- [3] G. Marović i sur. Rezultati mjerenja radioaktivnosti životne sredine u Republici Hrvatskoj. Izvješće za 2000. godinu. IMI-CRZ-73, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, 2001.



## TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP ZAŠTITA ZRAKA '01 Šibenik, 26.-29. rujna 2001.

Hršak, J.<sup>1</sup>

### Razine teških metala u zraku Zagreba u razdoblju 1981-2000. godine

**Sažetak.** U radu su prikazani rezultati praćenja masenih koncentracija metala u zraku (olovo, željezo, mangan, bakar i kadmij) na dvije mjerne postaje, i to u centru grada i u pretežno stambenoj četvrti u sjevernom dijelu Zagreba tijekom 20-godišnjeg razdoblja (1981-2000.). Rezultati dobiveni na dvije postaje međusobno su uspoređeni, a prikazan je i trend za cijelo razdoblje praćenja. Rezultati određivanja olova, mangana i kadmija uspoređeni su i s preporučenim, odnosno graničnim vrijednostima, dok za željezo i bakar te vrijednosti ne postoje.

### Heavy Metal Levels in Zagreb Air from 1981-2000

**Summary.** This paper shows the results of mass concentrations of heavy metals in the air (lead, iron, manganese, copper and cadmium), from two sampling sites, in the city center and in residential part of Zagreb, during the period 1981-2000. Lead, manganese and cadmium results are compared with recommended and limit air quality values according to the Law on Air Quality Protection in Croatia while for iron and copper those values are not given. Also, the trends for all five heavy metals for 20-year period of measuring are given.

### Uvod

Kakvoća zraka je rezultanta količine i vrste tvari koje se ispuštaju u zrak, načina otpuštanja i visine ispusta, kao i prostorne raspodjele i režima rada izvora emisije, te lokalnih klimatskih prilika koje uvjetuju disperziju ili gomilanje onečišćenja u prizemnom sloju zraka. U gradovima postoje tri glavna izvora onečišćenja zraka, a to su proizvodni procesi, ložišta i promet.

Lebdeće čestice u zraku i sadržaj metala u njima (olovo, željezo, mangan, bakar i kadmij) prate se u Zagrebu od ranih sedamdesetih godina prošlog stoljeća, a u ovom radu prikazani su dobiveni rezultati od 1981-2000. godine.

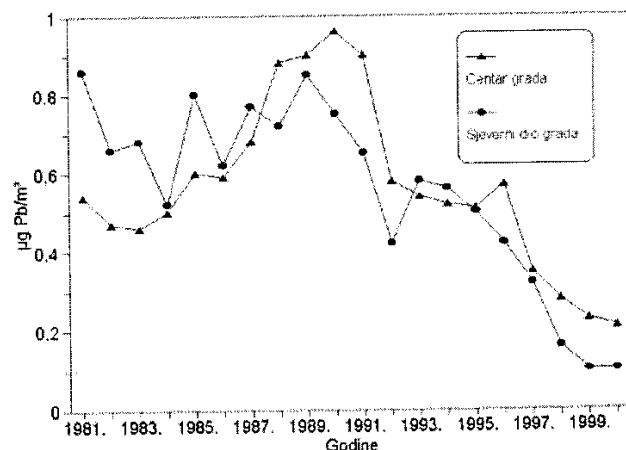
<sup>1</sup> Janko Hršak, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb

## Materijal i metode

Uzorci ukupnih lebdećih čestica sakupljani su na dvije mjerne postaje, i to u centru grada i u pretežno stambenom dijelu u sjevernom dijelu Zagreba. Godišnje je sakupljeno najmanje 220 24-satnih uzoraka na svakoj mjernoj postaji. Uzorkovanje je provedeno proisavanjem zraka kroz filtre od membranskih vlakana promjera 102 mm, prosječnom brzinom od  $150 \text{ L min}^{-1}$ . Prije i poslije uzorkovanja filteri su bili kondicionirani na konstantnu vlažnost u eksikatoru kroz 24 sata. Nakon što je određena masa lebdećih čestica, uzorci su bili razoreni s dušičnom kiselinom, kiselina isparena, a ostatak otopljen u  $10 \text{ cm}^3$  1 mol  $\text{HNO}_3$ . U tako pripremljenoj otopini uzorka određen je sadržaj metala (Pb, Fe, Mn, Cu i Cd) metodom plamene spektrometrije atomske apsorpcije (1).

## Rezultati i diskusija

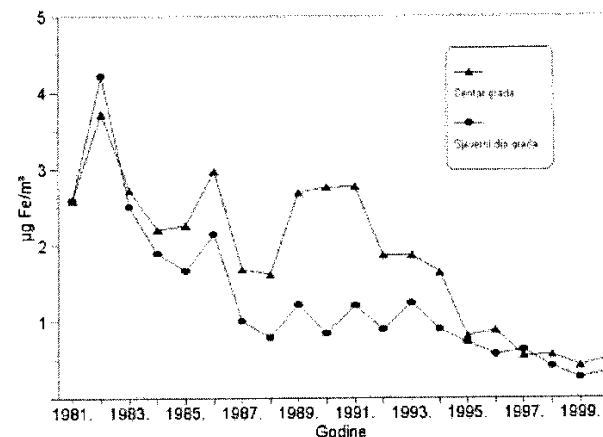
Na slikama 1-5 prikazan je trend masenih koncentracija određenih metala tijekom 20 godina za obje mjerne postaje. Vidljivo je da su masene koncentracije olova na obje postaje bile sličnih vrijednosti (slika 1) i da nisu prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (2) tijekom cijelog mjernog razdoblja prelazile ni preporučenu (PV) niti graničnu vrijednost (GV).



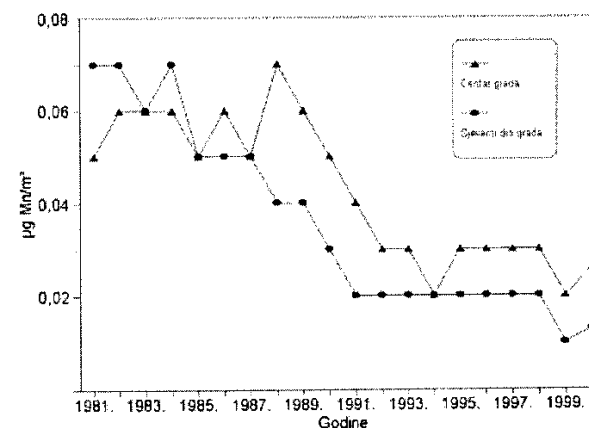
Slika 1. Trend srednjih godišnjih masenih koncentracija olova u zraku od 1981. do 2000. godine

Prosječna vrijednost željeza u zraku za cijelo razdoblje mjerenja iznosila je u centru  $1,88 \mu\text{g m}^{-3}$ , a u sjevernom dijelu grada  $1,33 \mu\text{g m}^{-3}$  s tendencijom smanjenja zadnjih nekoliko godina (slika 2).

Masene koncentracije mangana na obje mjerne postaje bile su u cijelom mjernom razdoblju ispod PV ( $1 \mu\text{g m}^{-3}$ ), iako u centru nešto više nego li u sjevernom dijelu grada, ali također s tendencijom smanjenja (slika 3).



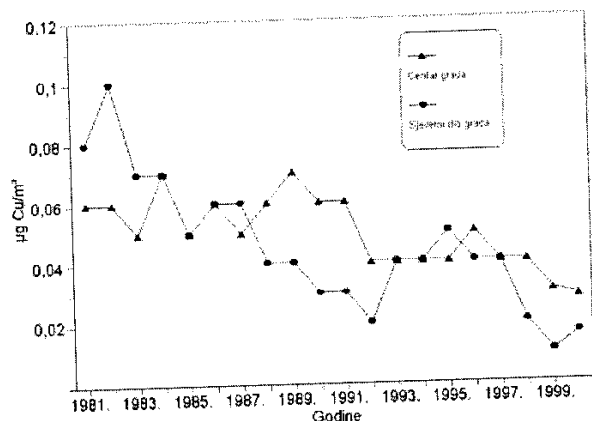
Slika 2. Trend srednjih godišnjih masenih koncentracija željeza u zraku od 1981. do 2000. godine



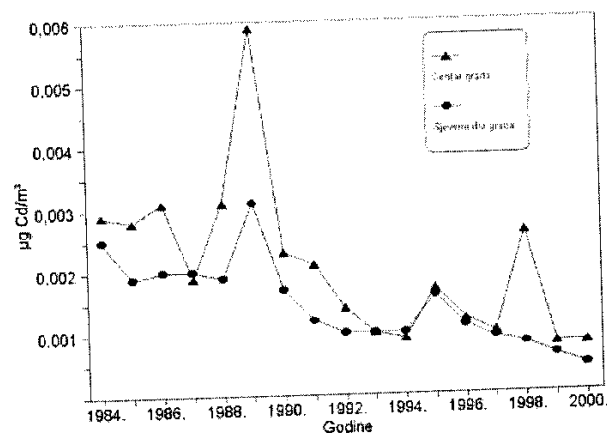
Slika 3. Trend srednjih godišnjih masenih koncentracija mangana u zraku od 1981. do 2000. godine

Masene koncentracije bakra u zraku bile su relativno slične na obje mjerne postaje i pokazuju blago smanjenje posljednjih godina. Prosječna masena koncentracija za cijelo razdoblje praćenja bila je na obje mjerne postaje ista i iznosila je  $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ . Treba napomenuti da za bakar kao i za željezo PV i GV

nisu propisane. Također treba napomenuti da i masene koncentracije bakra u zraku pokazuju trend smanjenja zadnjih desetak godina (slika 4). Masene koncentracije kadmija u zraku (slika 5) na obje mjerne postaje bile su tijekom cijelog razdoblja mjerenja ispod PV ( $0,01 \text{ g m}^{-3}$ ). Vidljivo je da se prisutnost kadmija u zraku posljednjih nekoliko godina smanjuje, što vrijedi i za druge određivane metale.



Slika 3. Trend srednjih godišnjih masenih koncentracija bakra u zraku od 1981. do 2000. godine



Slika 3. Trend srednjih godišnjih masenih koncentracija kadmija u zraku od 1981. do 2000. godine

Tablica 1 - Korelacije između masenih koncentracija metala u centru i sjevernom dijelu Zagreba

|    | N   | r      | P  |
|----|-----|--------|----|
| Pb | 233 | 0,7733 | ++ |
| Fe | 233 | 0,7129 | ++ |
| Mn | 233 | 0,7210 | ++ |
| Cu | 233 | 0,5978 | ++ |
| Cd | 233 | 0,7094 | ++ |

++ -  $P < 0,01$

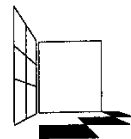
U tablici 1 prikazane su korelacije između masenih koncentracija pojedinih metala na mornoj postaji u centru s koncentracijama istih metala u sjevernom dijelu grada. Uočena je značajna povezanost između koncentracija bakra i vrlo visoka povezanost između olova, željeza, mangana i kadmija na obje mjerne postaje, što upućuje na zaključak da metali dopijevaju u zrak Zagreba pretežno iz istih izvora.

### Zaključci

- Masene koncentracije olova, mangana i kadmija u zraku Zagreba za vrijeme 20-godišnjeg praćenja nisu prelazile preporučene vrijednosti.
- Visoke korelacije masenih koncentracija metala između dvije postaje upućuju na zaključak da metali u zrak Zagreba dopijevaju pretežno iz istih izvora.
- Masene koncentracije metala u zraku Zagreba pokazuju zadnjih desetak godina trend smanjenja.

### Literatura

1. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Nar. novine broj 101 (1996), str. 4198.
2. Robinson, J.W.: Atomic Absorption Spectroscopy, Marcel Dekker, Inc. New York, 1968.



Čuljak, Z.<sup>1</sup>, Palijan, A.<sup>1</sup>, Santo, V.<sup>1</sup>, Bertić, N.<sup>1</sup>, Gorjanski, D.<sup>2</sup>

## **Praćenje koncentracije peludi alergogenih biljaka u zraku**

**Sažetak:** Udruga za borbu protiv alergijskih bolesti, koja je osnovana prošle godine s ciljem poboljšanja zdravlja i kvalitete života osoba oboljelih od alergijskih bolesti, izradila je Plan suzbijanja ambrozije u Osijeku i okolici 2001. godine pod nazivom "Osijek bez ambrozije", te je u suradnji sa Zavodom za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije u kolovozu 2001. započela mjerenje koncentracije peludi u zraku.

Takva se mjerenja provode u gotovo svim europskim zemljama. Broj mjernih postaja u pojedinim europskim zemljama se kreće od jedne mjerne postaje u Jugoslaviji do 81 mjeme postaje u Italiji i sve su one povezane u EAN (European Aeroallergen Network). Grad Osijek se, kao jedini u Hrvatskoj, svrstao među europske gradove u kojima se prati koncentracija peludi alergogenih biljaka.

### **Monitoring in Atmospheric Pollen Counts (Concentrations) of Allergen Plant**

**Summary:** The aim of Osijek anti-allergic diseases association, founded last year, is fighting for better health and the quality of life of allergy persons. Together with the Public Health Institution of Osijek-Baranya County it made the Plan of ragweed reduction in the County, titled "Osijek without ragweed". The aerpollen concentrations measurement started in August 2001. Similar measurements are already established in other European countries. The number of the measurements stations varies from one (Yugoslavia) to 81 (Italy) and all of them are the members of EAN (European Aeroallergen Network).

The city of Osijek is the first and only measurement station in Croatia aiming to become a member of EAN.

### **1. Uvod**

Istočna Slavonija je (uz Zapadnu Vojvodinu i Južnu Mađarsku) kraj s najvećim količinom alergogenog korova u Europi (prvenstveno je riječ o biljci *Ambrosia Artemisiifolia*).

---

1 Zdenka Čuljak, dipl.inž, mr.sci. Ana Palijan, Vera Santo, dipl.inž., Ninoslav Bertić, dipl.inž., Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Osijek

2 Dražen Gorjanski, dr.med., Udruga za borbu protiv alergijskih bolesti, Osijek

Velike ratne i poratne migracije s posljedičnim zapuštanjem obradivog zemljišta kao i još uvijek prisutna brojna minska polja, rezultiraju enormnim bujanjem alergogenog korova na neobrađenim površinama.

Ambulante primarne zdravstvene zaštite na ovom području poslije rata dojavljaju znatno povećanje broja oboljelih od alergijskih bolesti.

Prema podacima alergološke ambulante pri Kliničkoj bolnici Osijek, svake godine ima tri stotine novih, obrađenih i dokazanih slučajeva alergijskih bolesti.

Samo u Osječko-baranjskoj županiji ima između 15 – 17000 osoba alergičnih na peludi trava i korova.

Prema podacima iz literature, možemo očekivati daljnju progresiju problema. Mađarski stručnjaci navode da je u posljednjih deset godina u južnoj Mađarskoj broj oboljelih od alergijske astme povećan 4 puta (392%).

Udruga za borbu protiv alergijskih bolesti, koja je osnovana prošle godine s ciljem poboljšanja zdravlja i kvalitete života osoba oboljelih od alergijskih bolesti, izradila je Plan suzbijanja ambrozije u Osijeku i okolici 2001. godine pod nazivom "Osijek bez ambrozije", te je u suradnji s Zavodom za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije u kolovozu 2001. započela mjerenje koncentracije peludi ambrozije u zraku.

Za napomenuti je da su gotove sve europske zemlje sa svojim mjernim postajama uključene u EAN (European Aeroallergen Network) a broj mjernih postaja u susjednim zemljama je: Mađarska 17, Italija 81, Slovenija 1 i Jugoslavija 1.

Osijek se, kao jedini u Hrvatskoj, svrstao među europske gradove u kojima se prati koncentracija peludi alergogenih biljaka.

## 2. Metode rada

Uzorkovanje se vrši Buhardovim volumetrijskim sakupljačem spora (peludi) za sedmodnevno nadziranje s ugrađenom vakuum pumpom protoka 10 l/min.

Uređaj je prilagođen za prikupljanje čestica iz zraka veličine 1 – 10  $\mu$ m poput gljivičnih spora ili peludnih zrnaca.

Prikupljanje se vrši automatizirano do sedam dana, a poseban nastavak za 24 satno nadziranje, omogućuje utvrđivanje promjene koncentracije u toku dana pomicanjem prihvatne vrpce (predmetnog stakalca) premazane vazelinom 2 mm/h.

Uređaj je postavljen približno 15 m iznad tla, udaljen od visokih zgrada ili drugih prepreka, drveća ili drugih izvora peludnih zrnaca.

Uzorak se priprema nanošenjem obojenog gelvatola i sušenjem 25 minuta.

Očitavanje se vrši brojanjem peludnih zrnaca pod mikroskopom Nikon (0,65 rezolucija) pri povećanju 400 puta, na površini duljine 4 mm, što predstavlja vremensko razdoblje od 2 sata.

Obradom dobivenih podataka utvrđuje se u kojem je razdoblju dana koncentracija peludnih zrnaca bila najveća.

## 3. Rezultati i diskusija

Pelud ambrozije izuzetno je lagana te je sposobna, uz povoljan vjetar, visoku temperaturu te nisku vlagu, prijeći velike udaljenosti (u prosjeku i do 50 km). Samo jedna zrela biljaka otpušta i do 8 000 000 zrnaca peludi, a alergijske se reakcije javljaju već kod koncentracije iznad 30 zrnaca/m<sup>3</sup> zraka.

U Tablici 1. dane su koncentracije peludnih zrnaca alergogene biljke *Ambrosia Artemisiifolia* u mjesecu kolovozu 2001. godine na mjernoj postaji u Osijeku.

Tablica 1.

| Datum       | Broj peludnih zrnaca u m <sup>3</sup> zraka | Datum       | Broj peludnih zrnaca u m <sup>3</sup> zraka | Datum       | Broj peludnih zrnaca u m <sup>3</sup> zraka |
|-------------|---------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------|
| 01.08.2001. | -                                           | 12.08.2001. | 73                                          | 23.08.2001. | 185                                         |
| 02.08.2001. | 10                                          | 13.08.2001. | 57                                          | 24.08.2001. | 208                                         |
| 03.08.2001. | 8                                           | 14.08.2001. | 58                                          | 25.08.2001. | 292                                         |
| 04.08.2001. | 44                                          | 15.08.2001. | 25                                          | 26.08.2001. | 324                                         |
| 05.08.2001. | 19                                          | 16.08.2001. | 102                                         | 27.08.2001. | 363                                         |
| 06.08.2001. | 5                                           | 17.08.2001. | 47                                          | 27.08.2001. | 374                                         |
| 07.08.2001. | 6                                           | 18.08.2001. | 52                                          | 29.08.2001. | 362                                         |
| 08.08.2001. | 36                                          | 19.08.2001. | 103                                         | 30.08.2001. | 185                                         |
| 09.08.2001. | 25                                          | 20.08.2001. | 22                                          | 31.08.2001. | 187                                         |
| 10.08.2001. | 137                                         | 21.08.2001. | 15                                          | 01.09.2001. | 528                                         |
| 11.08.2001. | 44                                          | 22.08.2001. | 184                                         | 02.09.2001. | 155                                         |

Za napomenuti je da je klasifikacija koncentracije ukupnih peludnih zrnaca po m<sup>3</sup> zraka:

|         |   |     |             |
|---------|---|-----|-------------|
| 0       | – | 10  | vrlo niska  |
| 11      | – | 50  | niska       |
| 51      | – | 100 | srednja     |
| 101     | – | 150 | visoka      |
| više od |   | 150 | vrlo visoka |

Pored navedenog, treba se uzeti u obzir i učestalost izazivanja alergijskih reakcija od strane pojedinih vrsta peludi. Pelud ambrozije spada u skupinu vrlo čestih izazivača alergije, te je klasifikacija koncentracije za pelud ambrozije:

|         |      |         |
|---------|------|---------|
| 0       | – 10 | niska   |
| 11      | – 30 | srednja |
| više od | 30   | visoka  |

Dobiveni rezultati mjerenja svakodnevno se objavljuju u sredstvima javnog informiranja.

#### 4. Zaključak

Budući da su mjerenja započeta u kolovozu ove godine, preuranjeno je govoriti o rezultatima i iz njih izvlačiti neke zaključke.

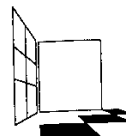
Iz prvih mjesečnih rezultata vidljivo je da je koncentracija peludnih zrnaca ambrozije u zadnjoj dekadi mjeseca kolovoza vrlo visoka.

Naši znanstveno istraživački ciljevi su:

- proširiti mjerenja i na peludi ostalih alergogenih biljaka
- utvrditi na koliko velikom prstenastom području je potrebno suzbiti ambroziju da bi koncentracija peludi u zraku bila ispod razine koja uzrokuje pojavu alergijskih bolesti
- utvrditi odnose meteoroloških uvjeta (smjera vjetrova i vlage zraka) na koncentraciju peludi ambrozije u zraku
- utvrditi odnose izmjerenih vrijednosti koncentracije peludi na standardnom mjernom mjestu (15 m od tla) i u razini na kojoj ljudi udišu (1,75 cm od tla)
- utvrditi odnose izmjerenih vrijednosti koncentracije peludi na standardnom mjernom mjestu (15 m od tla) i u stambenom gradskom prostoru koji se uobičajeno provjetrava
- utvrditi odnos kretanja koncentracije peludi ambrozije u zraku i učestalosti javljanja pacijenata u ordinacijama liječnika primarne zaštite, hitne medicinske pomoći te ambulanti za alergologiju Kliničke bolnice Osijek.

#### 5. Literatura

1. Udruga za borbu protiv alergijskih bolesti, *OSIJEK bez ambrozije*, Plan suzbijanja ambrozije u Osijeku i okolici 2001. godine, izradio dr. Dražen Gorjanski
2. Magda Járαι – Komlódi, dr.sc.: "Ragweed in Hungary – Ten Years Results", 6th International Congress On Aerobiology, Perugia, Italy, 1998.
3. korišteni podaci *EWRS* (European Weed Research Society), *EAN* (European Aeroallergen Network), *EPI* (European Pollen Information).



## TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP ZAŠTITA ZRAKA '01

Šibenik, 26.-29. rujan 2001.

Kalinić, N.<sup>1</sup>, Hršak, J.<sup>1</sup>, Šišović, A.<sup>1</sup>, Šega, K.<sup>1</sup>, Vadić, V.<sup>1</sup>

### Koncentracije ukupnih fenola u zraku izmjerenih u okolini kemijske industrije

**Sažetak.** U ovom radu prikazani su rezultati praćenja koncentracije ukupnih fenola tijekom četiri godišnja doba na tri mjerne postaje, različito udaljene od kemijske industrije. Rezultati pokazuju da su masene koncentracije fenola u zraku na promatranom području relativno visoke. Dobivene vrijednosti su uspoređene s GV vrijednostima kakvoće zraka, a prikazana je i kategorizacija područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnim fenolima. Na osnovu meteoroloških parametara ispitan je utjecaj prevalentnih vjetrova na sadržaj ukupnih fenola u zraku na pojedinoj mjernoj postaji.

### Phenol Concentrations in the Air Measured in the Vicinity of Chemical Industry

**Summary.** This paper presents phenol concentration measurements during four seasons at three measuring sites in the vicinity of chemical industry. Seasonal differences and the influence of meteorological parameters on the air pollution levels were studied. The results show relatively high concentrations of phenols at all measuring sites. The obtained data were compared to the guideline values.

#### Uvod

Fenoli su spojevi koji u svojoj strukturi imaju jednu ili više hidroksilnih skupina vezanih na benzensku jezgru. Monohidroksi benzen,  $C_6H_5OH$ , tj. fenol, glavni je predstavnik ove skupine spojeva.

Fenoli spadaju među tvari koje potječu iz posebnih izvora pa se redovito ne očekuju u vanjskom zraku. U okolini nekih industrija, npr. asfaltnih baza, termičke obrade plastičnih masa, farmaceutske i kemijske industrije, prerade fosilnih goriva i njihovih derivata, proizvodnje fenol-formaldehidnih smola i ljepila itd., prisutnost fenola u vanjskom zraku može biti značajna. Prisutni su i u ispušnim plinovima automobila, a izmjerene koncentracije kreću se od oko 1,2 mg/m<sup>3</sup> do oko 7,7 mg/m<sup>3</sup> zraka (1).

<sup>1</sup> Nataša Kalinić, Janko Hršak, Anica Šišović, Krešimir Šega i Vladimira Vadić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb

U ovom radu prikazane su razine i trendovi ukupnih fenola u okolici kemijske industrije tijekom četiri godišnja doba.

### Uzorak i metode

Ukupni fenoli određivani su na tri mjerne postaje različito udaljene od kemijske industrije (A - oko 50 m od izvora fenola u smjeru NE, B - oko 2000 m od izvora fenola u smjeru NW i C - oko 1000 m od izvora fenola u smjeru NE) tijekom zimskog, proljetnog, ljetnog i jesenskog razdoblja. U svakom mjernom razdoblju uzorkovano je najmanje 30 uzoraka fenola tijekom radnih dana i vikenda, kako bi se utvrdilo da li postoji razlika između koncentracija fenola sakupljenih tijekom radnih dana (kada tvornica radi) i tijekom vikenda (kada nema aktivnosti u tvornici).

Uzorci fenola sakupljani su proisavljanjem približno 2 m<sup>3</sup> zraka kroz plinsku ispiralicu s apsorpcijskom otopinom (0,1 M NaOH) tijekom 24 sata, a analizirani su spektrofotometrijski na spektrofotometru Cecil 9000. Reakcijom fenola s p-nitroanilinom nastaje žuto-crvena azo boja, intenzitet koje je proporcionalan koncentraciji fenola (2,3).

Od meteoroloških parametara određen je prevalentni smjer vjetrova za razdoblje mjerenja.

### Rezultati i diskusija

U tablici 1 dane su srednje masene koncentracije fenola za svako mjesto razdoblje, po godišnjim dobima, a u tablici 2 sumarni podaci koncentracije fenola tijekom cjelokupnog razdoblja mjerenja.

Tablica 1 - Sumarni rezultati koncentracija fenola ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) po godišnjim dobima

| Mjerna postaja | Zima |        | Proljeće |         | Ljeto |        | Jesen |        |
|----------------|------|--------|----------|---------|-------|--------|-------|--------|
|                | X    | Raspon | X        | Raspon  | X     | Raspon | X     | Raspon |
| A              | 207  | 16-466 | 244      | 55-581  | 125   | 9-366  | 32    | 12-88  |
| B              | 217  | 42-528 | 365      | 115-706 | 203   | 23-426 | 41    | 14-97  |
| C              | 251  | 33-489 | 102      | 29-291  | 45    | 2-162  | 7     | 1-19   |

X - srednja vrijednost

Tablica 2 - Sumarni podaci koncentracije fenola ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) tijekom cijelog razdoblja mjerenja

| Mjerna postaja | N   | X   | 50. percentil | X <sub>M</sub> | 95. percentil | 98. percentil |
|----------------|-----|-----|---------------|----------------|---------------|---------------|
| A              | 122 | 152 | 116           | 581            | 423           | 490           |
| B              | 123 | 205 | 173           | 706            | 617           | 701           |
| C              | 124 | 101 | 52            | 489            | 384           | 450           |

N - broj rezultata

X - srednja vrijednost za cijelo razdoblje mjerenja

X<sub>M</sub> - najviša izmjerena 24-satna koncentracija

50. percentil - medijan ili centralna vrijednost tj. vrijednost od koje je 50% izmjerenih rezultata bilo manje ili veće

95. percentil - vrijednost od koje je 95% izmjerenih rezultata niže

98. percentil - vrijednost od koje je 98% izmjerenih rezultata niže

Rezultati pokazuju da su masene koncentracije fenola u zraku na promatranom području relativno visoke, a najviše izmjerene srednje vrijednosti od 365  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  u proljetnom, 203  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  u ljetnom i 41  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  u jesenskom razdoblju zabilježene su na mjestnoj postaji B, a u zimskom razdoblju srednja vrijednost masene koncentracije fenola bila je najviša na postaji C i iznosila je 251  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

U jesenskom razdoblju na sve tri mjerne postaje izmjerene su relativno niske koncentracije fenola.

Najviša srednja dnevna vrijednost izmjerena tijekom cjelokupnog intervala praćenja izmjerena je u proljeće na mjestnoj postaji B i iznosila je 706  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

U tablici 3 prikazana je učestalost pojavljivanja visokih koncentracija fenola na sve tri mjerne postaje.

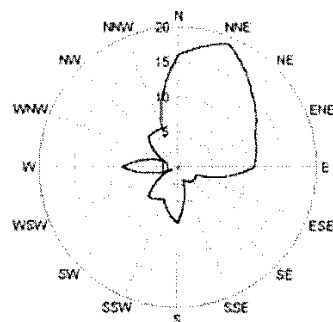
Tablica 3 - Učestalost pojavljivanja visokih koncentracija fenola

| Mjerna postaja | Učestalost pojavljivanja koncentracija fenola većih od 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |    |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
|                | Broj dana                                                                           | %  |
| A              | 70                                                                                  | 57 |
| B              | 84                                                                                  | 68 |
| C              | 38                                                                                  | 31 |

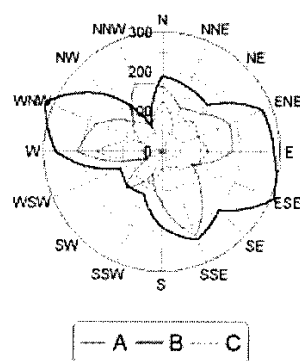
Prema Zakonu o zaštiti zraka (4) i Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (5) GV<sub>98</sub> za 24-satni uzorak fenola iznosi 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , a to znači da 2% izmjerenih rezultata ne bi smjelo prelaziti tu vrijednost. Na mjestnoj postaji A 57% izmjerenih rezultata viši su od 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , na mjestnoj postaji B 68% i na mjestnoj postaji C 31%. Dobiveni rezultati pokazuju da su na sve tri mjerne postaje izmjerene i izračunate srednje godišnje vrijednosti i 98. percentil vrijednosti bile više od GV i GV<sub>98</sub>, te je s obzirom na ukupne fenole okolni zrak na sve 3 mjerne postaje bio III. kategorije u promatranom mjernom razdoblju.

Slika 1 prikazuje broj dana iz određenog smjera vjetrova na pojedinim mjernim postajama za cijelo razdoblje uzorkovanja. Prosječne vrijednosti koncentracije ukupnih fenola u ovisnosti o smjeru vjetrova prikazane su na slici 2. Najveći doprinos je iz kvadranta NE, ali ne može se zanemariti niti doprinos iz smjera WNW, što se posebno odnosi na mjestnu postaju B. Slika 3 pokazuje opterećenost zraka fenolima u ovisnosti o smjeru vjetrova.

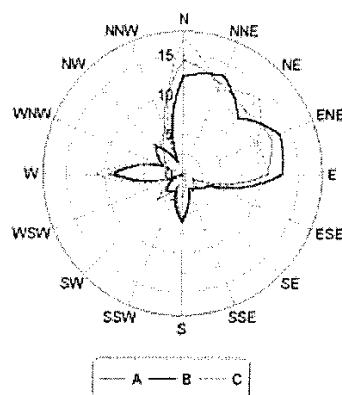
U cijelom razdoblju mjerenja zabilježene su i 2 dana tišine, a tada su izmjerene i visoke koncentracije ukupnih fenola, i to 337  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  na postaji A, 317  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  na postaji B i 264  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  na postaji C.



Slika 1. Ruža vjetrova za razdoblje mjerenja



Slika 2. Prosječna koncentracija fenola ovisna o smjeru vjetra



Slika 3. Opterećenost zraka fenolima ovisno o smjeru vjetra

## Zaključak

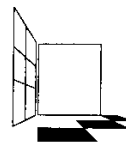
Gledajući trend kretanja koncentracija ukupnih fenola od zimskog prema jesenskom razdoblju, uočljive su sezonske varijacije kod izmjerenih koncentracija. Također je zabilježen značajan pad razina koncentracija tijekom jesenskog razdoblja praćenja. Da bi se moglo reći da li je koncentracija fenola u opadanju, ili su to samo sezonske varijacije, trebalo bi nastaviti s mjerenjem na svim postajama, i to po mogućnosti opet kroz 4 godišnja doba uz praćenje svih meteoroloških parametara.

Može se zaključiti da strujanje zraka ublažuje opterećenost fenolima, premda je premalo podataka za takav zaključak (dani s tišinom su svega oko 1,7% rezultata).

## Literatura

1. WHO (1994) Phenol, Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 161).
2. Lahmann, E. Die Bestimmung von Phenol in Luft. Staub-Reinhalt Luft, 26 (1966) 530-534.
3. Hršak, J. i Kalinić, N.: Testiranje metode za određivanje fenola u zraku, Zašt. atm. 1-2 (1990) 21-22.
4. Zakon o zaštiti zraka, Nar. novine br. 48/1995, str. 1452.
5. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Narodne novine br. 101/1996., str. 4198.

*Razvoj i provjera metoda*



Pehnec, G.<sup>1</sup>, Vadić, V.<sup>1</sup>, Hršak, J.<sup>1</sup>

## Usporedba metoda mjerenja ozona u zraku

**Sažetak.** Kontinuirana mjerenja ozona provode se automatskim uređajima koji rade uglavnom na temelju UV apsorpcije. Takvi su automatski uređaji neophodni za praćenje dnevnog hoda koncentracija ozona ali nisu nužni za rutinska terenska ispitivanja, kada se mjerenjima želi obuhvatiti veći broj mjernih mjesta te procijeniti izloženost stanovništva i prostorna raspodjela koncentracija. Zbog toga se u svijetu često primjenjuju klasične metode aktivnog i pasivnog uzorkovanja i analize ozona, koje su pristupačnije, jeftinije i prikladnije te ne zahtijevaju složenu opremu. U ovom radu prikazani su rezultati dobiveni pasivnim i aktivnim uzorkovanjem ozona pomoću nitritnog iona kao reagensa. Nastali nitrat određen je ionskom kromatografijom. Paralelno su provedena mjerenja pomoću automatskog uređaja na temelju UV apsorpcije te su dobiveni rezultati statistički uspoređeni. Između rezultata dobivenih analizom uzoraka sakupljenih aktivnom metodom uzorkovanja i automatskim uređajem izraženim kao 24-satni prosjek pronađena je značajna korelacija ( $r = 0,944$ ) te se rezultati statistički značajno ne razlikuju ( $P > 0,05$ ). Pasivni sakupljači ne pokazuju zadovoljavajuću točnost i preciznost prilikom uzimanja 24-satnih uzoraka, ali pokazuju dobro slaganje u prosjecima za dulje razdoblje između rezultata mjerenja pomoću automatskog uređaja i pasivnih sakupljača. Tako je za razdoblje od 7 i 28 dana pronađena značajna korelacija ( $r = 0,800$  za vrijeme uzorkovanja 7 dana,  $r = 0,974$  za vrijeme uzorkovanja 28 dana).

## Comparison of Ozone Measuring Methods in the Air

**Summary.** Continuous measurements of ozone are usually carried out by automatic devices based on UV absorption. Such devices are indispensable for recording daily pattern of ozone concentration but unnecessary for routine measurements on many sites in order to assess space distribution and human exposure. Classical passive and active methods of sampling and analysis are often used instead. Those methods are less expensive and do not demand sophisticated equipment. This paper describes passive and active method for ozone determination. The methods are based on ozone sampling using nitrite ion as the reagent. Nitrite reacts with ozone forming nitrate. The nitrate ion is analysed by ion chromatography. The results are then compared with those obtained parallel measurements carried out by the automatic device. Between the results obtained by the method of active sampling and by the

<sup>1</sup> Gordana Pehnec, Vladimira Vadić i Janko Hršak, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, Zagreb

*automatic device a significant correlation is found ( $r=0,944$ ), and the results do not differ statistically ( $P>0,05$ ) for 24-hours samples. Passive samplers do not satisfy with accuracy and precision for 24-hours sampling period. However between the results obtained by automatic device and passive samplers exposed for 7 and 28 days statistically significant correlation is found (0,800, resp. 0,974).*

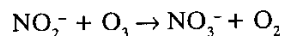
## Uvod

Ozon je plin koji je prirodno zastupljen u atmosferi, te u stratosferi ima značajnu ulogu apsorpiranja štetnog UV zračenja. Međutim, ako je prisutan u nižim slojevima atmosfere, smatra se onečišćenjem te može prouzročiti razne štetne zdravstvene učinke i izazvati oštećenja na biljkama i materijalima. Metode mjerenja ozona mogu se podijeliti u nekoliko skupina s obzirom na način uzorkovanja, analize i vrstu potrebne opreme. Ozon u zraku može se mjeriti automatskim uređajima, udaljenim senzorima, metodama koje uključuju aktivno uzorkovanje, metodama koje uključuju pasivno uzorkovanje, te pomoću bioindikatora.

Automatski uređaji za mjerenje ozona su uređaji koji koriste metode UV apsorpcije ili, rjeđe, kemiluminiscencije. Njihove prednosti su visoka točnost i preciznost. Omogućavaju dobivanje minutnih vrijednosti i satnih prosjeka te trenutno praćenje informacija. Međutim, zbog složene i skupe opreme nisu pogodni za ispitivanja osobne izloženosti ljudi niti za rutinska istraživanja koja uključuju veći broj mjernih mjesta (1).

Prilikom aktivnog sakupljanja uzorka poznati volumen zraka proisiva se određeno vrijeme kroz sakupljač u obliku apsorpcijske otopine ili impregniranih filtera papira, a zatim se sakupljeni uzorak analizira. Cijena takvih sakupljača je relativno niska, laki su za rukovanje, omogućavaju dobivanje dnevnih prosjeka, ali zahtijevaju izvor električne energije i naknadnu analizu u laboratoriju (2). Pasivni sakupljači uglavnom su dizajnirani kao cijevi s jednim otvorenim krajem ili su u obliku značke. Temeljni princip po kojem sakupljači djeluju je molekulska difuzija: molekule plina difundiraju iz područja visoke koncentracije (otvoreni kraj sakupljača) prema području niske koncentracije (apsorpcijski kraj sakupljača). Kretanje plina opisuje Fickov zakon. Prednosti pasivnih sakupljača su jednostavna izvedba i niska cijena, a također ne zahtijevaju ni izvor električne energije, pa se mogu postaviti na velik broj mjesta. Naročito su pogodni za praćenje osobne i profesionalne izloženosti. Kao i aktivne metode, zahtijevaju kasniju analizu u laboratoriju. Za pasivno sakupljanje ozona dostupne su brojne tehnike (3-6), ali za sada nije još postignut sporazum o izboru standardne tehnike.

U ovom radu uspoređene su pasivna i aktivna metoda za određivanje ozona u zraku, koje se temelje na uzorkovanju ozona pomoću nitritnog iona kao reagensa (7). Nitritni ion reagira s ozonom prelazeći u nitrat:



## Materijal i metode

### Metoda pasivnog sakupljanja ozona

Filteri papiri od staklenih vlakana impregnirani su vodenom otopinom natrijeva nitrita (0,5%), kalijeve karbonate (0,5%) i glicerola (2%). Tako impregnirani filteri papiri stavljaju se u sakupljače razvijene u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, izrađene od tvrde plastike, duljine 4,7 cm i površine 7,07 cm<sup>2</sup>. Filteri papiri izlagani su 7 i 28 dana. Nakon uzorkovanja filteri su ekstrahirani u deioniziranoj vodi na ultrazvučnoj kupelji i centrifugirani. Analiza nastalog nitrata provedena je ionskom kromatografijom.

### Metoda aktivnog sakupljanja ozona

Uzorci su sakupljeni kontinuiranim proisavanjem zraka tijekom 24 sata u karbonatnu apsorpcijsku otopinu natrijeva nitrita, pH 11. Protok kroz otopinu održavan je između 0,2 i 0,5 L min<sup>-1</sup>. Koncentracija nitrata nastalog u reakciji s ozonom izmjerena je ionskom kromatografijom.

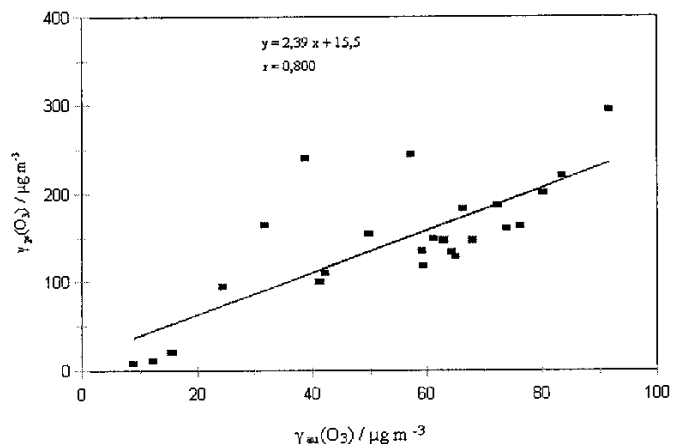
Rezultati dobiveni pasivnim i aktivnim sakupljanjem uspoređeni su s rezultatima automatskog uređaja Ansco Environnement s.a. O3 41 M koji mjeri koncentracije ozona u zraku na temelju UV apsorpcije pri 254 nm. Između dobivenih podataka primijenjen je *t*-test zavisnih uzoraka, a korelacija između uzoraka izračunata je metodom linearne regresije.

## Rezultati i rasprava

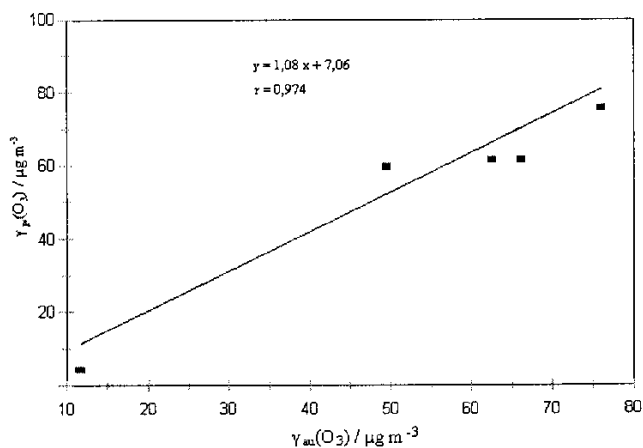
Početna mjerenja pasivnim sakupljačima pokazala su da je za određivanje ozona u vanjskoj atmosferi vrijeme uzorkovanja potrebno produljiti s 24 sata na tjedan dana kako bi se sakupio dovoljno velik uzorak za preciznu analizu. Između koncentracija O<sub>3</sub> dobivenih pasivnim sakupljanjem u trajanju od 7 dana te koncentracija O<sub>3</sub> dobivenih pomoću automatskog uređaja, pronađena je značajna linearna korelacija  $r = 0,80$ ;  $P < 0,01$  (slika 1). Međutim, koncentracije dobivene pasivnim sakupljanjem bile su znatno više od koncentracija dobivenih automatskim uređajem. Razlika u rezultatima vjerojatno je posljedica razlike između teoretske i eksperimentalne vrijednosti difuzijskog koeficijenta ozona u zraku, kao i utjecaja zaštitne mrežice pasivnog sakupljača. Zbog toga je, kao i za većinu pasivnih sakupljača opisanih u literaturi, provedeno baždarenje pasivnih sakupljača prema korelacijskom pravcu na slici 1.

Pasivni sakupljači izlagani mjesec dana također su uspoređeni s automatskim uređajem, te je ustanovljeno da među njihovim rezultatima postoji značajna korelacija,  $r = 0,947$ ;  $P < 0,01$  (slika 2).

Preciznost pripreve slijepe probe iskazana je kao relativno standardno odstupanje koncentracija nitrata u 10 paralelno pripremljenih slijepih proba, te iznosi 27%. Preciznost uzorkovanja (za vrijeme uzorkovanja od 7 dana) izražena je kao relativno standardno odstupanje koncentracija nitrata u 6 paralelno postavljenih sakupljača, te iznosi 9,7% (tablica 1).



Slika 1. Korelacija između koncentracija ozona ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dobivenih automatskim uređajem (au) i pasivnim sakupljačima (ps) izloženim 7 dana



Slika 2. Korelacija između koncentracija ozona ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dobivenih automatskim uređajem (au) i pasivnim sakupljačima (ps) izloženim 28 dana

Granica detekcije ( $\gamma_{LD}$ ) metode određena je uzastopnim mjerenjem 10 slijepih proba te izračunata prema izrazu:

$$\gamma_{LD} = \bar{\gamma} + 3 \sigma_{\gamma} = 0,021 + 3 \times 0,00567 = 0,038 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$$

Za vrijeme izlaganja od 7 dana ovoj koncentraciji nitrata odgovara  $1,3 \mu\text{g m}^{-3}$  ozona u zraku.

Tablica 1 - Preciznost metode pasivnog sakupljanja

|                                       | Preciznost pripreme slijepa probe<br>$\gamma(\text{NO}_3^-)/\text{mg L}^{-1}$ | Preciznost uzorkovanja                   |                                         |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                       |                                                                               | $\gamma(\text{NO}_3^-)/\text{mg L}^{-1}$ | $\gamma(\text{O}_3)/\mu\text{g m}^{-3}$ |
| N                                     | 10                                                                            | 6                                        | 6                                       |
| $\bar{\gamma}$                        | 0,021                                                                         | 0,333                                    | 51                                      |
| $\sigma_{\gamma}$                     | 0,00567                                                                       | 0,0286                                   | 4,956                                   |
| $\sigma_{\gamma}/\bar{\gamma}$<br>(%) | 27,03                                                                         | 8,62                                     | 9,71                                    |

$\gamma(\text{NO}_3^-)$  - masena koncentracija nitrata

$\gamma(\text{O}_3)$  - masena koncentracija ozona u zraku

N - broj uzoraka

$\bar{\gamma}$  - srednja vrijednost

$\sigma_{\gamma}$  - standardno odstupanje

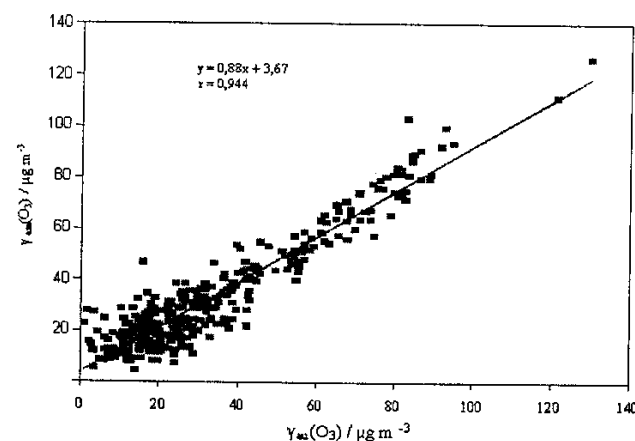
$\sigma_{\gamma}/\bar{\gamma}$  - relativno standardno odstupanje

Granica kvantitativnog određivanja ( $\gamma_{LO}$ ) izračunata je iz istih podataka:

$$\gamma_{LO} = \bar{\gamma} + 10 \sigma_{\gamma} = 0,021 + 10 \times 0,00567 = 0,078 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$$

Za vrijeme uzorkovanja od 7 dana ovoj koncentraciji nitrata odgovara masena koncentracija ozona u zraku od  $9,5 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Rezultati dobiveni 24-satnim aktivnim sakupljanjem zraka uspoređeni su s paralelno provedenim mjerenjima automatskim uređajem u razdoblju dužem od 18 mjeseci, pri čemu je sakupljeno 374 uzorka. Korelacija između koncentracija ozona određenih ovim metodama prikazana je na slici 3.



Slika 3. Korelacija između koncentracija ozona ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dobivenih automatskim uređajem (au) i metodom aktivnog sakupljanja (am)

Između dobivenih podataka primijenjen je  $t$ -test zavisnih uzoraka te se pokazalo da između metoda ne postoji statistički značajna razlika (tablica 2). Preciznost uzorkovanja ispitana je paralelnim uzorkovanjem u 2 odvojena uređaja za aktivno sakupljanje, pri relativno niskim koncentracijama  $O_3$  (do  $35 \mu g m^{-3}$ ) u zraku. Primjenom  $t$ -testa zavisnih uzoraka ustanovljeno je da između 40 parova sakupljenih uzoraka ne postoji statistički značajna razlika na razini značajnosti 5% (tablica 3).

Tablica 2 - Usporedba 24-satnih prosjeka masenih koncentracija ozona ( $\mu g m^{-3}$ ) dobivenih automatskim uređajem i metodom aktivnog sakupljanja

| Statistički parametar | Automatski uređaj | Aktivna metoda |
|-----------------------|-------------------|----------------|
| N                     | 374               | 374            |
| $\gamma_{min}$        | 1,0               | 4,3            |
| $\gamma_{max}$        | 130,0             | 126,3          |
| $\bar{\gamma}$        | 32,5              | 32,4           |
| $\Delta_{\gamma}$     | 0,1               |                |
| $\sigma_{\gamma s}$   | 0,39              |                |
| $t$                   | 0,2937            |                |
| P                     | 0,7692            |                |

N - broj uzoraka

$\gamma_{min}$  - najniža izmjerena vrijednost

$\gamma_{max}$  - najviša izmjerena vrijednost

$\bar{\gamma}$  - srednja vrijednost za promatrano razdoblje

$\Delta_{\gamma}$  - srednja vrijednost razlike

$\sigma_{\gamma s}$  - standardno odstupanje srednjih vrijednosti

$t$  - koeficijent Studentove raspodjele

P - vjerojatnost

Tablica 3 - Preciznost uzorkovanja metode aktivnog sakupljanja ozona ( $\mu g m^{-3}$ ) određena pomoću dva paralelno postavljena uređaja (P1 i P2) za aktivno uzorkovanje

|    | N  | $\gamma_{min}$ | $\gamma_{max}$ | $\bar{\gamma}$ | $\Delta_{\gamma}$ | $\sigma_{\gamma s}$ | $t$   | P     |
|----|----|----------------|----------------|----------------|-------------------|---------------------|-------|-------|
| P1 | 40 | 1,8            | 32,4           | 9,7            | 0,352             | 0,470               | 0,748 | 0,438 |
| P2 | 40 | 2,2            | 31,6           | 10,0           |                   |                     |       |       |

N - broj uzoraka

$\gamma_{min}$  - najniža izmjerena vrijednost 24-satnih prosjeka masenih koncentracija ozona

$\gamma_{max}$  - najviša izmjerena vrijednost 24-satnih prosjeka masenih koncentracija ozona

$\bar{\gamma}$  - srednja vrijednost 24-satnih prosjeka masenih koncentracija ozona

$\Delta_{\gamma}$  - srednja vrijednost razlike

$\sigma_{\gamma s}$  - standardno odstupanje srednjih vrijednosti

$t$  - koeficijent Studentove raspodjele

P - vjerojatnost

Iz 10 uzastopnih mjerenja nitratnog iona u slijepoj probi (apsorpcijskoj otopini) ionskom kromatografijom određena je granica detekcije ( $\gamma_{LD}$ ) metode, te granica kvantitativnog određivanja ( $\gamma_{LO}$ ) prema formuli kao kod pasivnih sakupljača. Za vrijeme uzorkovanja od 24 sata, volumen apsorpcijske otopine od 15 mL i protok od  $0,2 L min^{-1}$  granica detekcije iznosi  $0,5 \mu g m^{-3}$  ozona u zraku, a granica kvantitativnog određivanja  $1,6 \mu g m^{-3}$  ozona u zraku.

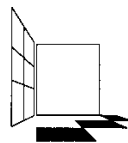
## Zaključak

Zbog visoke granice detekcije, varijabilnosti slijepe probe i slabe preciznosti ispitivana pasivna metoda ne može poslužiti za dobivanje 24-satnih prosjeka. Međutim, budući da su pasivni sakupljači jednostavni za korištenje, jeftini i ne zahtijevaju izvor električne energije, mogu se primijeniti kod preliminarne mjerenja kao orijentacijske metode i za mjerenja na udaljenim i slabo pristupačnim lokacijama, gdje su tjedni i mjesečni prosjeci zadovoljavajuća informacija.

Metoda aktivnog sakupljanja ozona ispunjava potrebne uvjete točnosti, preciznosti i granica detekcije, te se može primijeniti za rutinska 24-satna uzorkovanja i terenska ispitivanja. Zbog toga je prikladna metoda za kategorizaciju područja s obzirom na razinu onečišćenja zraka ozonom.

## Literatura

1. WHO, Guidelines for Air Quality, WHO, Geneva, 2000.
2. UNEP/WHO, GEMS/AIR Methodology Reviews, Vol. 4: Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality, UNEP/WHO, Geneva, 1994.
3. Kanno, S., Yanagisawa, Y., Passive Ozone/Oxidant Sampler with Coulometric Determination Using  $I_2$ /Nylon-6 Charge-Transfer Complex, *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 744-749.
4. Zhou, J., Smith, S., Measurement of Ozone Concentrations in Ambient Air Using a Badge-Type Passive Monitor, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **47** (1997) 697-703.
5. Monn, Ch., Hangartner, M., Passive Sampling for Ozone, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **40** (1990) 357-358.
6. Scheeren, B.A., Adema, E.H., Monitoring Ambient Ozone with a Passive Measurement Technique- Method, Field Results and Strategy, *Water, Air and Soil Pollution*, **91** (1996) 335-350.
7. Koutrakis, P., Wolfson, J.M., Bunyaviroch, A., Froehlich, S.E., Hirano, K., Mulik, J.D., Measurement of Ambient Ozone Using a Nitrite-Coated Filter, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 209-214.



Bešlić, I.<sup>1</sup>, Šega, K.<sup>1</sup>

## **Gravimetrijsko određivanje koncentracija lebdećih čestica - zahtjevi točnosti mjerenih parametara**

**Sažetak.** *Provedeno je ispitivanje utjecaja smanjenja broja uzoraka i preciznosti odvaga uzoraka lebdećih čestica na procjenu kakvoće zraka prema važećim propisima. Pri proračunu je korišteno pet godišnjih skupova dnevnih podataka koncentracija lebdećih čestica i njihovih frakcija po veličini, izmjerenih u Zagrebu tijekom 2000. godine. Rezultati pokazuju da smanjenje broja uzoraka na polovinu, pa čak i trećinu, kao i smanjenje preciznosti odvaga za cijeli red veličine, ne utječe bitno na ocjenu kakvoće.*

## **Gravimetric determination of aerosol concentration - precision demands on measuring parameters**

**Summary.** *The influence of capture rate reduction, as well as the reduction of weighing precision on air quality assessment was evaluated. Five yearly sets of particle daily concentrations, measured in Zagreb during year 2000. were used in the calculation. Results show that the capture rate reductions to one half, even to one third of the initial number of samples, as well as the reduction in weighing precision by one level of magnitude do not influence air quality assessment significantly.*

## **Uvod**

Kategorizacija kakvoće zraka određuje se usporedbom statističkih parametara skupa izmjerenih vrijednosti masenih koncentracija onečišćenja s dopuštenim i graničnim vrijednostima propisanih Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, NN 101/1996 (1). U pravilu se koriste sljedeći parametri određeni za mjerni period od godine dana: srednja vrijednost koncentracija, medijan, 95. i 98. percentil i maksimalna izmjerena vrijednost srednjih dnevnih i/ili srednjih satnih koncentracija. Pri određivanju vrijednosti koncentracija, krajnji rezultat ovisi o nizu postupaka i/ili mjerenja, od kojih svaki unosi određenu pogrešku, a samim time i raspršenje rezultata, te utječe na iznos traženih statističkih parametara. Neki od postupaka, poput određivanja

---

<sup>1</sup> Ivan Bešlić i Krešimir Šega, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb

točnosti mjerenja trajanja sakupljanja pojedinog uzorka, su u praksi zanemarivi. Mjerenja vrijednosti temperature zraka i atmosferskog tlaka potrebnih za korekciju rezultata na standardne uvjete, najčešće se preuzimaju kao službeni podaci i dovoljne su točnosti. Protok zraka kroz mjerni uređaj također se određuje s dovoljnom točnošću, no pri tom je potrebno pripaziti na pojave sistematskih pogrešaka. Poseban problem predstavlja sakupljanje dovoljnog broja uzoraka ("capture rate") tijekom mjernog razdoblja, te njihova jednolika raspodijeljenost u tom razdoblju, kako bi se sezonski utjecaj sveo na minimum. Ujedno je potrebno pripaziti na jednoliku zastupljenost dana u tjednu ukoliko postoji izraziti tjedni ritam razina koncentracija mjerenih onečišćenja. U ovom radu je prikazano ispitivanje utjecaja pojedinih postupaka pri određivanju kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje lebdećim česticama na primjeru postojećih uvjeta monitoringa u gradu Zagrebu..

## Materijal i metode

Pri određivanju masenih koncentracija ukupnih lebdećih čestica ili njihovih frakcija posebno je potrebno paziti na postupak vaganja. Taj postupak uključuje i pripremu filtra, njegovo sušenje, tariranje itd. U svrhu procjene utjecaja odvaga na ocjenu kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje lebdećim česticama određene su preciznosti dvaju vaga, semimikro vage Sartorius'2474 i mikrovage Cahn G2. Točnost odvaga nije posebno kontrolirana (osim redovitim umjeravanjem), s obzirom na to da se kao bitan rezultat uzima razlika odvaga prije i nakon sakupljanja uzorka. Kao etalon za vaganje odabran je filter od staklenih vlakana, kondicioniran na nisku, konstantnu vlažnost zraka ( $1,25 \text{ g m}^{-3}$ ;  $30,5^\circ \text{C}$ ) i omotan u košuljicu od aluminijske folije. Etalon je držan na sobnim uvjetima temperature i vlažnosti zraka i uzastopno vagan tijekom 12 dana. Svaki dan je u tri navrata tijekom radnog vremena izmjereno ukupno 10 odvaga na svakoj vagi, sveukupno 120 tijekom cijelog mjernog razdoblja.

U svrhu procjene utjecaja broja sakupljenih uzoraka lebdećih čestica tijekom jednogodišnjeg mjernog razdoblja na relevantne statističke parametre, promatrani su skupovi podataka u omjeru 1:2 i 1:3 u odnosu na maksimalni mogući broj mjerenja. S obzirom na izraziti sezonski utjecaj, te visoku autokorelaciju koncentracija, navedeni su skupovi formirani od podataka sakupljenih periodički, svaki drugi, odnosno svaki treći dan. Proračun je proveden na pet godišnjih skupova koncentracija ukupnih i frakcija po veličini lebdećih čestica izmjerenih tijekom 2000. godine u Zagrebu.

## Rezultati i diskusija

### Određivanje preciznosti odvaga

Rezultati mjerenja su prikazani u Tablici 1. Raspršenje rezultata odvaga mjerenih isti dan, značajno je niže od raspršenja za čitavo razdoblje mjerenja, što ukazuje na utjecaj okoline (temperatura, vlažnost zraka). Analiza varijance pokazala je

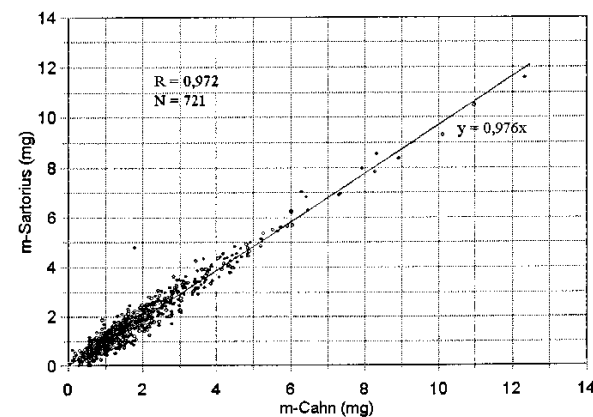
značajne razlike po danima mjerenja za obje vage, te su stoga kao pokazatelj preciznosti vaga uzete dvostruke vrijednosti stadarnih devijacija za ukupno razdoblje mjerenja, što iznosi  $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ g}$  za semimikro vagu Sartorius, odnosno  $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ g}$  za mikrovagu Cahn G2. Na taj su način simulirani uobičajeni uvjeti mjerenja.

Tablica 1. Srednje vrijednosti i standardne devijacije odvaga etalona (g)

| Dan    | N   | Sartorius               |          |          | Cahn G2                 |          |          |
|--------|-----|-------------------------|----------|----------|-------------------------|----------|----------|
|        |     | $\Delta m_{\text{red}}$ | STD      | 2*STD    | $\Delta m_{\text{red}}$ | STD      | 2*STD    |
| 1      | 10  | 0.367335                | 0.000109 | 0.000219 | 0.366795                | 0.000006 | 0.000011 |
| 2      | 10  | 0.367310                | 0.000137 | 0.000274 | 0.366826                | 0.000006 | 0.000012 |
| 3      | 10  | 0.367191                | 0.000049 | 0.000098 | 0.366824                | 0.000012 | 0.000024 |
| 4      | 10  | 0.367155                | 0.000114 | 0.000228 | 0.366812                | 0.000018 | 0.000036 |
| 5      | 10  | 0.367110                | 0.000101 | 0.000201 | 0.366814                | 0.000004 | 0.000009 |
| 6      | 10  | 0.367237                | 0.000210 | 0.000420 | 0.366841                | 0.000006 | 0.000011 |
| 7      | 10  | 0.367319                | 0.000125 | 0.000251 | 0.366852                | 0.000010 | 0.000020 |
| 8      | 10  | 0.367404                | 0.000237 | 0.000475 | 0.366904                | 0.000013 | 0.000027 |
| 9      | 10  | 0.367548                | 0.000058 | 0.000116 | 0.366841                | 0.000006 | 0.000013 |
| 10     | 10  | 0.367594                | 0.000108 | 0.000215 | 0.366852                | 0.000009 | 0.000018 |
| 11     | 10  | 0.367467                | 0.000045 | 0.000091 | 0.366858                | 0.000004 | 0.000008 |
| 12     | 10  | 0.367427                | 0.000047 | 0.000095 | 0.366880                | 0.000004 | 0.000008 |
| Ukupno | 120 | 0.367341                | 0.000190 | 0.000380 | 0.366842                | 0.000031 | 0.000061 |

### Usporedba pojedinačnih razlika odvaga mjerenih na obje vage

Ukupno je određen 721 par odvaga uzoraka lebdećih čestica na obje vage. Rezultati usporedbe prikazani su na Slici 1. Mali iznosi razlika odvaga rezultirali su većim raspršenjem rezultata oko regresijskog pravca pri nižim vrijednostima. S obzirom na to da su pri određivanju kakvoće zraka bitni parametri srednja vrijednost, medijan, te 95. i 98. percentil, određene su njihove vrijednosti za obje grupe odvaga i prikazane u Tablici 2.



Slika1. Usporedba odvaga

Tablica 2. Statistički parametri nizova odvaga N=717 (mg)

|                | Sartorius | Cahn G2 |
|----------------|-----------|---------|
| <b>Csred</b>   | 1,812     | 1,850   |
| <b>Medijan</b> | 1,475     | 1,491   |
| <b>C95</b>     | 4,383     | 4,442   |
| <b>C98</b>     | 5,666     | 5,990   |

Rezultati pokazuju da u svrhu procjene kakvoće zraka usporedbom s propisanim graničnim vrijednostima koncentracija, nije nužno potrebno sakupljati veće uzorke i/ili koristiti mikrovagu pri procjeni kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje lebdećim česticama.

#### Utjecaj broja sakupljenih uzoraka na procjenu kakvoće zraka

Rezultati pokazuju da se iznosi srednje vrijednosti i medijana mijenjaju u zadovoljavajuće uskim granicama, dok su promjene 95. i 98. percentila, kao što

Tablica 3. Odstupanja vrijednosti statističkih parametara u odnosu na početnu skupinu (%)

| Skupina            | Podskupina |       |       |        |         |
|--------------------|------------|-------|-------|--------|---------|
|                    | I/II       | II/II | I/III | II/III | III/III |
| Srednja vrijednost |            |       |       |        |         |
| 1                  | 0.6        | -0.6  | 4.8   | 1.1    | -5.9    |
| 2                  | -0.3       | 0.3   | 4.2   | 2.7    | -6.9    |
| 3                  | 0.3        | -0.3  | 3.9   | 1.1    | -5.0    |
| 4                  | -1.1       | 1.1   | 3.6   | 2.1    | -5.8    |
| 5                  | -0.3       | 0.3   | -1.4  | 2.9    | -1.5    |
| Medijan            |            |       |       |        |         |
| 1                  | 3.2        | -1.3  | 8.8   | -4.4   | -4.2    |
| 2                  | -3.8       | 4.6   | 11.0  | -4.2   | -4.0    |
| 3                  | -3.7       | 1.9   | 2.7   | 1.1    | -7.9    |
| 4                  | -1.5       | 3.5   | 3.8   | 0.4    | -7.8    |
| 5                  | -0.1       | 2.1   | -0.1  | 2.3    | 2.0     |
| 95. percentil      |            |       |       |        |         |
| 1                  | 2.5        | -0.9  | -0.7  | 1.5    | -1.1    |
| 2                  | 2.4        | -9.9  | 1.5   | -6.5   | -16.0   |
| 3                  | 1.5        | -1.4  | 1.7   | 0.8    | -11.1   |
| 4                  | 6.9        | -2.4  | 8.4   | -4.2   | -16.5   |
| 5                  | 0.0        | 0.6   | -3.4  | -0.1   | -11.7   |
| 98. percentil      |            |       |       |        |         |
| 1                  | 7.6        | -3.7  | -3.6  | -0.5   | 4.6     |
| 2                  | 16.3       | -6.6  | -0.5  | 8.5    | -4.5    |
| 3                  | -4.4       | -0.5  | -0.6  | -0.5   | -15.8   |
| 4                  | 4.3        | -4.1  | -3.0  | 12.4   | -5.7    |
| 5                  | 3.9        | -0.9  | -10.6 | 2.0    | -0.7    |

je i za očekivati nešto veće, što je posljedica asimetrične razdiobe koncentracija s malim iznosom frekvencija pri višim vrijednostima. Pri smanjenju broja dana uzorkovanja, potrebno je procijeniti unošenje dodatne netočnosti u odnosu na dobivene uštede u vremenu i novcu, no rezultati pokazuju da smanjenje učestalosti mjerenja na polovicu, pa čak i trećinu, još uvijek daje zadovoljavajuće rezultate. To se naročito odnosi na srednju vrijednost koncentracija, koja je bitan pokazatelj pri proračunu utjecaja na zdravlje uzrokovanih onečišćenjem zraka, ukoliko su zadovoljeni sljedeći uvjeti: linearni odnos koncentracije onečišćenja i razine zdravstvenog učinka, ne postoji prag djelovanja.

Ukoliko se pri procjeni kakvoće zraka koristi maksimalna vrijednost koncentracije, smanjenje broja uzoraka nije dozvoljena.

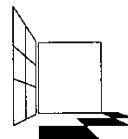
#### Zaključci

Budući da se pri procjeni kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje lebdećim česticama koriste srednja vrijednost koncentracija, medijan, te 95. i 98. percentil, pomicanje preciznosti odvaga za red veličine ne utječe značajno na rezultat procjene.

Smanjenje godišnjeg broja uzoraka na polovinu, odnosno na trećinu, ne utječe značajno na procjenu kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje lebdećim česticama, ukoliko se uzorci sakupljaju jednoliko tijekom mjernog perioda.

#### Literatura

1. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, NN 101/1996



Bešlić, I.<sup>1</sup>, Šega, K.<sup>1</sup>

## **Pouzdanost uređaja za sakupljanje uzoraka PM<sub>10</sub> vlastite izrade - usporedba s europskim standardom EN 12341**

**Sažetak:** Opisani su zahtjevi koje sakupljači PM<sub>10</sub> frakcije lebdećih čestica trebaju zadovoljavati u svrhu sustavnog praćenja kvalitete zraka. Provedena su ispitivanja uređaja vlastite izrade, te njegova usporedba s referentnim uređajem. Rezultati pokazuju da nisu zadovoljeni svi propisani zahtjevi, te su ujedno definirani razlozi koji uzrokuju nepodudarnost. Usporedbom navedenom, usporedba dobivenih skupova mjerenih rezultata ne pokazuje značajnu razliku, kao ni parametri koji opisuju zadovoljavanje procjene kakvoće zraka, te se može zaključiti da se uređaj vlastite izrade može zadovoljavajuće koristiti u tu svrhu.

## **Reliability of homemade PM<sub>10</sub> sampler - comparison to European Standard EN 12341**

**Summary:** Conditions prescribed for fulfilment of ambient monitoring by means of PM<sub>10</sub> samplers are described. A homemade sampler was tested and compared to a referent sampler. Results show that some of the prescribed conditions were not fulfilled and two main sources of data scattering were determined. Although excess data scattering, the comparison of two concentration data sets, as well as the statistical parameters by which the air quality level is defined, showed no significant difference. It could be concluded that the homemade sampler can be used for ambient air quality assessment purposes.

### **Uvod**

Određivanje koncentracija ukupnih lebdećih čestica (ULČ) i dima provodi se godinama i spada u standardna ispitivanja kakvoće zraka. Osnovni nedostatak mjerenja koncentracija ULČ poput nedefinirane, odnosno nestandardizirane gornje granice veličine sakupljenih čestica i dominantnog lokalnog podrijetla krupnih čestica, jest njihova relativno slaba povezanost sa zdravstvenim učincima. Mjerenje koncentracije dima, ustvari je preračunavanje optičkog svojstva aerosola

---

<sup>1</sup> Ivan Bešlić i Krešimir Šega, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb

u masenu koncentraciju pomoću jedinstvenog obrasca uspostavljenog u strogo definiranim lokalnim uvjetima i vremenu (London, polovina 20. stoljeća), što za posljedicu također ima relativno slabu povezanost sa zdravstvenim učincima. Cijeli niz istraživanja ukazao je na potrebu dobro definirane veličine čestica koje se uzorkuju. Za proučavanje, odnosno procjenu zdravstvenih učinaka, definirane su dvije frakcije lebdećih čestica od posebnog interesa:  $PM_{10}$ , odnosno  $PM_{2.5}$ , kao frakcije čestica ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od 10, odnosno  $2.5 \mu m$ . Tehnička radna grupa za lebdeće čestice Europske zajednice, pripremila je 1996. zahtjeve za praćenje i procjenu kakvoće zraka (1). Kao najvažnije navodimo:

1. Praćenje se nužno provodi u gusto naseljenim ili jače onečišćenim područjima.
2. Definirane su četiri kategorije mjernih mjesta: urbana, urbana pozadinska, pozadinska i industrijska.
3. Zahtjevi za učestalosti i brojem mjerenja su definirani, a blaži su za slabije onečišćene sredine.
4. Praćenje je nužno provoditi uređajima koji su usporedivi s referentnim uređajima (2).

Ovaj rad prikazuje procjenu pouzdanosti uređaja za sakupljanje uzoraka  $PM_{10}$  vlastite izrade (3).

## Metode

### Uređaj vlastite izrade

Svrha je bila razviti uređaj kojim će se sakupljati  $PM_{10}$  frakcija čestica, u dovoljno velikim uzorcima koji će omogućavati gravimetrijsko određivanje masenih koncentracija čestica, te kasniju analizu uzoraka na sadržaj kationa (teški metali) i aniona (kloridi, nitrati, sulfati). Uređaj i njegova prva ispitivanja opisana su ranije (3).

### Referentni uređaj

Kao referentni uređaj odabran je Low Volume Sampler (LVS3) proizvodnje Ingenieurbuero Sven Leckel, kojim se sakupljaju uzorci lebdećih čestica na filtre od staklenih vlakana promjera 47 mm, uz protok zraka od približno  $2,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

### Sakupljanje uzoraka

Paralelni uzorci su sakupljeni tijekom cijele 2000. godine. Dodatno su sakupljeni uzorci uređajem vlastite proizvodnje na filtre od staklenih vlakana, kako bi se utvrdio utjecaj vrste filterarskog materijala na raspršenje mjernih rezultata.

### Zahtjevi na provođenje usporedbe sa referentnim uređajem

Da bi se pravilno provela usporedba uređaja propisani su sljedeći zahtjevi:

- Niske i visoke razine koncentracija čestica moraju biti uključene, kao i čestice velikih i malih promjera. Dani s povećanim brzinama vjetra također moraju

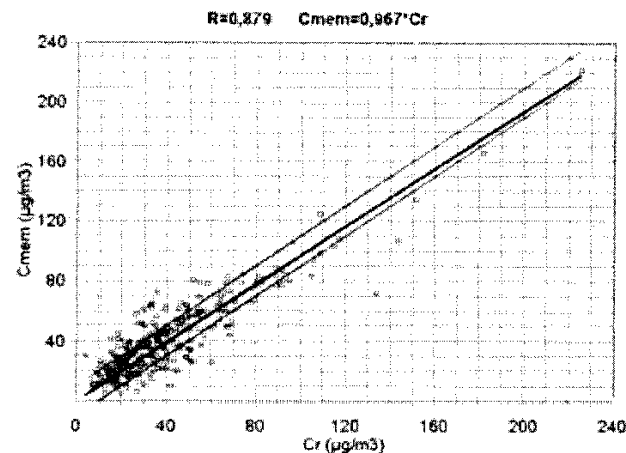
biti uključeni u mjerenja. Smatramo da su s obzirom na razdoblje ispitivanja od godine dana, svi navedeni uvjeti bili zadovoljeni.

- Usporedba dvaju ili više istovjetnih uređaja mora davati rezultate koncentracija unutar granica od  $\pm 5 \mu g/m^3$  za područje koncentracija  $< 100 \mu g/m^3$ , odnosno za  $\pm 5\%$  za više razine koncentracija. Ova procjena nije bila uključena u ispitivanje.

§ Raspršenje podataka treba zadovoljiti sljedeće zahtjeve:  $y \approx x$ ,  $R^2 \geq 0,95$  ( $R \geq 0,975$ ), pojedinačni rezultati se ne bi trebali razlikovati za više od  $\pm 10 \mu g/m^3$  za područje koncentracija  $\leq 100 \mu g/m^3$ , odnosno za  $\pm 10\%$  za više razine koncentracija.

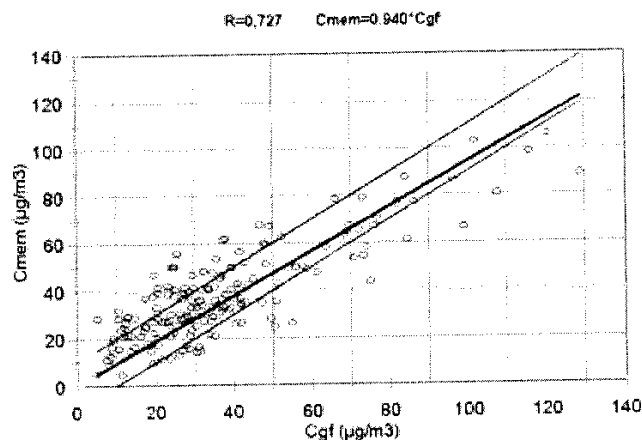
## Rezultati

Rezultati usporedbe koncentracija čestica izmjerenih uređajem vlastite izvedbe ( $C_{mem}$ ) i referentnim uređajem ( $C_r$ ) za cijelo mjerno razdoblje prikazani su na Slici 1.



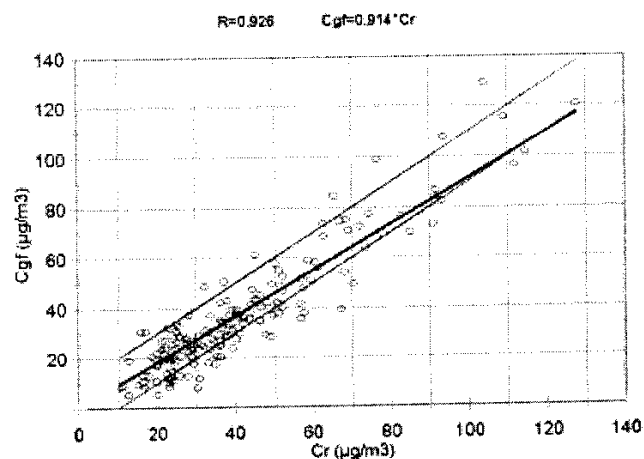
Slika 1. Rezultat usporedbe referentnog i uređaja vlastite izrade (membranski filteri)

Vidljivo je da nisu ispunjeni svi postavljeni zahtjevi, tj. da je raspršenje rezultata preveliko. Unutar dopustivih granica nalazi se samo 68% rezultata. Uzrok tom rezultatu je dvojak: izrazita higroskopnost membranskih filtera, te određivanje odvaga na dva tipa vaga (semimikro vaga - membranski, mikrovaga - filteri od staklenih vlakana). U svrhu određivanja utjecaja filterarskog materijala uspoređeni su rezultati koncentracija dobiveni uređajima vlastite proizvodnje kojima su paralelno sakupljeni uzorci na membranske, odnosno filtre od staklenih vlakana. Rezultati su prikazani na Slici 2.



Slika 2. Rezultat usporedbe dvaju uređaja vlastite izrade

Veće raspršenje rezultata govori o značajnosti oba navedena uzroka razlika, nepreciznosti odvaga i higroskopnosti membranskih filtera. Da bi se odredio samo utjecaj preciznosti odvaga obrađeni su rezultati koncentracija dobiveni uporabom samo filtera od staklenih vlakana na oba uređaja, kako uređaju vlastite izrade, tako i referentnom. Rezultati su prikazani na Slici 3. Vidljivo je da je raspršenje rezultata u ovom slučaju najmanje, te možemo zaključiti kako uporaba različitih filterarskih materijala značajnije utječe na raspršenje rezultata od preciznosti određivanja odvaga.



Slika 3. Rezultat usporedbe referentnog i uređaja vlastite izrade (filteri od staklenih vlakana)

### Ocjena uporabivosti rezultata mjerenja

Kako bi se procijenila uporabivost rezultata koncentracija izmjerenih uređajem vlastite izrade, uspoređena je njihova razdioba s razdiobom koncentracija dobivenom referentnim uređajem. Pokazalo se da ne postoji značajna razlika između navedenih razdioba rezultata koncentracija ( $p < 0,03$ ). Također su uspoređeni (Tablica 1.) parametri razdiobe izmjerenih koncentracija, poput srednje vrijednosti, medijana, 98. percentila i maksimalne vrijednosti, koji se koriste prilikom procjene kakvoće zraka prema važećim propisima (4).

Tablica 1. Statistički parametri izmjerenih koncentracija čestica ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

|                   | $C^{\text{mem}}$ | $C_r$ | $\Delta C/C_r (\%)$ |
|-------------------|------------------|-------|---------------------|
| N                 | 357              | 357   |                     |
| $C^{\text{sred}}$ | 39,8             | 38,8  | 2,6                 |
| Medijan           | 35,0             | 32,6  | 7,4                 |
| $C_{98}$          | 81,9             | 89,1  | -8,1                |
| $C_{\text{max}}$  | 102,5            | 109,0 | 6,0                 |

S obzirom na relativno niske razine koncentracija prikazana relativna odstupanja možemo smatrati prihvatljivima, te se može reći da je uporaba uređaja vlastite proizvodnje zadovoljavajuće točna u svrhu ocjene kakvoće zraka.

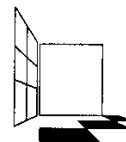
### Zaključci

- Uređaj za sakupljanje frakcije čestica PM<sub>10</sub> vlastite izrade nije zadovoljio sve predviđene zahtjeve prilikom usporedbe s referentnim uređajem. Preveliko raspršenje rezultata je posljedica relativne nepreciznosti odvaga, kao i higroskopnosti uporabljenih membranskih filtera. Pri tome se može zaključiti kako uporaba različitih filterarskih materijala značajnije utječe na raspršenje rezultata od preciznosti određivanja odvaga.
- Usporedba razdioba rezultata koncentracija dobivenih mjerenjima provedenim uporabom različitih uređaja pokazuje da ne postoji značajna razlika. Isto vrijedi i za usporedbu pojedinih statističkih parametara razdioba izmjerenih rezultata koncentracija, koji se koriste pri procjeni kakvoće zraka određenog područja, te da se uređaj vlastite izrade može koristiti u navedenu svrhu.

### Literatura

1. Council Directive 96/62/Ecof 27 September 1996 on ambient air quality assessment and management; Off. J. of the Europ. Comm. No L 296, 21.11.1996, pp 55-63.

2. EN 12341: 1997 E
3. Šega, K. Razvoj i prva ispitivanja uređaja za sakupljanje  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$ . Zbornik radova "Zaštita zraka 99" (urednici Valić, Fedor; Šega, Krešimir). Zagreb : Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 1999. 263\_268.
4. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, NN 101, 1996.



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
 Šibenik, 26.-29. rujna 2001.

Borovečki, D.<sup>1</sup>, Gliha, Z.<sup>1</sup>, Šojat, V.<sup>1</sup>

## Međulaboratorijska provjera metoda za analizu iona u oborini

**Sažetak:** Praćenje kemijskog sastava zraka i oborina na meteorološkim postajama provodi se u okviru meteorološkog monitoringa, kao dijela svjetskog sustava praćenja vremena i klime.

U kemijskim laboratorijima koji učestvuju u međunarodnim programima mjerenja (EMEP, MED POL, GAW) uspostavljen je sustav kontrole kakvoće, sa ciljem osiguranja analitičkih rezultata odgovarajuće točnosti.

Praktično izvođenje kontrole kakvoće provodi se međulaboratorijskim poredbenim ispitivanjima, koja organiziraju referentni laboratoriji Svjetske meteorološke organizacije. U laboratoriju Državnog hidrometeorološkog zavoda tijekom 2000. godine analizirano je sedam sintetskih uzoraka oborine. Određeni su glavni ioni ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ) s različitim analitičkim tehnikama (IK- ionska kromatografija, UV-VIS spektrometrija, AAS- atomska apsorpcijska spektrometrija). Rezultati analize aniona bili su unutar prihvatljivih granica odstupanja od referencijske vrijednosti ( $\pm 10\%$ ).

Kod analize kationa tehnikom AAS problem su bile niske koncentracije  $Ca^{2+}$  iona, radi nedovoljne osjetljivosti instrumenta. Rezultati analiza ostalih kationa bili su unutar granica prihvaćanja.

Primjenom različitih analitičkih tehnika u analizi test uzoraka oborine dobiveni su rezultati zadovoljavajuće točnosti. Najmanja odstupanja rezultata analiza od referencijske vrijednosti dobivena su tehnikom ionske kromatografije, osim pri analizi  $NH_4^+$  iona.

## Interlaboratory Comparison of Microelement Analysis in Synthetic Samples of Precipitation

**Summary:** In Croatia chemical composition of precipitation has been systematically monitored since 1981. as a part of the World Meteorological Organisation (WMO) monitoring programme for the World weather and climate monitoring.

Chemical laboratories which participate in international monitoring programs (EMEP, MED POL, GAW) have established quality assurance procedures to ensure the quality of data. Laboratories are being checked through interlaboratory comparisons organized by the Reference laboratory of the World Meteorological Organisation (WMO).

<sup>1</sup> Dunja Borovečki, Zlatica Gliha, Višnja Šojat, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, Grič 3

*The laboratory of the Meteorological and Hydrological Service of Croatia analysed 7 samples of synthetic precipitations in the year 2000.*

*Various analytical techniques (IK, UV-VIS spectrometry, AAS) were used to monitor microelements -  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ .*

*Anion measurements were within accepted deviations from the referent value ( $\pm 10\%$ ). The  $\text{Ca}^{2+}$  ion measurement with AAS technique has problem with low  $\text{Ca}^{2+}$  ion concentrations and inadequate instrument sensitiveness. The results of others kations were within accepted deviation values.*

*The accuracy of results obtained by different analytical techniques in analysis of the synthetic precipitation samples was acceptable. The lowest deviation from the referent values was obtained with the ion chromatography technique.*

## Uvod

Sustav kontrole kakvoće je osnova za uspostavljanje nadzora nad analitičkim rezultatima. Primjena preporučenih analitičkih metoda, načina uzorkovanja, instrumentalne opreme, prikupljanja i obrade podataka ima za cilj dobivanje podataka odgovarajuće točnosti (1). Zadaća kontrole kakvoće je uspostavljanje jasnih i dobro definiranih postupaka u laboratoriju.

Sudjelovanje u međulaboratorijskim poredbenim ispitivanjima osigurava izuzetno važnu dodatnu razinu kontrole kakvoće. Osobito je važno za laboratorije koji sudjeluju u međunarodnim mjerenjima, a vrlo često su na različitim stupnjevima razvoja i opremljenosti.

## Uzorci i metode

Laboratorij Državnog hidrometeorološkog zavoda sudjeluje od 1994. godine u međunarodnim međulaboratorijskim poredbenim ispitivanjima koja organiziraju referentni laboratoriji (Norwegian Institute for Air Research; National Exposure Research Laboratory of the U.S. Environmental Protection Agency) Svjetske meteorološke organizacije (WMO).

Osposobljenost laboratorija ocjenjuje se kao vrlo dobra ako su odstupanja od točne vrijednosti manja od 5%, dobra ako je odstupanje između 5 i 10%. Ako je odstupanje između 10 i 20% laboratorij je u klasi «treba poboljšati», a odstupanja veća od 20% nisu prihvatljiva.

Tijekom 2000. godine analizirano je sedam sintetskih uzoraka oborine. Koncentracije iona bile su u razinama sličnim onima u kojima se nalaze u oborinama. Uzorci su radi stabilnosti bili analizirani najkasnije trideset dana nakon primitka. Određeni su slijedeći ioni:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Anioni su određeni UV-VIS spektrometrijom (uređaj Perkin Elmer LAMBDA-1) i ionskom kromatografijom (uređaj DIONEX-DX500), a kationi atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (uređaj Perkin Elmer 1100B) i ionskom kromatografijom. Analiza klorida načinjena je spektrometrijskom  $\text{Hg}(\text{SCN})$  metodom.

analiza sulfata spektrometrijskom barij perklorat-torin metodom, a nitrati su određeni ultravioletnom spektrometrijskom metodom za čiste prirodne vode (5). Analiza amonijaka načinjena je spektrometrijskom indofenolskom metodom (1).

## Rezultati

U Tablici broj 1 prikazana su odstupanja rezultata od referencijske vrijednosti dobivena pri analizi aniona i kationa u sedam test uzoraka oborine.

Tablica 1. Relativne pogreške (%) u analizi test uzoraka oborine

| TEST<br>UZORAK | ODSTUPANJE | $\text{Cl}^-$ |        | $\text{NO}_3^-$ |        | $\text{SO}_4^{2-}$ |        | $\text{NH}_4^+$ |        | $\text{Na}^+$ |     | $\text{K}^+$ |      | $\text{Ca}^{2+}$ |     | $\text{Mg}^{2+}$ |      |
|----------------|------------|---------------|--------|-----------------|--------|--------------------|--------|-----------------|--------|---------------|-----|--------------|------|------------------|-----|------------------|------|
|                |            | I.K.          | UV-VIS | I.K.            | UV-VIS | I.K.               | UV-VIS | I.K.            | UV-VIS | I.K.          | AAS | I.K.         | AAS  | I.K.             | AAS | I.K.             | AAS  |
| G <sub>1</sub> | %          | 2.5           | 3.9    | 6.0             | 6.2    | 0.1                |        | 3.8             | 3.8    | 8.0           | 11  | 11           | 1.6  | 3.6              | 37  | 1.7              | 12.1 |
| G <sub>2</sub> | %          | 1.6           | 9.3    | 2.0             | 0.6    | 0                  | 6      | 3.3             | 3.3    | 3.4           | 1.6 | 5.9          | 8.0  | 1.3              | 46  | 1.3              | 6.5  |
| G <sub>3</sub> | %          | 1.7           | 10     | 1.5             | 0.3    | 0.6                | 4      | 2.4             | 2.0    | 3.2           | 3.3 | 12.7         | 1.0  | 3.7              | 31  | 1.5              | 6.2  |
| G <sub>4</sub> | %          | 5.0           |        | 2.5             | 0.6    | 0.6                | 1.7    | 7.0             | 1.3    | 6.1           | 6.8 | 6.9          | 10.1 | 4.9              | 42  | 5.1              | 10.3 |
| G <sub>5</sub> | %          | 0.5           |        | 1.4             |        | 1.6                |        | 8.8             | 1.4    | 0.3           | 6.1 | 0            | 9.1  | 4.8              | 53  | 9.1              | 8.2  |
| G <sub>6</sub> | %          | 10            |        | 1.7             |        | 0.9                |        | 2.8             | 1.2    | 8.8           |     | 3.3          | 0    |                  |     |                  |      |
| G <sub>7</sub> | %          | 0.5           |        | 4.4             |        | 4.1                |        | 5.3             | 4.8    | 0.8           | 1.9 | 4.8          | 3.8  | 1.3              | 35  | 6.6              | 9.0  |

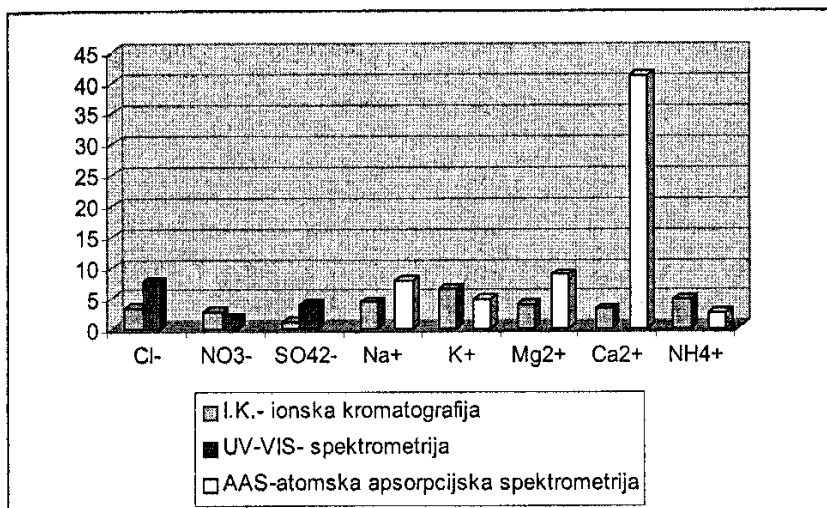
I.K. – ionska kromatografija, UV-VIS – spektrometrija, AAS – atomska apsorpcijska spektrometrija.

Rezultati analize aniona bili su unutar prihvatljivih granica odstupanja od referencijske vrijednosti ( $\pm 10\%$ ). Kod analize kationa atomskom apsorpcijskom spektrometrijom problem su bile niske koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona radi nedovoljne osjetljivosti instrumenta. Odstupanja od točne vrijednosti kretala su se od 31 do 53%. Pogreške u analizi  $\text{K}^+$  iona u uzorku G<sub>1</sub> i G<sub>3</sub> neznatno su veće od dozvoljenog.

Rezultati analize ostalih kationa bili su unutar granica prihvaćanja rezultata. Na Slici broj 1 prikazana je srednja vrijednost odstupanja rezultata analize aniona i kationa u test uzorcima oborine obzirom na primijenjenu analitičku tehniku.

Tehnikom ionske kromatografije postignuta je najveća točnost ( $\pm 5\%$ ) određivanja  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  iona. Odstupanja rezultata od točne vrijednosti pri analizi  $\text{NO}_3^-$  iona vrlo su mala ( $\pm 3\%$ ) bez obzira da li su rezultati dobiveni ionskom kromatografijom ili UV-VIS spektrometrijom.

U analizi  $\text{NH}_4^+$  iona veća točnost postignuta je primjenom UV-VIS spektrometrije.



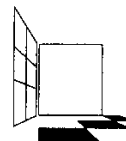
Slika 1. Srednja vrijednost relativne pogreške u analizi test uzoraka oborine

## Zaključak

Primjenom različitih analitičkih tehnika u analizi test uzoraka oborine dobiveni su rezultati zadovoljavajuće točnosti. Relativne pogreške u analizi  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  iona bile su unutar granica prihvatanja ( $\pm 10\%$ ). Rezultati analize  $\text{Ca}^{2+}$  iona atomskom apsorpcijskom spektrometrijom odstupali su 31-53% od točne vrijednosti radi nedovoljne osjetljivosti instrumenta, dok su rezultati dobiveni ionskom kromatografijom bili unutar granice prihvatanja. Najmanja odstupanja rezultata analiza od referencijske vrijednosti dobivena su tehnikom ionske kromatografije, osim pri analizi  $\text{NH}_4^+$  iona.

## Literatura

1. EMEP manuel for sampling and chemical analysis, EMEP/CCC- Report 1/95, March 1996.
2. Dana quality 1996, quality assurance and field comparisons, EMEP/CCC- Report 6/98, August 1998.
3. Report of the 22nd Intercomparison of WHO/GAW, Precipitation Chemistry Laboratoris, WDCPC No.5, February 2000.
4. J.K.Taylor: Quality Assurance of Clinical Measurements. Analytical Chemistry, Vol. 53, No. 14, December 1981.
5. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16 th. Edition, APHA, 1985.



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
 Šibenik, 26.-29. rujan 2001.

Vasilić Ž.<sup>1</sup>, Drevenkar V.<sup>1</sup>, Bešlić I.<sup>1</sup>, Šega K.<sup>1</sup>

## Organoklorovi pesticidi i poliklorirani bifenili u uzorcima lebdećih čestica sakupljenim u Zagrebu

**Sažetak:** Organoklorovi (OC) pesticidi heksaklorbenzen (HCB),  $\alpha$ -,  $\beta$ -, i  $\gamma$ -heksaklorcikloheksan ( $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -HCH), 1,1,1-triklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (4,4'-DDT), 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)eten (4,4'-DDE) i 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (4,4'-DDD) te šest indikatorskih kongenera polikloriranih bifenila (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 i PCB-180) određivani su u po 30 uzoraka lebdećih čestica  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2.5}$  sakupljenih od listopada 2000. do svibnja 2001. godine na jednoj lokaciji u sjevernom dijelu Zagreba. Frakcije  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2.5}$  skupljane su na filtrima od staklenih mikrovlakana. Organoklorovi spojevi su iz čestica akumulirani višekratnom ultrazvučnom ekstrakcijom smjesom otapala aceton: n-heksan 1:1 i analizirani kapilarnom plinskom kromatografijom uz detektor zahvata elektrona. Analitički postupak optimiran je analizom čistih filtara i filtara sa česticama kojima su dodane nanogramske količine analiziranih spojeva. Pri masenim udjelima na razini  $\text{ng mg}^{-1}$  povrat ekstrakcije pojedinih spojeva bio je u rasponu od 51 do 107% i nije ovisio o veličini čestica. Od OC pesticida najčešće su u česticama detektirani  $\beta$ - i  $\gamma$ -HCH (u 90% uzoraka), 4,4'-DDE i 4,4'-DDT (u 87% odnosno 78% uzoraka) te HCB (u 57% uzoraka). Medijani koncentracija različitih OC pesticida sorbiranih u česticama  $\text{PM}_{10}$  u zraku bili su u rasponu od 0 do  $11 \text{ pg m}^{-3}$ , a u česticama  $\text{PM}_{2.5}$  od 0 do  $15 \text{ pg m}^{-3}$ . Najčešće detektirani kongeneri PCB-a bili su PCB-138 (u 63% uzoraka), PCB-28 (u 40% uzoraka) i PCB-153 (u 32% uzoraka). Najviša masena koncentracija određena je u obje frakcije čestica za kongener PCB-28:  $19 \text{ pg m}^{-3}$  u  $\text{PM}_{2.5}$  i  $26 \text{ pg m}^{-3}$  u  $\text{PM}_{10}$ . Učestalost pojavljivanja i razine OC spojeva u česticama različitog promjera nisu se značajno razlikovale iz čega proizlazi da su ovi spojevi najvećim dijelom sorbirani u respirabilnoj frakciji čestica. U promatranom razdoblju masene koncentracije kako čestica  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2.5}$  tako i OC pesticida HCB-a,  $\gamma$ - i  $\beta$ -HCH-a, i 4,4'-DDT-a značajno su opadale s porastom temperature zraka što ukazuje na moguće sezonske razlike u razinama OC spojeva sorbiranih u česticama u zraku.

<sup>1</sup> Vasilić Ž., Drevenkar V., Bešlić I., Šega K., Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

## Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Samples of Suspended Particulate Matter Collected in Zagreb

**Summary:** Organochlorine (OC) pesticides hexachlorobenzene (HCB),  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane ( $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -HCH), 1,1,1-trichloro-2,2-di(4-chlorophenyl)ethane (4,4'-DDT), 1,1-dichloro-2,2-di(4-chlorophenyl)ethene (4,4'-DDE) and 1,1-dichloro-2,2-di(4-chlorophenyl)ethane (4,4'-DDD) and six marker congeners of polychlorinated biphenyls (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 and PCB-180) were determined in 30 samples of atmospheric particles  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  collected from October 2000 to May 2001 at one location in the northern part of Zagreb.  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  fractions were sampled on glass microfibre filters. OC compounds were accumulated from particles by sonicated multiple extraction with 1:1 acetone:n-hexane mixture and analysed by capillary gas chromatography with electron capture detection. Analytical procedure was optimised by analysis of pure filters and filters with particles spiked with nanogram amounts of analysed compounds. At ng mg<sup>-1</sup> mass fraction levels the extraction recoveries of different compounds ranged from 51 to 107% not depending on the particle size. OC pesticides most frequently detected in particles were  $\beta$ - and  $\gamma$ -HCH (in 90% of samples), 4,4'-DDE and 4,4'-DDT (in 87% and 78% of samples, respectively) and HCB (in 57% of samples). The median concentrations in air of different OC pesticides sorbed in  $PM_{10}$  ranged from 0 to 11 pg m<sup>-3</sup>, and in  $PM_{2.5}$  from 0 to 15 pg m<sup>-3</sup>. The most frequently detected PCB congeners were PCB-138 (in 63% of samples), PCB-28 (in 40% of samples) and PCB-153 (in 32% of samples). In both particle fractions the highest mass concentration was determined for PCB-28: 19 pg m<sup>-3</sup> in  $PM_{2.5}$  and 26 pg m<sup>-3</sup> in  $PM_{10}$ . The abundance and levels of OC compounds in particle fractions of different size were not significantly different indicating that these compounds are mainly sorbed in respirable particle fraction. During the period of monitoring the mass concentrations of  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  particle fractions as well as OC pesticides HCB,  $\gamma$ - and  $\beta$ -HCH, and 4,4'-DDT decreased significantly with increasing air temperature indicating the possibility of seasonal variations in levels of OC compounds sorbed in particles in the air.

## Uvod

Postojani organoklorovi (OC) spojevi, među kojima i organoklorovi pesticidi i poliklorirani bifenili (PCB), ubrajaju se u najrasprostranjenija onečišćenja u okolišu diljem svijeta. Niske su hlapljivosti i slabo su topljivi u vodi, a zbog izrazite lipofilnosti sklone su biokoncentriranju. Zbog visoke postojanosti, toksičnosti i potvrđenih karcinogenih i teratogenih svojstava (1,2) primjena OC pesticida i PCB-a ograničena je ili zabranjena u mnogim zemljama pa tako i u našoj, ali se oni još uvijek primjenjuju u zemljama u razvoju.

Globalnom onečišćenju okoliša postojanim OC spojevima doprinosi njihov prijenos na velike udaljenosti od primarnog izvora onečišćenja zračnim strujanjima, taloženjem čestica na kojima su sorbirani i ispiranjem zraka oborinama (3,4). Najveći dio (>90%) slabo hlapljivih spojeva poput PCB-a i OC pesticida u atmosferi je u pravilu u plinovitoj fazi. U kojoj će se mjeri ovi sorbirati u čestice

ovisi, osim o temperaturi, i o svojstvima spojeva i čestica. Svojstva čestica ovise o njihovoj veličini, koja među ostalim utječe na uklanjanje čestica iz atmosfere suhim taloženjem ili oborinama. Negativni učinci na zdravlje ljudi bolje koreliraju s izloženošću česticama ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od 10  $\mu$ m (inhalabilne čestice,  $PM_{10}$ ) i promjera manjeg od 2,5  $\mu$ m (respirabilne čestice,  $PM_{2.5}$ ) nego s izloženošću ukupnim lebdećim česticama (5). Stoga su novija istraživanja usmjerena na ispitivanje ovisnosti raspodjele toksičnih onečišćenja u česticama o njihovoj veličini. Primjer je ispitivanje raspodjele polikloriranih dibenzo-p-dioksina i dibenzofurana u česticama različitog aerodinamičkog promjera (6). Od ukupne količine sorbiranih spojeva više od 60% tetra- do heksa- i prosječno 92% hepta- i oktakloriranih kongenera dibenzo-p-dioksina i dibenzofurana sorbirano je u česticama promjera manjeg od 2,9  $\mu$ m.

Podaci o razinama OC pesticida i PCB-a u zraku i oborinama u našoj zemlji su malobrojni. Tragovi 4,4'-DDT-a i njegovih metabolita te PCB-a zabilježeni su još 1979. i 1980. godine u uzorcima kišnice sakupljenim u Rijeci (7). U razdoblju od 1990. do 1992. godine mjereni su organoklorovi spojevi u kišnici i snijegu na području Zagreba i njegove okolice (8). Najviše koncentracije izmjerene su za  $\gamma$ -heksaklorcikloheksan što je povezano s njegovom lokalnom primjenom. U svim uzorcima kišnice i snijega, kako u vodenoj fazi tako i u izoliranim česticama, detektirani su tragovi PCB-a. Razine OC pesticida i PCB-a u zraku određivane su u uzorcima skupljenim na području Zagreba tijekom 1997. godine (9). Mjerene su ukupne količine spojeva u česticama i u plinovitoj fazi. I u ovim su uzorcima najviše koncentracije zabilježene za  $\gamma$ -heksaklorcikloheksan, a od pojedinačnih PCB-a za kongener PCB-28.

Da bi se prikupili podaci o razinama OC spojeva u lebdećim česticama na području Zagreba započeto je mjerenje organoklorovih pesticida i PCB-a u frakcijama čestica  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  sakupljenim na jednoj lokaciji u sjevernom dijelu grada. Određivani spojevi uključuju heksaklorbenzen (HCB),  $\alpha$ -,  $\beta$ -, i  $\gamma$ -heksaklorcikloheksan ( $\alpha$ -,  $\beta$ -, i  $\gamma$ -HCH), 1,1,1-triklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (4,4'-DDT), 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)eten (4,4'-DDE) i 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (4,4'-DDD) te šest indikatorskih kongenera polikloriranih bifenila: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 i PCB-180.

## Materijali i metode

### Uzorkovanje lebdećih čestica

Uzorci lebdećih čestica uzorkovani su na mjernoj postaji u sjevernom dijelu grada (Ksaverska cesta) svakodnevno od kraja listopada 2000. do kraja svibnja 2001. Frakcije  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  sakupljane su približno 24 sata prosisavanjem oko 100 m<sup>3</sup> zraka kroz filtre od staklenih mikrovlakana (Whatman Glass Microfibre Filters) promjera 90 mm. Čestice većih promjera odvojene su uporabom inercijskog impaktora. Nakon uzorkovanja filteri su umotani u aluminijsku foliju i čuvani u hladnjaku na -18 °C do analize.

### Analiza uzoraka

OC spojevi sorbirani u česticama ekstrahirani su višekratnom ultrazvučnom ekstrakcijom smjesom otapala acetona:n-heksan 1:1. Filtri sa česticama skupljenim tijekom pet do dvanaest dana ekstrahirani su zajedno tri puta po 15 minuta, svaki put sa 60 ml smjese otapala. Nakon zadnje ekstrakcije uzorak je dodatno ispran s još 10 ml otapala. Spojeni ekstrakti upareni su u struji dušika do suha. Suhi ostatak je neposredno prije plinskrokromatografske analize otopljen u 1,00 ml n-heksana. Uzorak je pročišćen izmućkavanjem s 1 ml koncentrirane sumporne kiseline. Heksanski sloj je odvojen i analiziran plinskom kromatografijom uz detektor zahvata elektrona na kapilarnoj koloni PTE-5 duljine 30 m, unutarnjeg promjera 0,25 mm i debljine filma 0,25  $\mu$ m.

### Rezultati i diskusija

Djelotvornost postupka ekstrakcije spojeva s filtarskih podloga ispitana je analizom modelnih uzoraka pripremljenih dodatkom n-heksanske otopine spojeva poznate koncentracije na čistu podlogu i na filter na kojem je sakupljena poznata količina čestica  $PM_{10}$  ili  $PM_{2,5}$ . Pri masenim udjelima pojedinačnih spojeva u česticama od 0,08 do 3,00 ng  $mg^{-1}$  analitički povrat metode nije ovisio o veličini čestica i bio je u rasponu od 51 do 107% uz relativnu standardnu devijaciju od 11 do 31%. Najniži povrat zabilježen je za  $\gamma$ -HCH, a najviši za  $\beta$ -HCH i PCB-101.

U razdoblju od kraja listopada 2000. godine do kraja svibnja 2001. godine OC pesticidi i šest indikatorskih kongenera PCB-a analizirani su u po 30 uzoraka lebdećih čestica  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$  od kojih je 26 sakupljeno tijekom sedam, a po jedan tijekom pet, osam, devet ili 12 uzastopnih dana. Rezultati analize, korigirani za analitički povrat metode, sažeti su u Tablici 1. Statističkom usporedbom medijana koncentracija nije uočena značajna razlika ( $P > 0,05$ ) u učestalosti pojavljivanja i razinama OC spojeva u česticama različitog promjera. Jedino su koncentracije  $\beta$ -HCH bile značajno više u frakciji čestica manjeg promjera, što se može protumačiti eksperimentalnom pogreškom. Pokazalo se da koncentracija niti jednog spoja ne korelira s koncentracijom čestica  $PM_{10}$ , ali koncentracija  $\gamma$ -HCH-a ( $r=0,4064$ ),  $\beta$ -HCH-a ( $r=0,4947$ ) i HCB-a ( $r=0,5363$ ) pozitivno korelira s koncentracijom čestica  $PM_{2,5}$ . Utvrđena je također visoka korelacija ( $P \leq 0,0001$ ) masenih koncentracija u dvije različite frakcije čestica za HCB ( $r=0,6403$ ),  $\beta$ -HCH ( $r=0,8002$ ),  $\gamma$ -HCH ( $r=0,8247$ ), 4,4'-DDT ( $r=0,8790$ ) i 4,4'-DDE ( $r=0,9222$ ). Linearna regresija je pokazala da su  $\gamma$ -HCH i 4,4'-DDT većim dijelom (~70%), a  $\beta$ -HCH i 4,4'-DDE u potpunosti sadržani u frakciji čestica  $PM_{2,5}$ . Stoga se može zaključiti da su analizirani OC spojevi najvećim dijelom sorbirani u respirabilnoj frakciji čestica. Takvo opažanje podudara se s rezultatima istraživanja raspodjele polikloriranih dibenzo-p-dioksina i dibenzofurana u lebdećim česticama različitog promjera (6).

Od OC pesticida najčešće su u česticama detektirani  $\beta$ - i  $\gamma$ -HCH te spojevi kompleksa DDT-a 4,4'-DDT i 4,4'-DDE. Omjer koncentracija izomera  $\alpha$ -HCH/

$\gamma$ -HCH u zraku smatra se pokazateljem upotrebe određenog izomera HCH-a u nekom području i udaljenosti od izvora onečišćenja. U područjima u kojima se redovito upotrebljava  $\gamma$ -HCH njegove su razine više od razina  $\alpha$ -izomera pa su i omjeri koncentracija  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH manji od jedinice. S vremenom se  $\gamma$ -HCH pregrađuje u stabilniji  $\alpha$ -izomer čime se omjer koncentracija dvaju izomera povećava. U više od 50% uzoraka lebdećih čestica sakupljenih tijekom

Tablica 1. Masene koncentracije ( $g/pg\ m^{-3}$ ) spojeva u lebdećim česticama  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$  sakupljenim u Zagrebu od listopada 2000. do svibnja 2001. godine.

| SPOJ          | $PM_{10}$ (N= 30) |          |         | $PM_{2,5}$ (N= 30) |          |         |
|---------------|-------------------|----------|---------|--------------------|----------|---------|
|               | n                 | Raspon*  | Medijan | n                  | Raspon*  | Medijan |
| HCB           | 18                | 1 - 21   | 2       | 16                 | 1 - 17   | 1       |
| $\alpha$ -HCH | 12                | 1 - 4    | 0       | 11                 | 0,5 - 5  | 0       |
| $\beta$ -HCH  | 27                | 2 - 26   | 11      | 27                 | 4 - 36   | 15      |
| $\gamma$ -HCH | 27                | 3 - 18   | 8       | 30                 | 3 - 19   | 9       |
| 4,4'-DDT      | 25                | 1 - 39   | 5       | 22                 | 2 - 28   | 5       |
| 4,4'-DDE      | 27                | 1 - 19   | 4       | 25                 | 0,2 - 19 | 4       |
| 4,4'-DDD      | 9                 | 0,5 - 7  | 0       | 11                 | 1 - 11   | 0       |
| PCB-28        | 13                | 1 - 26   | 0       | 11                 | 1 - 19   | 0       |
| PCB-52        | 0                 |          |         | 1                  | 5        | 0       |
| PCB-101       | 2                 | 5 - 12   | 0       | 2                  | 2 - 8    | 0       |
| PCB-138       | 18                | 0,5 - 6  | 1       | 20                 | 0,5 - 12 | 1       |
| PCB-153       | 11                | 2 - 5    | 0       | 8                  | 2 - 10   | 0       |
| PCB-180       | 0                 |          |         | 0                  |          |         |
| $\Sigma$ PCB  | 25                | 0,5 - 33 | 4       | 24                 | 1 - 28   | 2       |

N = ukupni broj uzoraka; n = broj pozitivnih uzoraka; \* = raspon u pozitivnim uzorcima; 0 označava koncentracije ispod granice detekcije;  $\Sigma$  PCB = ukupna koncentracija šest indikatorskih kongenera PCB-a.

promatranog razdoblja u Zagrebu  $\alpha$ -HCH uopće nije detektiran, a u uzorcima u kojima su detektirana oba izomera njihov je omjer bio u rasponu od 0,06 do 0,45. Takav je rezultat u skladu s prijašnjim opažanjima omjera  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH u uzorcima kišnice i snijega (8), zraka (9) i iglica crnogorice (10) sakupljenim na području Zagreba, a posljedica je redovite upotrebe insekticida Lindana koji sadrži >99%  $\gamma$ -HCH-a. Učestalost pojavljivanja  $\beta$ -HCH-a u analiziranim česticama podjednaka je učestalosti pojavljivanja  $\gamma$ -HCH-a, ali su masene

koncentracije  $\beta$ -izomera u pravilu bile više. Oba su spoja detektirana i u 13 od ukupno 14 analiziranih uzoraka zraka sakupljenih na istoj mjernoj postaji 1997. godine, ali je u zraku medijan koncentracija  $\gamma$ -izomera ( $49 \text{ pg m}^{-3}$ ) bio šest puta veći od medijana koncentracija  $\beta$ -izomera ( $8 \text{ pg m}^{-3}$ ) (9). Više koncentracije  $\beta$ -HCH-a od  $\gamma$ -HCH-a u lebdećim česticama mogu se objasniti razlikom u hlapljivosti ovih dvaju izomera, koja bitno utječe na njihovu raspodjelu u okolišu pa tako i u atmosferi. Pri  $20^\circ\text{C}$  tlak para  $\beta$ -izomera je  $4,9 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ , a  $\gamma$ -izomera  $1,9 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  (3).  $\beta$ -HCH, koji je ujedno i najstabilniji HCH izomer, zbog značajno je manje hlapljivosti skloniji zaostajanju u čvrstoj fazi dok se u plinovitoj fazi može očekivati veći udjel  $\gamma$ -HCH-a (4).

Omjer koncentracija 4,4'-DDE-a i 4,4'-DDT-a u zraku i u oborinama dobar je pokazatelj lokacije i učestalosti upotrebe pesticida čiji je aktivni sastojak 4,4'-DDT (3). Ovaj bi omjer trebao rasti s vremenom proteklom od primjene 4,4'-DDT-a budući da se 4,4'-DDT, primijenjen u prošlosti, transformira u okolišu stabilniji 4,4'-DDE. Međutim, iako se DDT u Hrvatskoj ne upotrebljava već više od 20 godina, omjer masenih koncentracija 4,4'-DDE/4,4'-DDT u lebdećim česticama u pravilu je manji od jedinice. Slični rezultati dobiveni su i ranije analizom ovih spojeva u uzorcima zraka (9) što ukazuje na onečišćenje atmosfere uzrokovano pritjecanjem zračnih masa iz, po svoj prilici, tropskih područja gdje se 4,4'-DDT još uvijek upotrebljava.

Od analiziranih kongenera PCB-a najčešće su u uzorcima čestica  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$  detektirani PCB-138 (u 63% uzoraka), PCB-28 (u 40% uzoraka) i PCB-153 (u 32% uzoraka). PCB-101 detektiran je u po dva uzorka obiju frakcija čestica, PCB-52 samo u jednom uzorku čestica  $\text{PM}_{2,5}$ , a PCB-180 ni u jednom uzorku. Najviša masena koncentracija pojedinog kongenera određena je u obje frakcije čestica za kongener PCB-28:  $19$  i  $26 \text{ pg m}^{-3}$ . Za isti su kongener najviše koncentracije u rasponu od  $17$  do  $57 \text{ pg m}^{-3}$  izmjerene i u uzorcima zraka sakupljenim na istoj lokaciji 1997. godine, a slijedio ga je PCB-52 s rasponom koncentracija od  $9$  do  $36 \text{ pg m}^{-3}$  (9). Učestalost pojavljivanja i koncentracije pojedinih kongenera u česticama manje su nego u zraku u kojemu je redovito detektirano svih šest indikatorskih PCB kongenera. Takav je rezultat u skladu s opažanjem da je samo  $1$  do  $2\%$  od ukupne koncentracije PCB-a u atmosferi sorbirano u česticama (11).

Srednje temperature zraka pri kojima su sakupljeni uzorci čestica u razdoblju od kraja listopada 2000. do kraja svibnja 2001. bile su u rasponu od  $0,0$  do  $19,0^\circ\text{C}$ . Linearnom regresijom srednje temperature zraka u vrijeme uzorkovanja i masenih koncentracija čestica u zraku uočeno je da porastom temperature koncentracije  $\text{PM}_{10}$  ( $r = -0,6362$ ) i  $\text{PM}_{2,5}$  ( $r = -0,4993$ ) opadaju. Povišenjem temperature također se u zraku značajno smanjuju ( $P < 0,05$ ) koncentracije  $\gamma$ - i  $\beta$ -HCH-a i HCB-a sorbiranih u obje frakcije lebdećih čestica, dok koncentracija 4,4'-DDT-a značajno ovisi o temperaturi zraka samo ako se promatraju čestice  $\text{PM}_{2,5}$ . Koeficijenti korelacije  $r$  za spojeve sorbirane u česticama  $\text{PM}_{2,5}$  bili su u rasponu od  $-0,4000$  za 4,4'-DDT do  $-0,6367$  za  $\gamma$ -HCH, a u česticama  $\text{PM}_{10}$  od  $-0,4320$  za  $\beta$ -HCH do

$-0,5531$  za  $\gamma$ -HCH. Istovremeno, maseni udjeli ovih spojeva u samim česticama ne ovise značajno o srednjoj temperaturi zraka u vrijeme uzorkovanja. Porastom temperature zraka raste i tlak para OC spojeva, a time i njihova sklonost desorpciji i prelasku u plinsku fazu. Međutim, iz dosadašnjih rezultata proizlazi da je opadanje masenih koncentracija OC pesticida s porastom temperature zraka najvećim dijelom posljedica istovremenog smanjenja koncentracije čestica.

## Zaključak

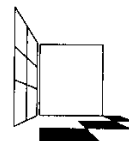
Početni rezultati mjerenja OC pesticida i PCB-a u lebdećim česticama  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$  pokazali su da su ovi spojevi najvećim dijelom sadržani u respirabilnoj frakciji čestica. Koncentracije spojeva određene u česticama u zraku sakupljenom u sjevernom dijelu Zagreba ne ukazuju na značajniji lokalni izvor onečišćenja i na razini su globalnog onečišćenja okoliša. U skladu su s rezultatima ranijih mjerenja na istoj lokaciji u kojima je određivana ukupna koncentracija spojeva u zraku u plinovitoj fazi i u česticama. Osjetljivost određivanja OC spojeva u česticama ograničena je masom sakupljenog uzorka. Obzirom na niske razine spojeva u česticama, mase uzoraka sakupljenih uz primijenjene uvjete tijekom jednog dana su premale za postizanje zadovoljavajuće osjetljivosti i pouzdanosti analize. Čestice je potrebno sakupljati iz većih volumena zraka tijekom više uzastopnih dana pri čemu je nužno optimirati uvjete sakupljanja. Uočena ovisnost masenih koncentracija OC pesticida HCB-a,  $\gamma$ - i  $\beta$ -HCH-a, i 4,4'-DDT-a o temperaturi zraka ukazuje na moguće sezonske razlike u razinama OC spojeva sorbiranih u česticama u zraku. Ispitivanja je potrebno nastaviti kako bi se tijekom dužeg razdoblja pouzdanije utvrdile promjene u razinama ovih onečišćenja i njihovi uzroci.

## Literatura

1. J. Dich, S. Hoar Zahm, A. Hanberg, H.O. Adami: Pesticides and cancer. *Cancer Causes Control* 8 (1997) 420-443.
2. M.A. Hayes: Carcinogenic and mutagenic effects of PCBs. U: Safe S, Hutzinger O, ur. *Environmental Toxin Series 1. Polychlorinated biphenyls (PCBs): Mammalian and Environmental Toxicology*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1987; 77-95.
3. K. Ballschmiter, R. Wittlinger: Interhemisphere exchange of hexachlorocyclohexanes, hexachlorobenzene, polychlorobiphenyls, and 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane in the lower troposphere. *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1103-1111.
4. K. Ballschmiter: Persistent, ecotoxic, and bioaccumulative compounds and their possible environmental effects. *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 1771-1780.
5. Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, Chapter 7.3; Particulate Matter. WHO Regional Publication European Series No. 91, Copenhagen 2000.

- 6.H. Kaupp, M.S. McLachlan: Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size of atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 34 (2000) 73-83.
- 7.M. Picer, N. Picer: Inflow, levels and the fate of some persistent chlorinated hydrocarbons in the Rijeka Bay area of the Adriatic Sea. *Wat. Res.* 26 (1992) 899-909.
- 8.S. Fingler, B. Tkalčević, Z. Fröbe, V. Drevenkar: Analysis of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and chlorophenols in rain and snow. *Analyst* 119 (1994) 1135-1140.
- 9.S. Herceg-Romanić, B. Krauthacker: Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air collected in Zagreb, Croatia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64 (2000) 811-816.
10. B. Krauthacker, S. Herceg-Romanić, E. Reiner: Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in vegetation samples collected in Croatia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 66 (2001) 334-341.
11. J.C. Duinker, F. Bouchertall: On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols, and rain. *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 57-62.

*Procjena izloženosti i učinci*



A. Škrbec<sup>1</sup>, J. Hršak<sup>1</sup>, V. Vadić<sup>1</sup>, I. Balagović<sup>1</sup>

## **Prisutnost talija u tlu kao posljedica emisije čestica kod proizvodnje cementa**

**Sažetak:** U radu su prikazani rezultati praćenja koncentracije talija u tlu u okolici cementara na području Republike Hrvatske (Umag, Pula, Koromačno, Split i Našice). Uzorkovanje tala provedeno je u proljeće i jesen 1999., te u proljeće 2000. godine na različitim udaljenostima od izvora onečišćenja u tri sloja (na dubini 0-10, 10-20, 20-30 cm), a na kraškom području samo u sloju na dubini do 10 cm. Rezultati su uspoređeni s razinom talija u tlu na kontrolnom području (bez industrije). Dobivene vrijednosti pokazuju povišenu koncentraciju talija u sva tri sloja u odnosu na kontrolno područje.

## **Soil Contamination by Thallium from a Cement Industry**

**Summary:** This paper presents the results of measurements of thallium in the vicinity of cement plants in the Republic of Croatia (Umag, Pula, Koromačno, Split and Našice) in spring and autumn 1999 and in spring 2000. The content of thallium in the soil was measured at three depths (0-10, 10-20 and 20-30 cm). In karst places it was possible to measure thallium only at one depth (0-10 cm). The results are compared with level of thallium measured in the control area, without industry, and show significantly higher levels.

## **UVOD**

Talij je element toksičniji od žive, kadmija, olova, bakra ili cinka, odgovoran je za mnoga slučajna, profesionalna, terapijska ili namjerna trovanja. Iako je jedan od najtoksičnijih elemenata, još uvijek nedostaju istraživanja o njegovoj prisutnosti i ponašanju u okolišu. U zraku je prisutan u blizini talionica metala, termoelektrana na ugljen, tvornica crijepa, opeke i cementa. U zrak dopijeva kao sastavni dio prašine emitirane iz tehnoloških procesa. Prisutnost talija u relativno velikoj koncentraciji u sirovom materijalu koji se koristi u nabrojenim industrijama, može značajno povećati koncentraciju talija u okolišu (1,2). Talij je vrlo jak otrov s izrazito kumulativnim učinkom. Kod akutnog trovanja

---

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, ZAGREB

dolazi do smetnji u probavnom i živčanom sustavu, a kod kroničnog do poremećaja koordinacije i paralize ekstremiteta, poremećaja endokrinog sustava i psihoze. Najkarakterističniji simptom pri trovanju talijem je gubitak kose (3,4). U ovom radu prikazani su rezultati istraživanja talija u tlu u okolici cementara u Republici Hrvatskoj (Umag, Pula, Koromačno, Split i Našice).

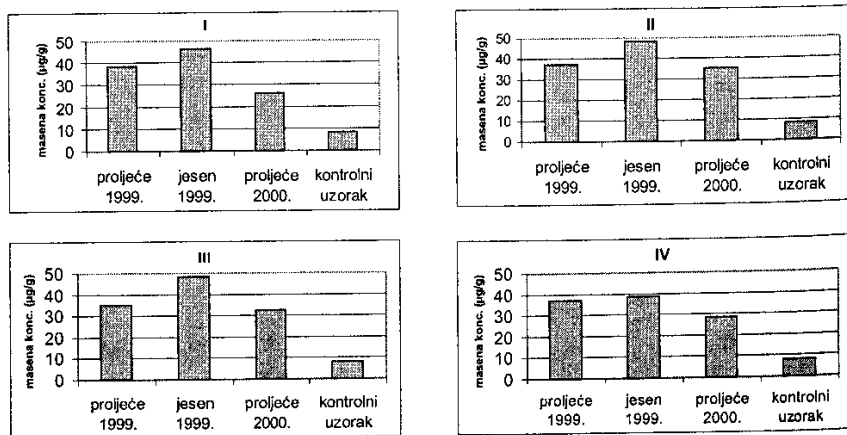
## MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje tala provedeno je u proljeće i jesen 1999., te u proljeće 2000. godine na različitim udaljenostima od izvora onečišćenja na tri dubine: 0-10, 10-20, 20-30 cm, a na kraškom području samo u sloju na dubini do 10 cm (5). Položaj cementara u Umagu, Koromačnom, Puli i Splitu uvjetovao je mjesto uzorkovanja jer su cementare okružene morem, dok je uzorkovanje u okolici cementare Našice provedeno s obzirom na ružu vjetrova.

Nakon sušenja uzoraka 24 sata na temperaturi od 105 °C, približno jedan gram uzorka prelijevan je s 50 mL zlatotopke ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ ) i uzorci su razarani 4 sata na električnoj kupelji od nerđajućeg čelika. Nakon uparavanja na manji volumen, uzorci su kvantitativno preneseni u odmjernu tikvicu i nadopunjeni destiliranom vodom do 50 mL. U tako priređenoj bistroj otopini masena koncentracija talija je određena metodom plamene spektrometrije atomske apsorpcije (6).

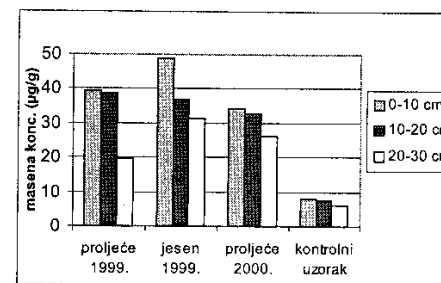
## REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati istraživanja talija u tlima u okolici cementara u Republici Hrvatskoj prikazani su na slikama 1-5.



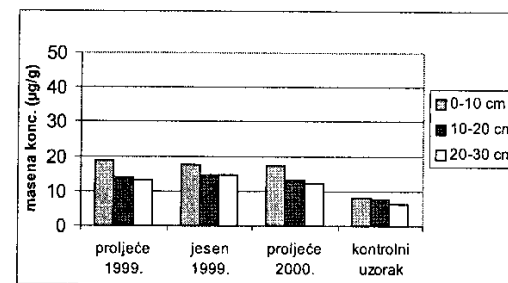
Slika 1. Masena koncentracija talija u tlu na četiri mjerna mjesta u okolici cementare u Solinu

Uzorkovanje tala u okolici tri industrijska pogona cementare u Solinu bilo je moguće samo u prvom sloju (0-10 cm) zbog kraškog terena. Mjesta uzorkovanja I i II nalaze se 100 i 150 metara od cementare "Sv. Kaja", mjesto III približno 1 km od cementare "Sv. Kaja" i cementare "10. kolovoz", a mjesto IV 100 metara od cementare "10. kolovoz", a 2 km od "Sv. Kaja" i "Sv. Jurja". Rezultati pokazuju da se masena koncentracija talija na prvom mjernom mjestu kretala od 26,26 do 46,75 µg/g; na drugom mjernom mjestu 35,33 do 48,4 µg/g; na trećem od 32,41 do 48,54 µg/g i na četvrtom od 28,44 do 38,98 µg/g. U odnosu na kontrolno područje izmjerene koncentracije bile su 3 do 6 puta veće od izmjerene koncentracije na kontrolnom uzorku (slika 1.).



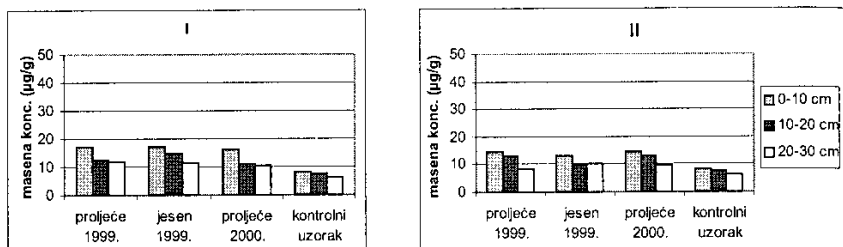
Slika 2. Masena koncentracija talija u tlu u okolici cementare u Koromačnom

Mjesto uzorkovanja u okolici cementare Koromačno nalazilo se na udaljenosti približno 200 m od izvora. Masene koncentracije talija u prvom sloju kretale su se od 34,24 do 48,9 µg/g. Masene koncentracije talija u drugom sloju kretale su se od 33,01 do 38,52, a u trećem od 19,6 do 31,25 µg/g tla. Izmjerene koncentracije talija u odnosu na kontrolno područje bile su i do 6 puta veće (slika 2.).

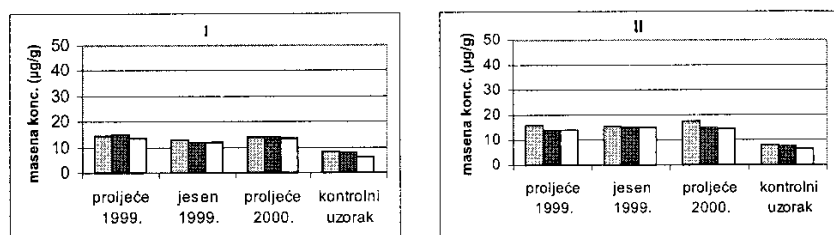


Slika 3. Masena koncentracija talija u tlu u okolici cementare u Puli

Uzorkovanje u okolici cementare u Puli provedeno je približno 250 m od izvora onečišćenja. Izmjerena masena koncentracija talija kretala se u prvom sloju tla od 17,43 do 18,92 µg/g; u drugom sloju od 13,35 do 14,58 µg/g; a u trećem sloju od 12,27 do 14,59 µg/g (slika 3.).



Slika 4. Masena koncentracija talija u tlu na dva mjerna mjesta u okolici cementare u Umagu



Slika 5. Masena koncentracija talija u tlu na četiri mjerna mjesta u okolici cementare u Našicama

Najmanja izmjerena masena koncentracija talija u okolici cementare u Umagu iznosila je  $13,31 \mu\text{g/g}$  i izmjerena je u trećem sloju na II mjernom mjestu (150 m od izvora). Najveća izmjerena masena koncentracija iznosila je  $17,1 \mu\text{g/g}$ , izmjerena je u prvom sloju na I mjernom mjestu (100 m od izvora), a izmjerena vrijednost je 2 puta veće od izmjerene koncentracije u kontrolnom uzorku (slika 4.).

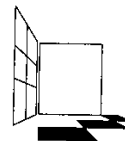
Na slici 5. prikazani su rezultati mjerenja u okolici cementare u Našicama na 4 mjerna mjesta. Mjerno mjesto I nalazi se 200 metara južno od cementare, II – 250 metara južno, III – 200 metara zapadno i IV – 150 metara istočno. Najveća masena koncentracija iznosila je  $17,87 \mu\text{g/g}$ , izmjerena je na mjernom mjestu III u prvom sloju. Najmanja izmjerena koncentracija iznosila je  $8 \mu\text{g/g}$  i izmjerena je na mjernom mjestu IV u trećem sloju.

## ZAKLJUČAK

Dobiveni rezultati pokazuju da su tla u okolici cementne industrije znatno više onečišćena talijem, nego li u kontrolnom području. Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije normalna masena koncentracija talija u tlu iznosi  $2 \mu\text{g/g}$  (7), a sve izmjerene vrijednosti višestruko prelaze tu vrijednost.

## LITERATURA

1. Dolgner, R., Brockhaus, A., Ewers, U., Wiegand, H., Majewski, F., and Soddemann, H.: Repeated surveillance of exposure to thallium in a population living in the vicinity of a cement plant emitting dust containing thallium, *Int Arch Occup Environ Health*, 52 (1983) 79-94.
2. Ewers, U.: Environmental exposure to thallium, *Sci Total Environ*, 71 (1988) 285-292.
3. Mulkey, J. P., and Oehme, F. W.: A review of thallium toxicity. *Vet Hum Toxicol*, 35 (1993) 445-453.
4. Schwartz, JG., Stuckey, JH., Kunkel, SP., Dowd, DC., and Kagan-Mallet, KS.: Poisoning from thallium, *Tex Med*, 84 (1988) 46-48.
5. Hršak, J., Fugaš, M., and Vadić, V.: Soil contamination by Pb, Zn and Cd from lead Smelter, *Environmental monitoring and assessment*, 60 (2000) 359-366.
6. VDI Richtlinie 2119 Blatt 2, *VDI-Handbuch Reinhaltung die Luft* 8 (1972) 1-4.
7. WHO, *Environmental Health Criteria* 182, Thallium, Geneve (1986).



Šimić, D.<sup>1</sup>, Pavlović, M.<sup>1</sup>, Šega, K.<sup>1</sup>, Hršak, J.<sup>1</sup>, Vadić, V.<sup>1</sup>, Šojat, V.<sup>2</sup>

## **Povezanost mortaliteta u starijoj dobi i onečišćenja zraka u Zagrebu**

**Sažetak:** Povezanost onečišćenja zraka [dušikovog dioksida ( $\text{NO}_2$ ), sumporovog dioksida ( $\text{SO}_2$ ) i dima] s općim mortalitetom u osoba starijih od 74 godine bila je statistički značajna u modelima s pojedinim onečišćenjem i modelu koji uključuje sva tri onečišćenja zajedno. Analiza interakcija parova onečišćenja pokazala je da se samo učinak dima mijenja u zavisnosti o razini  $\text{SO}_2$ . Takav rezultat može biti pokazatelj interakcije djelovanja ovih onečišćenja ili posljedica učinka nepoznatih kovarijata (kao npr. ozona ili lebdećih čestica). Samo za  $\text{NO}_2$  snaga povezanosti nije se smanjivala pri analizi povezanosti srednjeročnih komponenata STL dekompozicije vremenskih serija, pa stoga ne može biti objašnjena "učinkom žetve".

## **Association between mortality in the old age and air pollution in the city of Zagreb**

**Summary:** Association between concentrations of air pollutants [nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ), sulfur dioxide ( $\text{SO}_2$ ) and black smoke (BS)] and daily general mortality in persons older than 74 years were significant in both single and multiple pollutant models. Analyses of pairwise interactions between the pollutants revealed only BS effect changing with the levels of  $\text{SO}_2$ . It may be an indicator of interaction between these pollutants, but may also be due to unknown confounders (eg ozone or suspended particles). Only for  $\text{NO}_2$  strength of association did not decline when analyzing mid-term components obtained from the STL decomposition of time-series, and thus cannot be explained by the "harvesting effect".

## **Uvod**

Brojna istraživanja provedena posljednjih desetak godina ukazuju da onečišćenje zraka ima nepovoljan učinak na zdravlje i pri koncentracijama za koje se smatralo da ne dovode do ireverzibilnih zdravstvenih promjena čak i u skupinama osjetljivih osoba [WHO, 2000]. Takvi rezultati motivirali su istraživače na pokretanje

---

<sup>1</sup> Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, ZAGREB

<sup>2</sup> Državni hidrometeorološki zavod, Grič 3, ZAGREB

projekata kao što su APHEA u Europskoj zajednici [Katsouyanni, 1995] i NMMAPS u SAD [Samet i sur., 2000a, 2000b]. Ovim projektima postavljena je osnovna metodologija prikupljanja i analize podataka epidemioloških vremenskih serija. Takve analize provode se i u Hrvatskoj [npr. Jazbec i sur. 1999; Šimić i sur. 1999; Šimić 2001]. Možda najvažnija zamjerka analizi vremenskih serija mortaliteta je što se rezultati iskazuju kao relativna dnevna stopa mortaliteta i iz njih nije moguće procijeniti broj osoba godina izgubljenog života. Ukoliko povišenje koncentracija onečišćenja zraka dovodi do pomaka vremena smrti u skupini posebno osjetljivih osoba, koje bi pri nižim razinama onečišćenja živjele svega nekoliko dana dulje, tada i visoke vrijednosti relativnih dnevnih stopa mortaliteta mogu značiti relativno malen broj izgubljenih osoba godina života. Takvo objašnjenje povezanosti onečišćenja zraka i mortaliteta naziva se "hipoteza žetve" [npr. Quénel i sur, 1999]. Razvoj metoda za procjenu učinka žetve aktivno je područje istraživanja.

U ovom radu prikazani su rezultati analize povezanosti onečišćenja zraka i mortaliteta u dobnoj skupini osoba starijih od 74 godine u gradu Zagrebu u razdoblju od 1995. do 1997. godine. Posebna pažnja posvećena je procjeni mogućeg "učinka žetve".

## Materijal i metode

Podaci o dnevnom mortalitetu preuzeti su od Državnog zavoda za statistiku i sadržavali su dnevni broj umrlih osoba starijih od 74 godine u razdoblju od 1.1.1995. do 31.12.1997. godine. Iz analize su isključene osobe umrle zbog vanjskih uzroka (šifre V01 do Y89 prema Međunarodnoj klasifikaciji bolesti i srodnih zdravstvenih problema – 10. revizija [Hrvatski zavod za javno zdravstvo, 1994]). Podaci o epidemijama gripe preuzeti su iz Epidemiološkog vjesnika [Hrvatski zavod za javno zdravstvo, 1995-1997].

Podaci o meteorološkim prilikama u istom razdoblju preuzeti su od Državnog hidrometeorološkog zavoda. Sastojali su se od minimalne, srednje i maksimalne dnevne temperature, relativne vlage i tlaka zraka mjerenih na postaji na Griču. Podaci o onečišćenju zraka sastojali su se od srednjih dnevnih koncentracija dušikova dioksida ( $\text{NO}_2$ ), sumporova dioksida ( $\text{SO}_2$ ) i dima. Koncentracije su izmjerili djelatnici Jedinice za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada (6 mjernih mjesta za  $\text{NO}_2$  i po 4 za  $\text{SO}_2$  i dim) i Državnog hidrometeorološkog zavoda (dva mjerna mjesta za  $\text{NO}_2$ ). U analizi su korištene dnevne srednje vrijednosti svakog onečišćenja sa svih mjernih mjesta. Nedostajalo je manje od 5% svih podataka. Podaci koji su nedostajali nadopunjeni su prema protokolu projekta APHEA [Katsouyanni, 1996].

U analizi povezanosti mortaliteta i onečišćenja zraka korišten je generalizirani aditivni model (GAM) za Poissonovu distribuciju uz kontrolu iznad-Poissonovog raspršenja [Hastie i Tibshirani, 1990]. Nelinearne aditivne komponente modelirane su kao kubične *spline* funkcije, a izbor modela temeljio se na

korigiranom Akaikeovom informacijskom kriteriju ( $\text{AIC}_c$ ) [Simonoff i Tsai, 1999]. Osnovni model uključivao je sezonalnost i trend, učinke epidemija gripe, dana u tjednu, praznika i pokazatelja meteoroloških prilika [Schwartz i sur, 1996]. Povezanost mortaliteta i onečišćenja zraka analizirana je prvo za svako onečišćenje zraka posebno, a zatim modelom koji je istovremeno uključio sva tri onečišćenja. Interakcija parova onečišćenja modelirana je dodavanjem u konačni model posebnog člana kojim se procjenjuje razlika u veličini učinka između razdoblja u kojima je razina onečišćenja potencijalnog modifikatora bila ispod medijana i razdoblja u kojima je ona bila iznad medijana.

Postojanje učinka "žetve" analizirano je primjenom STL dekompozicije koja koristi neparametrijsku lokalnu regresiju LOESS s varirajućom širinom prozora izgladivanja [Cleveland i sur, 1990]. Svaka vremenska serija rastavljena je na sumu dugoročne komponente (koja predstavlja sezonalnost i trend, uz prozor izgladivanja od 120 dana), srednjeročne komponente (uz širine prozora izgladivanja od 15, 30, 45 i 60 dana) i ostatka. Kad postoji učinak žetve, porastom širine prozora izgladivanja smanjuje se povezanost srednjeročnih komponenata mortaliteta i onečišćenja zraka [Schwartz, 2000].

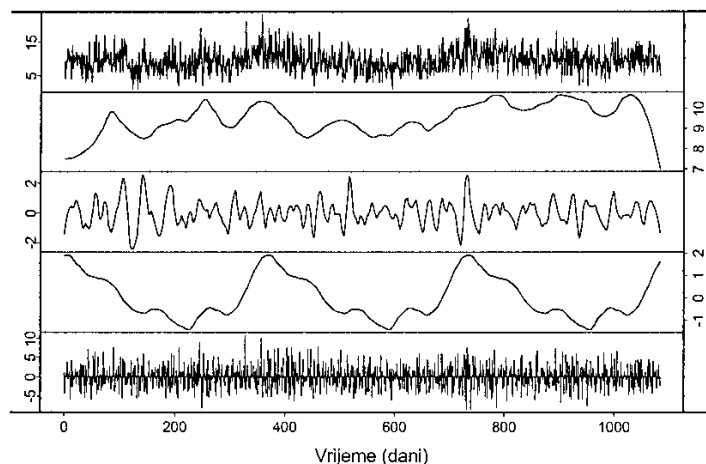
Analize su provedene na PC računalu uz upotrebu programskog sustava S-PLUS 2000 Professional [Venables i Ripley, 1997].

## Rezultati

U Tablici 1. prikazani su rezultati analize povezanosti općeg mortaliteta u dobnoj skupini osoba starijih od 74 godine i onečišćenja zraka iz modela s pojedinačnim onečišćenjem i modela u koji su ušla sva tri onečišćenja zajedno. Tablica prikazuje relativne stope dnevnog mortaliteta i pripadne 95%-tne intervale pouzdanosti za porast koncentracija onečišćenja od pripadnog 5-tog do 95-tog percentila. U modele s po jednim onečišćenjem sva tri onečišćenja ušla su u obliku jednodnevnih koncentracija. Za  $\text{NO}_2$  to je bila koncentracija tekućeg dana (modelirana

**Tablica 1.** Relativne stope općeg mortaliteta u dobnoj skupini osoba starijih od 74 godine (RR) povezane s porastom koncentracije onečišćenja zraka od 5-tog do 95-tog percentila.

| Onečišćenje   | Model       | RR     | 95% interval pouzdanosti |        |
|---------------|-------------|--------|--------------------------|--------|
| $\text{NO}_2$ | pojedinačni | 1,1289 | 1,0533                   | 1,2099 |
|               | zajednički  | 1,0797 | 1,0390                   | 1,1220 |
| $\text{SO}_2$ | pojedinačni | 1,0002 | 0,9359                   | 1,0690 |
|               | zajednički  | 0,9779 | 0,9314                   | 1,0267 |
| dim           | pojedinačni | 1,0420 | 0,9596                   | 1,1314 |
|               | zajednički  | 0,9761 | 0,8943                   | 1,0654 |

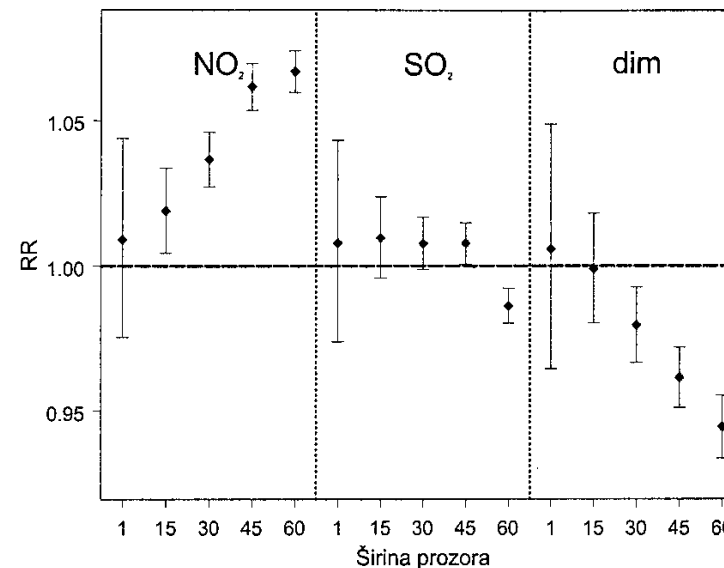


Slika 1. STL dekompozicija ukupnog mortaliteta u dobnoj skupini osoba starijih od 74 godine. Odozgo prema dolje slike redom prikazuju: originalne podatke, dugoročnu komponentu (trend, prozor izgladivanja 120 dana), srednjeročnu komponentu (prozor izgladivanja 30 dana), sezonalnu komponentu (prozor izgladivanja 120 dana) i ostatak.

linearno), a za  $\text{SO}_2$  i dim koncentracija prethodnog dana (modelirana *spline* funkcijom s tri, odnosno četiri stupnja slobode). U model koji je uključio sva tri onečišćenja  $\text{NO}_2$  je ušao kao dvodnevna koncentracija (četiri stupnja slobode), dok su za  $\text{SO}_2$  i dim najbolji prediktori bile jednodnevne koncentracije prethodnog dana (po četiri stupnja slobode). Kao što je i očekivano, procjene temeljem modela koji uključuje sva tri onečišćenja zajedno, dakle procjene dijela učinka svakog onečišćenja koji se ne može objasniti ostalim onečišćenjima, niže su od procjena iz modela koji uključuju svako onečišćenje pojedinačno. Iako su sva tri onečišćenja statistički značajno doprinosila objašnjenju varijabilnosti u općem mortalitetu, za  $\text{SO}_2$  i dim relativne stope mortaliteta unutar raspona od 5-tog do 95-tog percentila koncentracija ( $\text{SO}_2$ : 10,5-57,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; dim: 9,5-58,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) nisu statistički značajno odstupale od 1. Samo relativna stopa mortaliteta za promjenu koncentracije  $\text{NO}_2$  od 5-tog do 95-tog percentila (14,1-55,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) bila je statistički značajna, kako iz modela s jednim onečišćenjem, tako i nakon kontrole učinka ostala dva onečišćenja.

Analizom interakcije parova onečišćenja dobivena je samo jedna statistički značajna interakcija. Učinak dima ovisio je o koncentraciji  $\text{SO}_2$  uz  $p < 0,02$ . Pri koncentracijama  $\text{SO}_2$  iznad medijana (28,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) relativna stopa mortaliteta povezana s porastom koncentracije dima rasla je dodatnih 4% na svakih 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dima (u odnosu na relativnu stopu mortaliteta za dane kada su koncentracije  $\text{SO}_2$  bile ispod medijana).

Slika 1. prikazuje originalne podatke i STL dekompoziciju mortaliteta sa širinom prozora izgladivanja srednjeročne komponente od 30 dana. Srednji graf predstavlja srednjeročnu komponentu. Za šire prozore izgladivanja ta je komponenta glada, a za uže prozore izgladivanja manje glatka. Na isti način dekomponirane su sve vremenske serije.



Slika 2. Relativne stope dnevnog mortaliteta u skupini osoba starijih od 74 godine povezane s porastom koncentracije onečišćenja zraka od 30 do 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i 95%-tni intervali pouzdanosti za različite širine prozora pri procjeni srednjeročnih komponenta u STL algoritmu.

Rezultati analize učinka žetve prikazani su grafički na slici 2. Slika prikazuje relativne stope mortaliteta i pripadne 95%-tne intervale pouzdanosti u zavisnosti o širini prozora izgladivanja korištenih srednjeročnih komponenta. Širina prozora od 1 dan odnosi se na rezultat iz polaznih modela s po jednim onečišćenjem. Obzirom da modeli nisu bili linearni, a širenjem prozora izgladivanja smanjuje se raspon vrijednosti, relativne stope iskazane su na porast koncentracije onečišćenja od 30 do 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , dakle vrijednosti unutar raspona svih analiziranih srednjeročnih komponenta. Samo za  $\text{NO}_2$  opažamo porast relativnih stopa s proširivanjem prozora izgladivanja. To znači da se povezanost  $\text{NO}_2$  i mortaliteta ne može objasniti posmakom vremena smrti, barem ne posmakom kraćim od mjesec do dva (kolike su širine korištenih prozora izgladivanja).

## Diskusija

Sva su tri onečišćenja zraka bila statistički značajno povezana s općim mortalitetom u osoba starijih od 74 godine. Međutim, za  $\text{SO}_2$  i dim povezanost je bila izrazito nelinearna, tako da se relativna stopa mortaliteta povezana s porastom koncentracija od 5-tog do 95-tog percentila nije statistički značajno razlikovala od 1. Pri interpretaciji takvog rezultata treba imati na umu da su izglađujuće *spline* funkcije, kao i drugi linearni izglađivači, nestabilne na rubu raspona vrijednosti. Dakle, ipak ne možemo tvrditi da su  $\text{SO}_2$  i dim značajno povezani s mortalitetom. Za  $\text{NO}_2$  je povezanost bila statistički značajna i u modelu s pojedinačnim onečišćenjem i nakon kontrole utjecaja  $\text{SO}_2$  i dima. Ipak, uključivanjem  $\text{SO}_2$  i dima u model procjena veličine učinka  $\text{NO}_2$  je smanjena. U primijenjenom nelinearnom modelu nije bilo indikacija o postojanju praga učinka ni pri najnižim opaženim koncentracijama  $\text{NO}_2$ . Bitno je i napomenuti da su tokom analiziranog razdoblja razine  $\text{SO}_2$  i dima bile u potpunosti unutar preporučenih vrijednosti. Za  $\text{NO}_2$  su one pak bile neznatno iznad preporučenih, ali znatno ispod graničnih vrijednosti.

Uočena interakcija  $\text{SO}_2$  i dima biološki je plauzibilna. Naime koncentracije dima predstavljaju lebdeće čestice čiji učinak na zdravlje može u znatnoj mjeri ovisiti o spojevima adsorbiranim na njihovu površinu. Pri visokim razinama  $\text{SO}_2$  može se očekivati da su lebdeće čestice kiseliye, te da se time pojačava njihov nepovoljan učinak na zdravlje. Uzevši u obzir prethodni rezultat o (ne)povezanosti dima i mortaliteta, mogli bismo zaključiti da su možda ipak koncentracije dima povezane s mortalitetom, ali samo pri visokim koncentracijama  $\text{SO}_2$ .

Analizom STL dekompozicija analiziranih vremenskih serija samo za  $\text{NO}_2$  je utvrđeno da se opaženi učinak ne može objasniti učinkom žetve. Za  $\text{SO}_2$  i dim nisu utvrđeni dugoročniji učinci na mortalitet. Za lebdeće čestice rezultat sličan našem za  $\text{NO}_2$  izvjestio je Schwartz (2000).

Postojeća regulativa onečišćenja zraka bazira se na određivanju preporučenih i graničnih vrijednosti, pri čemu se pretpostavlja da pri razinama onečišćenja zraka ispod preporučenih nema ireverzibilnih učinaka na zdravlje čak ni u osjetljivim skupinama. Rezultati novijih istraživanja epidemioloških vremenskih serija ukazuju, međutim, da ne postoji prag učinka onečišćenja zraka. Pri tom se dobiveni rezultati ne mogu tumačiti učinkom žetve, tj. kratkoročnim posmakom vremena smrti u izrazito osjetljivim skupinama. U svjetlu tih rezultata, Pope (2000) sugerira da bi regulativu za zaštitu zraka trebalo zasnivati na konceptu "prihvatljivog rizika", a ne "izostanka rizika". Zato su nužne objektivne procjene oblika krivulje doza-odgovor i veličine učinka onečišćenja zraka na zdravlje. Iako temeljem procijenjenih relativnih stopa mortaliteta možemo zaključivati o veličini učinka, ipak bi bilo interesantno procijeniti i utjecaj onečišćenja zraka na dužinu života. U Hrvatskoj postoji nekoliko longitudinalnih epidemioloških studija koje uključuju urbano stanovništvo u gradovima u kojima se sustavno prati onečišćenje zraka. Povezivanjem takvih epidemioloških podataka i podataka o onečišćenju zraka mogao bi se potražiti odgovor na pitanje koliki je broj izgubljenih osoba godina života povezanih s onečišćenjem zraka.

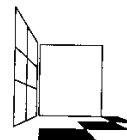
## Zahvala

Istraživanja su provedena u okviru tema trajne istraživačke djelatnosti 00220307, 00220201 i 00220202 Ministarstva znanosti i tehnologije RH.

## Literatura

1. Cleveland RB, Cleveland WS, McRae JE, Terpening I. STL: A seasonal-trend decomposition procedure based on LOESS. *J Off Stat* 1990; 6: 3-73.
2. Hastie TJ, Tibshirani RJ. *Generalized Additive Models*. London: Chapman & Hall, 1990.
3. Hrvatski zavod za javno zdravstvo. Međunarodna klasifikacija bolesti i srodnih zdravstvenih problema. 10. revizija. Zagreb: Medicinska naklada, 1994.
4. Hrvatski zavod za javno zdravstvo. Zarazne bolesti u Republici Hrvatskoj (4 5. mjesec 1995; 12. mjesec 1995. do 4. mjesec 1996; 1 5. mjesec 1997) *Epidemiol vjesn* 1995; 3 5, 12 % 1996; 1 4 % 1997; 1 5.
5. Jazbec A, Šimić D, Hršak J i sur. Short-term effects of air pollution on the number of emergency asthma cases in Zagreb, Croatia. *Arh Hig Rada Toksikol* 1999; 50: 171-82.
6. Katsouyanni K, Zmirou D, Spix C i sur. Short-term effects of air pollution on health — a European approach using epidemiological time series data — the APHEA project — background, objectives, design. *Eur Respir J* 1995; 8: 1030-8.
7. Katsouyanni K, Schwartz J, Spix C i sur. Short-term effects of air pollution on health: a European approach using epidemiological time-series data: the APHEA protocol. *J Epidemiol Comm Health* 1996; 50 (Suppl 1): S12-8.
8. Quénel P, Zmirou D, Dab W, Le Tertre A, Medina S. Premature deaths and long-term mortality effects of air pollution. *Int J Epidemiol* 1999; 28: 362.
9. Pope CA. Particulate matter-mortality exposure-response relations and threshold. *Am J Epidemiol* 2000; 152: 407-12.
10. Samet JM, Dominici F, Zeger SL, Schwartz J, Dockery DW. The National Morbidity, Mortality and Air Pollution Study. Part I: Methods and Methodological Issues. Research Report 94. Cambridge MA, Health Effects Institute, 2000a.
11. Samet JM, Zeger SL, Dominici F i sur. The National Morbidity, Mortality and Air Pollution Study. Part II: Morbidity, Mortality, and Air Pollution in the United States. Research Report 94. Cambridge MA, Health Effects Institute, 2000b.
12. Schwartz J, Spix C, Bacharova L i sur. Methodological issues in studies of air pollution and daily counts of deaths or hospital admissions. *J Epidemiol Comm Health* 1996; 50 (Suppl 1): S3-11.
13. Schwartz J. Harvesting and long term exposure effects in the relation between air pollution and health. *Am J Epidemiol* 2000; 151: 440-8.
14. Simonoff JS, Tsai CL. Semiparametric and additive model selection using an improved Akaike information criterion. *J Comput Graph Stat* 1999; 8: 22-40.

15. Šimić D, Pavlović M, Jazbec A i sur. Utjecaj onečišćenja zraka na učestalost pogoršanja simptoma opstruktivne bolesti pluća u odraslih osoba. U: Valić F, Šega K (ur.) Zbornik radova Drugog hrvatskog znanstveno-stručnog skupa Zaštita zraka '99, Šibenik, 22 rujna 1999. Zagreb: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 1999, 347-54.
16. Šimić D. Povezanost onečišćenja zraka i smrtnosti u gradu Zagrebu [disertacija]. Zagreb: Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2001. Mentor: D. Ivanković.
17. Venables WN, Ripley BD. Modern Applied Statistics with S-PLUS. 2. izdanje. New York: Springer Verlag, 1997.
18. WHO. Guidelines For Air Quality. Geneva: WHO, 2000 <http://www.who.int/peh>.



TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
**ZAŠTITA ZRAKA '01**  
 Šibenik, 26.-29. rujna 2001.

Miščević, Lj.<sup>1</sup>, Hrabak-Tumpa, G.<sup>2</sup>, Sijerković, M.<sup>2</sup>

## Meteorološki čimbenici i ekološka gradnja

**Sažetak:** U radu se daju određeni meteorološki čimbenici kao podloga projektiranja ekološkog načina gradnje.

Potrošnja energije za zagrijavanje odnosno hlađenje prostora u kojem se živi i radi prvenstveno je u svezi temperature zraka kao osnovnim klimatološkim čimbenikom. Potreba za energijom i njena upotreba, nužno uzrokuje veće ili manje onečišćenje okoliša. Primjena obnovljivih izvora energije može upravo tu negativnu komponentu svesti na minimum.

Na području Hrvatske postoje u posljednjih petnaestak godina stručni i profesionalni projekti u kojima se prate meteorološki čimbenici u svrhu njihove primjene u energetske i ekološke gradnje.

## Meteorological Facts and Ecology Buildings

**Summary:** In this work are given certain meteorological facts as a basis for construction under ecological premises.

Energy consumption used for heating and/or cooling of living environments primarily is in connection with air temperature as a basic climatological fact. Energy consumption necessarily causes more or less environment pollution. Application of renewed energy sources can reduce that negative component to minimum.

In the Republic of Croatia during last fifteen years we count some educational, professional and research projects in which meteorological data were relevant for creating simulations and estimations of energy and ecology efficiency.

## 1. UVOD

Poticanje racionalnog gospodarenja prostorom i energijske učinkovitosti može se provoditi samo principom održivog razvoja, uštedom energije i uvođenjem novih tehnologija. Prvenstveno se tu radi o korištenju obnovljivih izvora energije: Sunca, vjetra, vodotoka i to na načelima ekološkog gospodarenja okolišem. Meteorološki čimbenici kao što su stupanj-dan hlađenja odnosno grijanja te broj sati sijanja Sunca mogu dati određene pokazatelje načina i učinkovitosti ekološke gradnje.

1 Arhitektonski fakultet, ZAGREB

2 Državni hidrometeorološki zavod, ZAGREB

Sunčeva energija služi kao pasivan ali i aktivan čimbenik grijanja i osvjetljavanja prostora u kojem radimo i živimo te je nužno poznavanje njene prostorno-vremenske razdiobe. Upravo stoga temeljem izabrana četiri lokaliteta Hrvatske i meteoroloških vrijednosti izmjerenih na promatranim meteorološkim postajama, može se dobiti uvid u primjenu ekološke gradnje na području Hrvatske.

## 2. METEOROLOŠKI ČIMBENICI

### 2.1. Temperatura zraka

Pokretač svih atmosferskih procesa je toplinska energija. Toplinsko stanje atmosfere izražava se pomoću stupnja topline - temperature zraka. Mjeri se pomoću termometra (klasčnom metodom ili pomoću automatske meteorološke stanice) a izražava se u stupnjevima Celzusa ( $^{\circ}\text{C}$ ). Glavni izvor topline atmosfere je Sunce koje daje preko 99 % ukupne količine topline i to u obliku elektromagnetskih valova. Pri dolasku energije do tla ili neke druge podloge, dio se energije reflektira a dio apsorbira. Površinski sloj zagrijava atmosferu i tlo a manji dio energije potroši se za isparavanje iz tla i biljaka.

U ovom su radu promatrana odstupanja srednjih dnevnih temperatura zraka od određene vrijednosti.

Stupanj dan grijanja definiran je pomoću relacije:

$$\Delta t_G = 15 - t_{\text{sred}} \quad (^{\circ}\text{C}) \quad (1)$$

dok je stupanj dan hlađenja definiran kao:

$$\Delta t_H = t_{\text{sred}} - 21, \quad (^{\circ}\text{C}) \quad (2)$$

gdje je  $t_{\text{sred}}$  - srednja dnevna temperatura zraka.

Promatrani su nizovi mjerenja temperature zraka meteoroloških postaja: Zagreb, Osijek, Rijeka, Dubrovnik i Hvar. Za sve je meteorološke postaje promatran niz 1981-1990. i svakom danu godine pridružena je vrijednost  $t_{\text{sred}}$  srednje dnevne temperature kao prosječna vrijednost 10 - godišnjeg razdoblja.

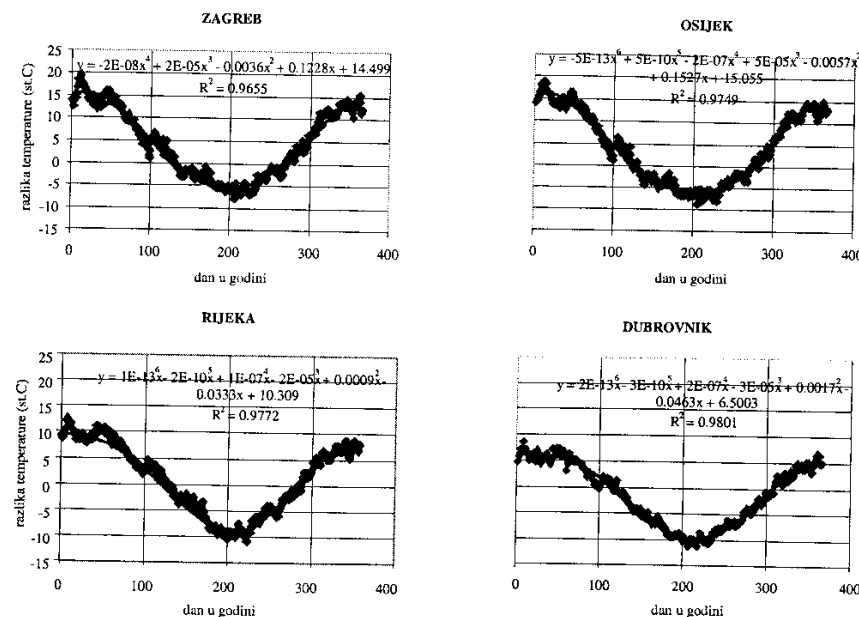
Na slici 1. dan je grafički prikaz godišnjeg hoda stupanj dan grijanja a na slici 2. stupanj dan hlađenja.

Svim vrijednostima srednjih dnevnih temperatura pridružena je teorijska krivulja četvrtog do šestog stupnja godišnjeg stupanj dan grijanja odnosno hlađenja kao i korelacija između eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti. Za sve one dane u kojima je izračunata vrijednost stupanj dan  $> 0$  potrebno je grijanje odnosno hlađenje.

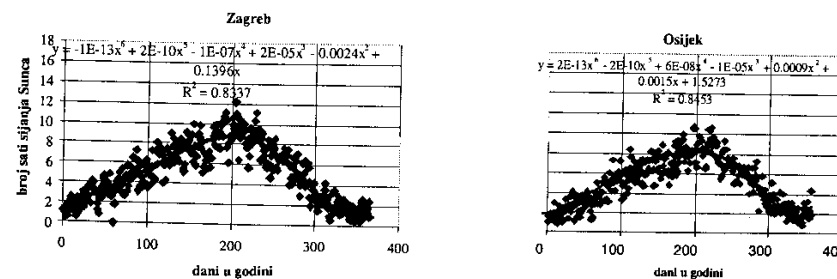
Prema srednjim vrijednostima odstupanja temperature zraka na području Zagreba potrebno je tijekom godine u 226 dana grijati prostorije u kojima boravimo i radimo, a u 31 danu hladiti. Na području Osijeka grijanje je, u prosjeku, potrebno tijekom 219 dana a hlađenje u 42 dana (utjecaj kontinentalne klime doprinosi da se u gotovo 40 % više ljetnih dana trebaju hladiti prostorije boravka

i rada u istočnom nego li u zapadnom dijelu naše zemlje). Na području sjevernog Jadrana (prema podacima meteorološke postaje Rijeka) grijanje je potrebno tijekom godine u 200 dana, a hlađenje tijekom ljetnih 66 dana. Na području južnog Jadrana promatrane su meteorološke prilike na dvije lokacije: Dubrovnik i Hvar. U Dubrovniku je potrebno grijanje tijekom 176 dana a na Hvaru tijekom 181 dana. Broj dana s hlađenjem također je približno jednak: u Dubrovniku tijekom 108 dana a na Hvaru tijekom 111 dana.

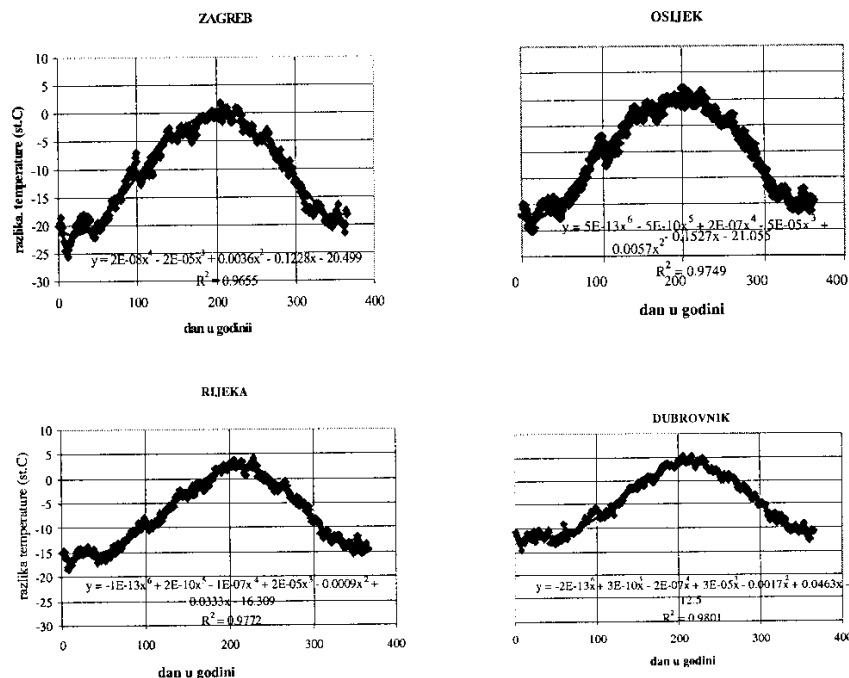
Zbog ograničenosti prostora na slikama 1.-3. dan je prikaz meteoroloških vrijednosti južnog Jadrana samo za postaju Dubrovnik a ne i Hvara.



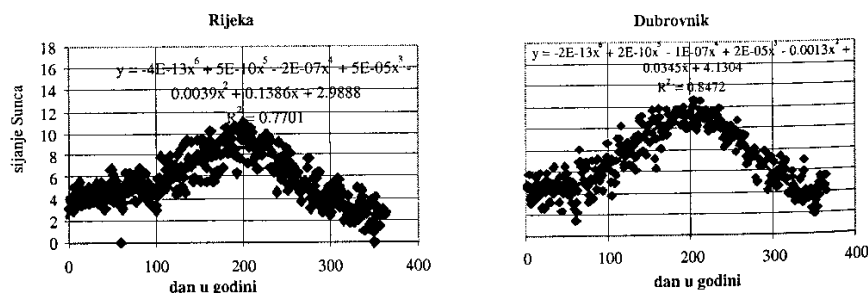
Slika 1. Godišnji hod stupanj dan grijanja na određenim lokacijama Hrvatske, 1981-1990.



Slika 3/1. Godišnji hod broja sati sijanja sunca na postajama kopnene Hrvatske, 1981-1990.



Slika 2. Godišnji hod stupanj dan hlađenja na određenim lokacijama Hrvatske, 1981-1990.



Sl.3/2. Godišnji hod broja sati sijanja sunca na sjevernom i južnom Jadranu

Posebno bi trebalo obratiti pažnju i na intenzitet grijanja (količina potrebne topline po pojedinom danu) koje ovisi kako o temperaturnim prilikama tako i o režimu strujanja.

## 2.2. Sunčevo zračenje i osunčavanje

Sunčeva energija koja, nakon prolaska kroz atmosferu, dolazi do površine Zemlje, u obliku je izravnog i raspršenog zračenja. Jakost raspršenog zračenja u svezi je prozračnosti atmosfere. Što je prozračnost slabija (veće raspršenje) to je manja količina energije koju donosi izravno Sunčevo zračenje (energija raspršenog zračenja je veća).

Osunčavanje je trajanje Sunčevog zračenja koje izravno dopire do površine Zemlje. Ovisi o otvorenosti horizonta, duljini vidnog polja dana, zemljopisnoj širini i naoblaci.

Godišnje trajanje sijanja Sunca je, na području naše zemlje, od 1700 (Gorski Kotar) do 2750 sati (vanjski otoci Dalmacije).

U ovom se radu daju srednje vrijednosti sijanja Sunca tijekom pojedinog dana u godini, ali i srednji godišnji broj sati sijanja Sunca po promatranim lokacijama. Vrijednosti su prikazane na slici 3. gdje je dana i teorijska krivulja srednjeg broja sati sijanja Sunca kao i vrijednosti koeficijenta korelacije. U tablici 1. nalaze se vrijednosti srednjeg godišnjeg ukupnog trajanja sijanja Sunca za promatrane lokacije kao i maksimalno i minimalno srednje dnevno trajanje sijanja Sunca. U zagradi je redni broj dana u godini u kojem treba očekivati maksimalno dnevno trajanje sijanja Sunca.

Tablica 1. Srednje godišnje te srednje maksimalno i minimalno dnevno trajanje sijanja Sunca, (sati), 1981-1990.

| met.postaja        | Zagreb     | Osijek     | Rijeka     | Dubrovnik  | Hvar       |
|--------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| god. sijanje Sunca | 1897,5     | 1816,6     | 2241,8     | 2625,1     | 2740,8     |
| max.dnevno         | 11,2 (229) | 10,3 (206) | 11,8 (204) | 12,7 (205) | 13,4 (204) |
| min.dnevno         | < 0,5      | < 0,5      | 0,8        | 1,5 (60)   | 0,7 (60)   |

Iz gornje se tablice vidi da se najdulje godišnje trajanje sijanja Sunca treba očekivati na području Hvara (u prosjeku tijekom 2741 sat godišnje) a najkraće na istočnom kontinentalnom dijelu naše zemlje. Najduže dnevno sijanje Sunca treba očekivati početkom srpnja (na području južnog Jadrana i do 13,5 sati) dok u kontinentalnom dijelu zemlje krajem ili početkom godine može biti prosječno manje od jednog sata sijanja Sunca.

Za primjenu Sunčane energije potrebno je poznavati i odnos sijanja Sunca u svezi dijela dana – nagnutosti zraka Sunca prema horizontalnoj površini.

## 3. EKOLOŠKA GRADNJA

Ekološku gradnju definiraju strogi kriteriji o zdravim materijalima, racionalnoj izvedbi građevine, građevne fizike i posebno energetske učinkovitosti u kontekstu održivog razvitka. Arhitektura se uz preduvjet odgovarajućeg prostornog

planiranja i urbanizma koncipira kao energana - medij koji proizvodi i skladišti energiju. Visokovrijednom toplinskom zaštitom koja je preduvjet učinkovite i isplative uporabe Sunčeve energije postižu se velike uštede energije i sukladno globalnom udjelu znatno se smanjuje onečišćenje zraka i okoliša u cjelini.

Meteorološki čimbenici su relevantni i neizostavni ulazni podaci svake stručne, a posebice znanstvene procjene i simulacije rezultata energetske i ekološke učinkovitosti koja uključuje i parametre za valorizaciju modela zaštite zraka. Definiranje stupanj dana grijanja odnosno hlađenja kao znanstveno utemeljenih podataka, omogućava realno dimenzioniranje arhitektonsko-građevinskih i instalacijskih komponenti građevine za grijanje i/ili hlađenje prostora. Na taj se način realno mogu procijeniti energetske potrebe i troškovi, a zagađenje zraka i sveobuhvatno očuvanje okoliša se svodi u propisane granice održivosti.

Uz toplinsku udobnost, Sunčevo zračenje svojim vidljivim dijelom spektra omogućava svjetlosnu udobnost, odnosno potrebno prirodno osvjetljenje koje je energetske i ekološke iznimno značajno. Istraživanje potrebe i nužnosti prirodnog osvjetljenja prije svega zbog zdravstvenih razloga očuvanja vida u radnim prostorima donosi u konceptualnom pristupu arhitekturi nove metodološke i projektantske mjere koje imaju refleksiju u suvremenom zakonodavstvu visokorazvijenih zemalja.

U *business-as-usual* scenariju iz Sunčeve energije se planira oko 3 PJ toplinske energije u 2030. godini, a u istoj se godini po *mitigation* scenariju planira čak oko 5,5 PJ Sunčeve energije. U tim scenarijima Europske zajednice predviđeno je dodatno poboljšanje toplinske izolacije, a posljedično i odgovarajuće smanjenje emisija štetnih stakleničkih plinova. U prvospomenutom za 15%, a u drugom za 10% do konca planorskog razdoblja. Treba napomenuti da je u općoj potrošnji u 1998. godini potrošeno 67,0 PJ od sveukupne energetske potrošnje, a od toga se, samo na zagrijavanje i potrošnju sanitarne vode i prostora troši oko 70%.

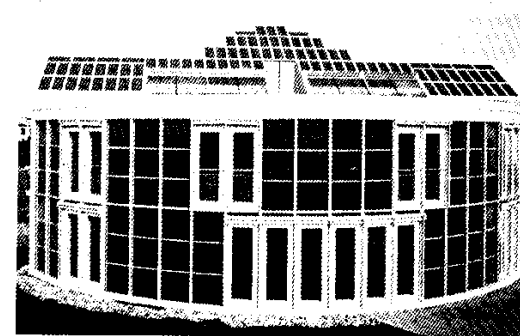
U prvom nacionalnom izvješću o promjeni klime, u vezi s obvezama Republike Hrvatske prema Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC), u polaznim postavkama i ciljevima u okviru Programa mjera za ublažavanje klimatskih promjena navodi se: "Dugoročni temeljni cilj Hrvatske u pogledu pitanja klime je: Ublažavanje klimatskih promjena u skladu s preuzetim međunarodnim obvezama na način koji omogućava gospodarski razvoj na održivi način. Ka ostvarenju općeg cilja postavlja se kratkoročni cilj za razdoblje 2008.-2012. godine: Smanjenje emisije plinova staklenika za 5 % u odnosu na temeljnu godinu, uvažavajući prilike polaznog razdoblja i ostale nacionalne osobitosti."

Od mjera za smanjenje emisija plinova staklenika, najveća se smanjenja mogu ostvariti u sektoru kućanstva i elektroenergetike primjenom mjera učinkovitosti i obnovljivih izvora energije. Najjeftinije i ekonomski isplative su mjere povećanja učinkovitosti i primjene Sunčeve energije u kućanstvima. Mjera „plinskog scenarija“ razvoja elektroenergetskog sektora ima također velik potencijal smanjenja emisija.

Unatrag petnaestak godina u Hrvatskoj možemo izdvojiti više projekata koji su bili kratkoročno provedeni i nekoliko koji su trajni edukacijski i stručni, odnosno znanstvenoistraživački. U svima su meteorološki čimbenici sastavni dio. Nacionalni energetske program za obnovljive izvore energije (NEP) za Vladu Republike Hrvatske provodi Energetski institut Hrvoje Požar. Uz osam programa koji su dovršeni 1998. godine, program energetske učinkovitosti u zgradarstvu (KUEN) i posebno program za Sunčevu energiju (SUNEN) su najreferentniji za temu ovoga rada.



Slika 4. Niskoenergetska obiteljska kuća s pasivnim, aktivnim, fotonaponskim i sustavom za prikupljanje oborinskih voda



Slika 5. Energetski samodostatna obiteljska kuća u Freiburgu

Suvremena arhitektonska ostvarenja bilježe inteligentna energetska i ekološka održiva rješenja. U konceptu energetske učinkovitosti djeluju integrirani pasivni i aktivni sustavi za pretvorbu Sunčeve energije i drugih obnovljivih izvora, a u ekološkom kontekstu su iznimno važni sustavi za uporabu oborinske vode (Sl.4.). Danas je jedna od najsofisticiranijih energetska samodostatnih građevina obiteljska kuća u Freiburgu s pasivnim i aktivnim arhitektonsko-gradjevnim i instalacijskim sunčanim i drugim sustavima za zagrijavanje i hlađenje. Primijenjena rješenja za danas još prilično skupa i neselektivna proizvedena, ali unatrag desetak godina isti sustavi su već učinkovitiji i jeftiniji (Sl. 5.).

#### 4. ZAKLJUČAK

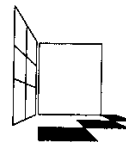
Za postaje Zagreb, Osijek, Rijeku i Split rađena je analiza mjesečne potrošnje električne energije i srednje mjesečne temperature zraka [6] a dobivena korelacija iznosila je do 90 %. Prema podacima HEP-a [18] energetski sektor uzrok je 97 % emisije  $\text{SO}_2$ . Prati li se udio povećanja proizvodnje električne energije iz hidroelektrana i emisija  $\text{SO}_2$  tada možemo zamijetiti obrnuti trend [15]. Ovo ukazuje da povećanje udjela obnovljivih izvora, kao pogonskog goriva za zagrijavanje odnosno hlađenje prostora u kojem živimo i radimo, može znatno doprinijeti čistijem okolišu. Prvenstveno se tu radi o ekološkoj gradnji objekata i upotrebe kako Sunčeve topline tako i oborinske vode. Naime, kompletna oborinska voda može služiti kao sanitarna voda. Stupanj dan hlađenja odnosno grijanja ukazuje na količinu potrebne energije u određenom dobu godine a broj sati sijanja Sunca na moguć izvor kako pasivne tako i aktivne energije. Potencijal primjene sunčeve energije je najznačajniji u primorskim županijama. Posebno je povoljna mogućnost primjene u uslužnom sektoru što turizmu kao strateškoj gospodarskoj grani u tom smislu najavljuje još povoljniji ekonomski i još važniji ekološki razvitak.

#### 5. LITERATURA

1. Goulding, R.John, Lewis, J.Owen, Steemers, C.Theo, 1992.: *Energy Conscious Design*, ECSC-EEC-EAEC, Brussels, B.T.Batsford Ltd for CEC, London, ISBN 0 7134 69196, 135 str.
2. Goulding, R.John, Lewis, J.Owen, Steemers, C.Theo, 1992.: *Energy in Architecture*, "The European Passive Solar Handbook", ECSC-EEC-EAEC, Brussels, Commission of the European Communities, B.T.Batsford Ltd, London, ISBN 0 7134 69188, 339 str
3. Faninger, G., i suradnici: Franković, B., Jecelj, I., Krainer, A., Magađ, O., Mišćević, Lj., Mutzl, J., Novak, P., Orel, B., pok. Pažanin, J., Zerbs, K., 1992.: *Energetic and Environmental Assessment of Buildings and Settlements*, Research Centre Seibersdorf, Institut für Interdisziplinäre Forschung und Fortbildung, Klagenfurt, Austria
4. Hrabak-Tumpa Gordana, B. Gelo, 1997: *Meteorološki čimbenici, zagađenje zraka*

- i dalekovodna mreža Hrvatske, *Zaštita zraka* 1997, Crikvenica, 459-466.
5. Hrabak-Tumpa Gordana, I. Vuković, S. Ivatek-Šahdan, 1999: *Klimatski čimbenici kao podloga projektiranja HE Podsused*, III konferencija o vodama Hrvatske od Jadrana do Dunava, Dubrovnik, 842-852.
6. Hrabak-Tumpa Gordana, S. Ivatek-Šahdan, M. Sijerković, 1999: *Elektroenergetski sustav, meteorološki čimbenici i zaštita okoliša*, *Zaštita zraka* 1999, Šibenik, 425-432.
7. Mišćević, Lj., 1992.: *Unapređenje zaštite čovjekove okoline energetskim i ekološkim pristupom u urbanističkom planiranju i arhitektonskom projektiranju*, Zbornik radova međunarodnog kongresa "Energija i zaštita čovjekove okoline", Opatija, Knjiga II, str. 77 - 88
8. Mišćević, Lj., 1993.: *Bioclimatic rehabilitation of dwellings in Croatia*, *Sun at work in Europe*, Vol. 8, No. 3, (TFC), Birmingham, UK, ISSN 0269 1159
9. Mišćević, Lj., 1994.: *Arhitektonski i urbanistički energetska ekološka uvjeti izgradnje*, Zbornik radova simpozija "Uvjeti kvalitetne izgradnje hrvatskih regija", Savez energetičara Hrvatske (SEH), ISDBN 953-6224-01-1, UDK 69.05(497.5)(063)(082), Zagreb, 23-31.
10. Mišćević, Lj., 1994.: *Suvremene energetska ekološka koncepcije i materijali u arhitekturi*, Zbornik radova simpozija "Uvjeti kvalitetne obnove hrvatskih regija", SEH, Zagreb, 32-40.
11. Mišćević, Lj. 1994.: *Arhitektonski i urbanistički energetska ekološka uvjeti izgradnje*, Zbornik radova simpozija "Uvjeti kvalitetne izgradnje hrvatskih regija", Savez energetičara Hrvatske (SEH), ISDBN 953-6224-01-1, UDK 69.05(497.5)(063)(082), Zagreb, 23-31.
12. Mišćević, Lj., 1995.: *Toplinska i svjetlosna udobnost bioklimatske arhitekture*, Zbornik radova simpozija "Klima i zdravlje", Savez energetičara Hrvatske (SEH), ISDBN 953-6224-03-8, UDK 628.8(063)(082), 613.5(063)(082) Zagreb, 148-156.
13. Mišćević, Lj. 1998.: *Pasivna uporaba sunčeve energije u Hrvatskoj - Nacionalni energetski program SUNEN*, *Energija i zaštita okoliša*, Zbornik međunarodnog kongresa, Vol II., Opatija, 295-303.
14. *Sun at Work in Europe*, Vol. 7, No. 3, Vol. 7, No. 4, The Franklin Company Consultants Ltd., (TFC), Birmingham, 1992., UK, ISSN 0269 1159
15. Vuković Ivo, G. Hrabak-Tumpa, S. Ivatek-Šahdan, 1999: *Oborinske prilike i proizvodnja električne energije u hidroelektranama Dalmacije*, II konferencija o vodama Hrvatske od Jadrana do Dunava, Dubrovnik, 859-864.
16. DHMZ, 1981-1990.: *Meteorološki podaci*, Zagreb.
17. *Prvo nacionalno izvješće o promjeni klime*, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja, Ekonerg, (Radna verzija za raspravu), Zagreb, travanj 2001.
18. "Vjesnik", HEP; br. 62-100.

*Kakvoća zraka u funkciji turizma*



Špirić, Z.<sup>1</sup>

## Bio-monitoring – Potpora razvoju turizma u Hrvatskoj

**Ključne riječi:** bio-monitoring, lišajevi, kakvoća zraka, turizam, održivi razvoj

**Sažetak:** *Dosadašnja iskustava u razvoju i primjeni bio-monitoringa lišajevima, koji se za sada u Hrvatskoj koristi jedino za potrebe praćenja i procjene utjecaja djelatnosti naftnog rudarstva na okoliš, ukazuju na goleme mogućnosti bio-monitoringa u osiguranju velikog broja informacija i podataka važnih za definiranje gospodarskog razvoja temeljenog na načelima održivog razvoja.*

*Razvoju turizma u Hrvatskoj pristupa se sa dva osnovna, međusobno sučeljena polazišta: prvo se (dominirajuće) temelji na turizmu zasnovanom na očuvanom okolišu kao jednoj od najpoželjnijih gospodarskih djelatnosti, i drugo, koje se temelji na bojazni da, posebice masovni turizam, uz izostanak očekivanih financijskih rezultata, predstavlja najznačajniji izvor onečišćenja i ugrožavanja ekosustava Hrvatske.*

*U cilju razrješenja ovih dvojbi, bio-monitoringom je moguće osigurati veliki broj pouzdanih rezultata ekoloških mjerenja uz relativno niske troškove, pa je potrebno razmotriti potrebu, mogućnost i opravdanost primjene bio-monitoringa kao snažne i važne poluge razvoja turizma i zaštite okoliša u Hrvatskoj.*

**Summary:** *In order to monitor and control the efficiency of petroleum industrial facilities at INA-Naftaplin, Croatia, a comprehensive environmental monitoring programme, including air control, has been established. In the present study, an alternative methodology for monitoring contamination in air by using biomonitors was employed. Our findings confirm that lichens can successfully be used as biomonitors of air pollution in petroleum industry as well as in the Croatian sustainable tourism development.*

*Croatia has long been regarded as one of the most beautiful parts of Europe and more efforts will be made in environmental protection to boost "green businesses" such as tourism, pollution-free agriculture, etc. Biomonitoring, as a field sampling and analytical approach offers the potential for considerable time and cost savings compared to conventional monitoring and measurement procedures and we suggest to use biomonitoring as a strong and efficient tool, not only to control air quality but also to use results in promoting Croatian tourism.*

---

<sup>1</sup> Zdravko Špirić, INA-Naftaplin, ZAGREB

## EKOLOŠKI INDIKATORI

Praćenje stanja okoliša (ekoloških indikatora) neizostavni je uvjet za nadzor i upravljanje okolišem, ali i za donošenje provedivih odluka i u hrvatskom gospodarstvu. Na ljestvici prioriteta i za ljudsko zdravlje najznačajniji su indikatori koji se odnose na kakvoću zraka i pitke vode.<sup>1</sup>

Radi sigurnosti i zaštite zdravlja zaposlenika i stanovništva u i oko proizvodnih postrojenja, kao i radi osiguranja održivoga i okolišu prihvatljivog razvoja u naftnom gospodarstvu, stručnjaci INA-Naftaplina zajedno sa domaćim i stranim znanstvenicima u okviru programa monitoringa i ocjene stanja okoliša na proizvodnom plinskom polju Molve provode mjerenja koncentracija onečišćujućih tvari u zraku.<sup>2</sup>

Potaknuti nastojanjima za smanjenjem troškova monitoringa uz zadržavanje visoke razine pouzdanosti rezultata mjerenja, u suradnji sa znanstvenicima Instituta Jozef Stefan iz Ljubljane, već pet godina u INA-Naftaplinu se radi na razvoju i primjeni novog koncepta u praćenju stanja okoliša. Ideja se temelji na principima uporabe bioloških indikatora, tj. bio-monitoringa lišajevima u cilju mjerenju onečišćenja zraka tijekom provedbe brojnih i vrlo složenih aktivnosti u naftnom rudarstvu.<sup>3</sup>

## BIO-MONITORING

Lišajevi, za razliku od ostalih biljaka, reagiraju na neznatne, jedva primjetne promjene kakvoće zraka. O tim značajkama lišajeva govore lihenolozi u raznim ekološkim i biološkim djelima.<sup>4,5</sup> Lišajevi su odavna bili predmetom izučavanja i hrvatskih znanstvenika. Još 1953. dr. Fran Kušan u predgovoru svoje knjige ističe da «danas već možemo uvrstiti naše prostore među zemlje koje su u lihenološkom pogledu vrlo dobro poznate».<sup>6</sup> To se može zaključiti po obilju lihenoloških radova, koji se odnose na naše krajeve, kao i po velikom broju lišajskih oblika.<sup>7,8</sup> U svijetu ima oko 18000, a na području Republike Hrvatske poznato je 925 vrsta lišajeva, od čega su 82 endemske.<sup>9</sup>

Lišajevi imaju neke značajke koje ih čine pogodnim i izuzetno osjetljivim bioindikatorima onečišćenja/zagađenja zraka. Morfologija lišajeva se ne mijenja sa vremenskim sezonama, pa se jednolika bioakumulacija onečišćenja odvija tijekom cijele godine.<sup>10</sup> Uz to, lišajevi jako dugo žive, iako su određene vrste ranjive, pa uspijevaju isključivo u vrlo čistim sredinama. Ukoliko lišajevi nestanu sa nekog prostora, to može biti ozbiljno upozorenje o zabrinjavajućem trendu narušavanja kakvoće zraka. Postoji veliki broj objavljenih znanstvenih radova u kojima je dokazana izravna povezanost između nestanka zajednice lišajeva sa nekog prostora i onečišćenja zraka.<sup>11,12</sup>

U novije vrijeme, razvojem analitičkih mjernih tehnika, utvrđeno je da lišajevi mogu pružiti brojne informacije o zagađivačima koji su prisutni u okolišu jer ih vrlo brzo apsorbiraju i trajno akumuliraju. Stoga koncentracija onečišćujućih tvari u lišajevima ovisi o njihovoj koncentraciji u atmosferi, vremenskim uvjetima, starosti lišajeva i

njihovoj fiziologiji. Uporabom lišajeva kao bioindikatora, moguće je identificirati i kvantificirati gotovo sve onečišćujuće tvari koje je inače vrlo teško pouzdano kontrolirati: radi toga što su prisutni u izuzetno niskim koncentracijama, ili zato što ih je teško pouzdano izmjeriti drugim analitičkim tehnikama.

Metali, posebice teški metali, zbog svojih značajki i velike štetnosti po ljudsko zdravlje i okoliš, predstavljaju posebno područje interesa znanstvenika i javnosti. Povećana osjetljivost pojedinih zajednica lišajeva za neke metale, kao i trajna bioakumulacija povišenih koncentracija toksičnih metala razlikuju se između pojedinih vrsta lišajeva.<sup>13,14</sup> Tako je utvrđeno da se Epifitski lišajevi mogu vrlo uspješno koristiti kao bio-indikatori koncentracija žive u zraku.<sup>15-18</sup> O tome postoje i brojni rezultati istraživanja na području rudnika žive u Idriji.<sup>19</sup> Lišajevi su vrlo dobri akceptori žive, te stoga koncentracija žive u lišajevima predstavlja prosjek onečišćenja nekog prostora kroz duže vremensko razdoblje<sup>20</sup>, što pomaže u razumijevanju i predviđanju utjecaja žive na ekosustave.

## TURIZAM

Od turizma se očekuje da uskoro postane najsnažniji uslužni sektor u EU. Područje Mediterana najveće je svjetsko turističko odredište koje godišnje ostvaruje više od 30 % svjetskih prihoda od turizma (npr. 1999. 131,8 milijardi dolara). Očekuje se da broj turista u zemljama Mediterana poraste sa 260 milijuna u 1990. na 440 do 655 milijuna u 2025.<sup>21</sup> No isto tako, činjenica je da se u EU u turizmu za prijevoz putnika troši oko 50% energije, a oko 70% avionskog prijevoza odnosi se upravo na turistička putovanja. Zračni prijevoz je najbrže rastući izvor emisije stakleničkih plinova koji povećavaju rizik globalnog zatopljenja. Od 594 milijuna međunarodnih putnika u 1996, predviđa se da će taj broj u 2010. godini doseći 1,018 milijuna.<sup>22</sup> Uz to, svake godine 10 milijardi tona industrijskog i urbanog otpada završava samo u Mediteranu. Stoga, zabrinutost za okoliš povezana sa turizmom nije niti bezrazložna niti prenapuhana.

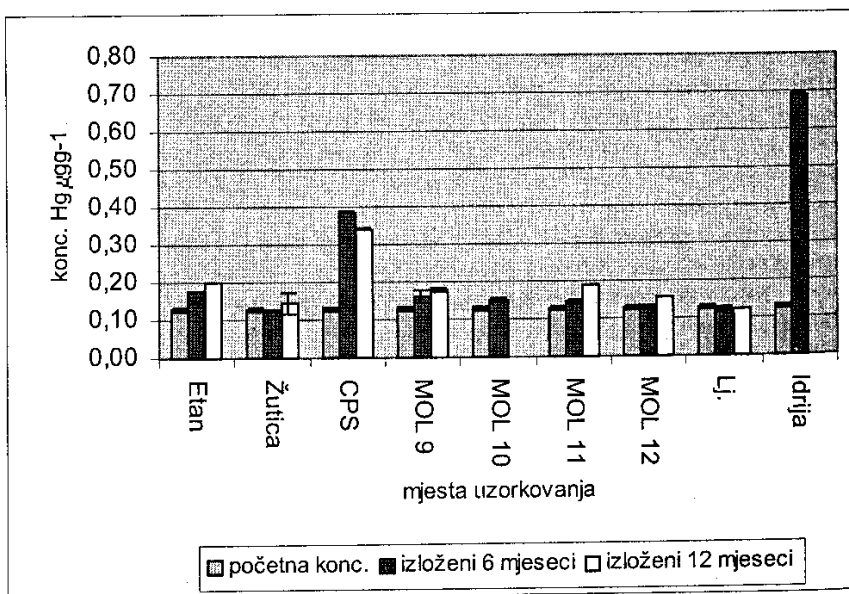
Dakako da je za uspješan razvoj turizma važno brinuti se za zaštitu, očuvanje ali i unaprjeđenje okoliša. Velika Britanija bila je prva od europskih zemalja koja je okupila grupu eksperata za proučavanje problema turizma u odnosu na okoliš.<sup>23</sup> Taj su primjer slijedile i druge zemlje, a kasnije je Europska unija izradila cijeli niz dokumenata i smjernica za održivi turizam.<sup>24,25</sup> I u Hrvatskoj postoji veliki interes i potreba proučavanja turizma i okoliša. Međunarodna konferencija Eko-turizam i održivi razvoj turizma – Mogućnosti i perspektive, kojeg su na Plitvičkim jezerima krajem 2000. priredili Ministarstvo zaštite okoliša u suradnji sa Ministarstvom turizma Republike Hrvatske, organizirana je ponajprije radi iznalaženja odgovora na pitanja kako potaknuti razvoj eko-turizma i srodnih vrsta turizma na načelima održivog razvitka. Očekuje se da i ova konferencija posluži kao poticaj sustavnijem proučavanju odnosa turizma i svih sastavnica okoliša, posebice zraka. Jer, postalo je jasno - one zemlje koje žele biti turistički atraktivne i uspješne moraju na prvo mjesto staviti očuvanje okoliša i zaštitu svojih prirodnih bogatstava.

Iznimne i raznovrsne prirodne ljepote, i posebno visoka razina očuvanosti okoliša, doista su važne pretpostavke razvojnih mogućnosti hrvatskog turizma.<sup>26</sup> No, u uvjetima vrlo snažne konkurencije i «borbe» za svakog turista, usprkos neupitnim i brojnim ekološkim prednostima, od Hrvatske se očekuje da štiti prirodne vrijednosti i okoliš, ali da istovremeno i traži, naglašava i nudi nove dokaze svoje ekološke vrijednosti.

Pretpostavku da su voda i zrak u Hrvatskoj još uvijek izuzetno čisti u usporedbi sa drugim dijelovima Europe i svijeta trebalo bi znanstvenim mjerenjima i potvrditi, te koristiti kao snažne i učinkovite marketinške argumente za promidžbu Hrvatske kao ekološki prihvatljive i poželjne turističke destinacije.

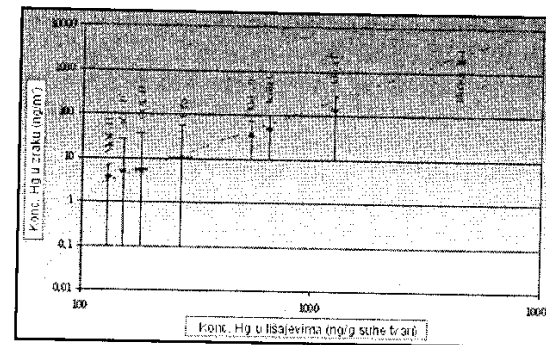
## REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

Dosadašnja istraživanja u razvoju i primjeni bio-monitoringa lišajevima u hrvatskoj naftnoj industriji potvrdila su da je to vrlo osjetljiva i pouzdana tehnika, kojom uz osiguranje velikog broja informacija važnih za upravljanje okolišem istovremeno štedimo vrijeme i novac. Primjenom bio-monitoringa identificirani su izvori opasnosti i rizici od žive vezani uz rad specifičnog tehnološkog procesa, Slika 1., a troškovi mjerenja onečišćenja zraka živom smanjeni su za više od 70%. Time se na najbolji način potvrđuje opravdanost poticanja razvoja i primjene novih tehnologija.<sup>27</sup>



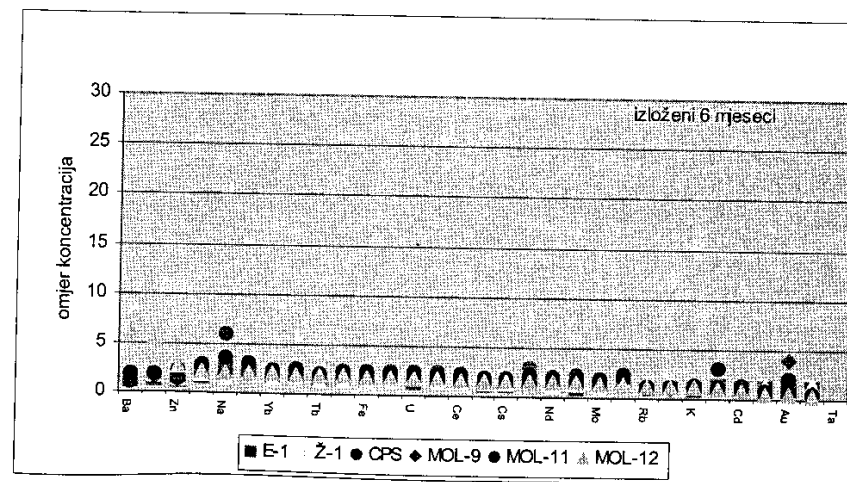
Slika 1. Koncentracija žive u transplatiranim lišajevima *Hypogymnia physodes* u okolici proizvodnih postrojenja u Hrvatskoj i dvije referentne lokacije u Sloveniji<sup>3</sup>

Bio-monitoring je moguće provoditi na dva načina: uzorkovanjem lišajeva koji su izrasli i razvili se na istraživanom prostoru i «presadivanjem» lišajeva iz dokazano čistog okoliša u istraživani prostor.<sup>28</sup> Utvrđena je izvanredna korelacija u rezultatima mjerenja žive pomoću analitičkog instrumenta koji se temelji na principima atomske fluorescencije i rezultata ostvarenih bio-monitoringom (određivanje ukupne žive CV AAS), Slika 2.



Slika 2. Korelacija između koncentracija žive u zraku i transplatiranim lišajevima *Hypogymnia physodes* na Molvama i Idriji nakon 6 mjeseci<sup>3</sup>

Pored toga, rezultati su potvrđeni višestrukim zajedničkim usporednim mjerenjima sa drugim institucijama i ustanovama. Istraživana su i druga onečišćenja u zraku, a pri tom su uzorci lišajeva analizirani neutronsom aktivacijskom analizom, Slika 3.



Slika 3. Omjer koncentracija elemenata prema početnoj koncentraciji u transplatiranim lišajevima nakon izlaganja od 6 mjeseci<sup>3</sup>

Bio-monitoring je INA-Naftaplinu potreban radi pravilne ocjene stanja i ugroženosti okoliša oko proizvodnih postrojenja, kao i radi donošenja tehnoloških odluka u području zaštite okoliša.

Imajući na umu ne samo veliki gospodarski značaj naftnog gospodarstva, već i potrebu prijenosa znanja i obvezu pravodobnog informiranja šire društvene zajednice, želja je rezultate, znanje i iskustvo stečeno višegodišnjim radom na postrojenjima INA-Naftaplina učiniti dostupnim i iskoristivim.

Kako je upravo turizam, po vjerovanju i očekivanjima mnogih, jedna od najpropulzivnijih i najperspektivnijih gospodarskih aktivnosti u Hrvatskoj, postoji potreba i mogućnost zajedničkog rada naftnog i turističkog sektora u traženju učinkovitih odgovora za brojne izazove zaštite okoliša. Vjerujemo da bio-monitoring, uz druge tehnike, u tome može odigrati ključnu ulogu, jer dosadašnja mjerenja koncentracije  $\text{SO}_2$ , dima i  $\text{NO}_2$  u Hrvatskoj pokazuju da su onečišćenja navedenim onečišćujućim tvarima izvan naselja mala, pa je i pri pojavi najvećih dnevnih koncentracija onečišćenje manje od vrijednosti koje se smatraju štetnima za vegetaciju.<sup>29</sup> Takvo okruženje, tj. kakvoća zraka, tla i voda stvara preduvjete za još snažniji razvoj turizma (zdravstveni, omladinski, sportsko-rekreacijski, seoski, kongresni), ali i nužno nameće potrebu poticanja ekološke proizvodnje poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda.<sup>30</sup> Zdrava hrana, jednako kao i kulturne, prirodne i ekološke vrijednosti trebaju postati važna okosnica snažnog razvoja turizma u Hrvatskoj.

Ovakva su istraživanja imperativ za Hrvatsku, jer na taj način osiguravamo mjerljive i usporedive informacije o kakvoći zraka, čime dodatno jačamo konkurentnost hrvatskog turizma, a rezultati neovisnih multidisciplinarnih istraživanja su višestruko iskoristivi (turizam, poljoprivreda, zdravstvo, industrija, promet) čime smanjujemo troškove praćenja stanja okoliša. Za njihovu provedbu treba tražiti uključivanje, podršku i pomoć svih pojedinaca, institucija i ustanova: od znanstvenih, bankarsko-financijskih, nevladinih udruga (poput Hrvatskog autokluba, Hrvatskog crvenog križa, Zelene akcije i dr.) pa do novinara. Pri tome, posebice su važni oni koji znaju, mogu i žele artikulirati mogućnosti, potrebe i očekivanja mladih. U prvome redu to je Hrvatski ferijalni i hostelski savez (HFHS), kojemu je jedna od primarnih zadaća organizirano korištenje slobodnog vremena mladih; promicanje hrvatske kulturne i prirodne baštine, turističke kulture i mobilnost mladih; upoznavanje svijeta kroz razvijanje svih oblika omladinskog turizma i turizma uopće. HFHS je član International Youth Hostel Federation (IYHF - koji je prepoznat i priznat od UNESCO), u okviru kojega radi na kreiranju i provedbi edukativnih turističkih sadržaja, ali i poticanju mladih u razvijanju održivoga i okolišu prihvatljivog turizma (<http://www.iyhf.org>). Oni su promotori eko-turizma, te educiraju i pozivaju mlade na stvaranje novog tipa turizma koji kao imperativ ima zaštitu prirode. Svake godine više od 4 milijuna ljudi putuje svijetom boraveći u objektima IYHF, doprinoseći sa oko 1,4 milijarde dolara ukupnoj svjetskoj zaradi u turizmu.

Turistički radnici, kao i znanstvena zajednica u Hrvatskoj ne trebaju se bojati i izbjegavati takva istraživanja. Dapače, upravo mi moramo inzistirati na uspostavljanju usporednih multidisciplinarnih istraživanja i objavljivanju dobivenih rezultata.

## ZAKLJUČAK

Razvojne mogućnosti hrvatskog turizma su velike. Zbog toga, očuvanje i unaprijeđenje okoliša jedan je od najznačajnijih prioriteta Hrvatske. Bio-monitoringom je moguće osigurati veliki broj pouzdanih rezultata (ekoloških indikatora) uz relativno niske troškove, pa je potrebno razmotriti mogućnost i opravdanost primjene bio-monitoringa kao važne poluge razvoja turizma u Hrvatskoj.

No, kako i turizam može imati negativne posljedice po okoliš, osjeća se potreba uvođenja jeftinog i pouzdanog postupka za utvrđivanje doprinosa turizma onečišćenju okoliša, naročito zraka na nekom prostoru. Bio-monitoring i u ovome segmentu pruža mogućnost sustavnog praćenja i karakterizacije pritisaka turizma na okoliš. Lišajevi će pri tome poslužiti kao vrlo osjetljivi ekološki bioindikator, a bio-monitoring kao pouzdan i troškovno prihvatljiv metar za ocjenu stanja i trendova kakvoće zraka.

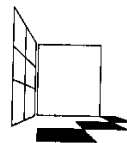
### Zahvala:

Zahvaljujem dr. Mileni Horvat, Institut Jozef Stefan, Ljubljana, Slovenija, te dr. Ivanu Martiniću, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja, na pomoći pri izradi ovoga rada.

### LITERATURA

1. UNDP, Indicators of sustainable industrial development and eco-technological optimization, International Centre for Sustainable development, 1-3 April 2001, Ljubljana, Slovenia
2. Špirić Z. and Stockwell P.B.: Ambient Air Mercury measurements during Natural Gas Production, American Environmental Laboratory Vol. 10, No. 5., (1998) 16-20
3. Horvat M., Jeran Z., Špirić Z., Jačimović R., Miklavčič V.: Mercury and other elements in lichens at INA-Naftaplin gas treatment plant, Molve, Croatia, Journal of Environmental Monitoring, 2000, volume 2, issue 2, 139-144.
4. Tobler F., (1925) Biologie der Flechten, Berlin
5. Vareschi V., (1936) Die Epiphytenvegetation von Zurcuh: Epixylenstudien II. Ber. Geobot. Inst. Rubel, Zurcuh
6. Kušan F. (1953) Prodomus flore lišaja Jugoslavije, IAZU, Zagreb
7. Kušan F.: Predradnje za floru lišajeva Hrvatske, I izvještaj, Acta Bot. Inst. Botan. Univ. Zagreb, 1928, 3, p. 1-40
8. Barbalić Lj.: Raspored epifitskih lišaja na području grada Zagreba, Higijena, God. V (1953) br.1-6
9. An Overview of the State of Biological and Landscape Diversity of Croatia with the Protection Strategy and Action Plans, Ministry of Environmental Protection and Physical Planning, Zagreb, December 2000
10. Seaward, M.R.D. 1987. Effects of quantitative and qualitative changes in air pollution on the ecological and geographical performance of lichens. In: Hutchinson, T. C. and K. M. Meema (eds.), Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems. 133: NATO ASI Series, Vol. G16. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.

11. Hale, M.E. 1981. Lichens as bioindicators and Monitors of Air Pollution in the Flat Tops Wilderness Area, Colorado. Final Report: USFS Contract No. ON RFP R2-81-SP35.
12. Galun, M., and Ronen R.: 1988. Interactions of lichens and pollutants. pp. 55-72 In: Galun, M (ed.), CRC Handbook of Lichenology Vol III. CRC Press, Inc., Boca Raton.
13. DeSloover, J., and LeBlanc F.: 1968. Mapping of atmospheric pollution on the basis of lichen sensitivity. *Proc. Symp. Recent Adv. Trop. Ecol.* 1968: 42-56.
14. Tyler, G. 1989. Uptake, retention and toxicity of heavy metals in lichens. A brief review. *Water, Air, and Soil Pollution* 47: 321-333.
15. Puckett K.J.: Bryophytes and Lichens as monitors of metal deposition, *Bibliotheca Lichenologica* 30: 231-267, 1988.
16. Lodenius, M., and Laaksovirta K.: 1979. Mercury content of *Hypogymnia physodes* and pine needles affected by a chlor-alkali works at Kuusankoski, SE Finland. *Annales Botanici Fennici* 16: 7-10.
17. Steinnes, E., and Krog H.: 1977. Mercury, arsenic and Selenium fallout from an industrial complex studied by means of lichen transplants. *Oikos* 23: 160-164.
18. Blum, O.B., and Tjutjunnik Y.G.: 1992. Quantitative biogeochemical monitoring of air pollution in urban areas by heavy metals: a new approach and new methods. The Second International Lichenological Symposium, IAL2, Hemmeslov, Bastad, Sweden.
19. Lupšina V., Horvat M., Jeran Z. and Stegnar P.: Investigation of mercury speciation in lichens, *Analyst*, vol. 117, 673-675, 1992.
20. Horvat M., Jeran Z., Jačimović R., Prosenc A. and Špirić Z.: Bio-monitoring of mercury and other elements using lichens, 5-th International Conference Mercury as a global Pollutant, Rio de Janeiro May 23-27, 1999,
21. Action Plan for Sustainable Tourism in the Mediterranean, <http://www.eco-tour.org>
22. Tourism Industry Served Climate Change Warning - <http://ens-news.com/ens/>
23. UK Task force on Tourism and the Environment, London 1991.
24. ETB/CC/EDC etc Tourism in National Parks – A guide to Good Practice, London 1992.,
25. FNNPE - Sustainable tourism in Europe's Nature and National Parks, Grafenau, 1993.
26. Špirić Z.: Eko-turizam i bio-monitoring, *Turizam*, Vol. 48.- Br. 4 (2000) 447-452.
27. Špirić Z. and Horvat M.: Bio-monitoring in the Petroleum industry, 7<sup>th</sup> International Petroleum Environmental Conference, Albuquerque, NM, SAD, November 7-10, 2000.
28. Ferry, B.W., and Coppins B.J.: 1979. Lichen transplant experiments and air pollution studies. *Lichenologist* 11(1):63-73.
29. Izvješće o stanju okoliša u Republici Hrvatskoj, Zagreb, DUZPO 1998.
30. Kotnik J., Horvat M., Špirić Z., Jeran Z., Jačimović R., Fajon V.: Heavy metals in soil on the Croatian Podravina natural gas fields, IX Congres of Croatian society of soil science: Land management and soil protection for future generations, Brijuni, July 3-7, 2001.



## TREĆI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP ZAŠTITA ZRAKA '01

Šibenik, 26.-29. rujan 2001.

Vadić, V.<sup>1</sup>, Hršak, J.<sup>1</sup>, Kalinić, N.<sup>1</sup>, Mihelčić, V.<sup>2</sup>, Lambaša-Belak, Ž.<sup>3</sup>

### Kategorizacija zraka u Nacionalnom parku Kornati

**Sažetak:** Tijekom 1999. i 2000. godine na otoku Žakanj, u Nacionalnom parku Kornati određivana je ukupna taložna tvar i analizirani su njeni sastojci. U mjesečnim uzorcima ukupne taložne tvari određeni su spektrometrijom atomske apsorpcije metali Pb, Cd i Tl. Dobiveni rezultati ukupne taložne tvari i metala Pb, Cd i Tl u ukupnoj taložnoj tvari uspoređeni su s graničnim vrijednostima kakvoće zraka prema Zakonu o zaštiti zraka i Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, te je provedena kategorizacija okolnog zraka. Količine promatranih onečišćenja tijekom 1999. i 2000. godine bile su niske, a okolni zrak je s obzirom na sve parametre bio u I. kategoriji kakvoće.

### Categorization of National Park Kornati According to Air Quality

**Summary:** During 1999 and 2000 on island Žakanj in Natinal Park Kornati the surveillance of deposited matter and their content was established. In monthly samples of deposited matter metals Pb, Cd and Tl were determined by AAS. The results of two-year measuring period were compared with the limit values according to the Law on air quality protection in Croatia and the Ordinance on the recommended and limit values. The obtained data show that the amounts of measured pollutants are very low and the ambient air is of very good quality on the 1<sup>st</sup> category level.

### UVOD

Definicija nacionalnog parka, usvojena na zasjedanju Međunarodne unije za zaštitu prirode, prirodnih izvora (New Delhi, 1969.) određuje park kao relativno veliko područje (najmanje 2000 ha). To područje čini jedan ili više ekosistema, uglavnom neznatno ili nikako izmijenjeno eksploatacijom i ljudskim naseljima, gdje su biljne i životinjske vrste, geomorfološki oblici i specifičnosti osobito zanimljivi u

1 Vladimira Vadić, Janko Hršak, Nataša Kalinić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada

2 Vladislav Mihelčić, Nacionalni park Kornati

3 Živana Lambaša-Belak, Županija Šibensko-kninska, Županijski ured za prostorno uređenje, graditeljstvo, stanovanje i zaštitu okoliša

znanstvenom, odgojnom i rekreativnom smislu, ili na kojem postoje prirodni predjeli velike estetske vrijednosti. To su također područja kojima najviši nadležni državni organi tako upravljaju da su poduzete mjere za sprječavanje ili ograničavanje naseljavanja i eksploatacije na cijelom području kako bi se očuvale ekološke, geomorfološke i estetske karakteristike. Posjećivanje takvih područja može biti samo pod stanovitim uvjetima, i to u rekreativne, odgojne i kulturne svrhe.

Svjetski kongres o nacionalnim parkovima i drugim zaštićenim područjima, Caracas 1992. godine, u određenoj mjeri izmijenio je dotadašnju definiciju, te je sada definira kao zaštićeno područje usmjereno uglavnom zaštiti ekosustava i rekreaciji.

Nacionalni park je prirodno kopneno ili morsko područje namijenjeno zaštiti ekološke cjelovitosti jednog ili više ekosustava za sadašnje i buduće generacije, isključenju iskorištavanja ili zaposjedanja prostora koje je suprotno svrhama kojima je područje namijenjeno i da posjetiteljima pruži mogućnost za duhovne, znanstvene, naobrazbene, rekreacijske djelatnosti koje moraju biti prihvatljive sa zaštitarskog i kulturnog stanovišta.

Donošenjem Zakona o Nacionalnom parku Kornati (1) Kornatsko otočje se proglašava Nacionalnim parkom, a Zakonom o izmjenama zakona o Nacionalnom parku Kornati (2) utvrđena veličina parka iznosila je cca 224 km<sup>2</sup>.

Nova granica Nacionalnog parka određena je Zakonom o izmjeni zakona o Nacionalnom parku Kornati (3).

Granica Nacionalnog parka Kornati počinje od točke koja je udaljena jednu morsku milju prema jugozapadu od otočića Purare, odakle skreće prema jugoistoku, obuhvaćajući otočne skupine Puh i Samograd na udaljenosti od 500 m, dalje ide prema sjeverozapadu, na istoj udaljenosti od obalnih crta, obuhvaćajući otoke Mrtovnjak, Velu i Malu Smokvicu, Kornat, Malu i Velu Svršatu, te sredinom prolaza Vela Proversa, obuhvaćajući otok Donju Abu sredinom prolaza između Donje Abe i rta Vidilica na Dugom otoku, dalje skreće prema jugoistoku sredinom prolaza između Male Sestrice i Malog Obručana, idući u istom pravcu do udaljenosti jedne morske milje od otočića Mali Obručan, odakle skreće prema jugoistoku na istoj udaljenosti od vanjskog otočnog niza prema početnoj točki kod otočića Purare.

Kornati su jedinstvena i najrazvedenija otočna skupina ne samo kod nas, nego i na cijelom Sredozemlju. Na površini od 217,00 km<sup>2</sup> nalazi se 140 otoka i otočića, s ukupnom površinom od 48,15 km<sup>2</sup>, dok je površina mora 168,85 km<sup>2</sup>.

Krajolici i panorama koje prolaze iz ove razvedenosti, specifični su i neponovljivi. Svi otoci svrstani su uglavnom u četiri otočna niza, izrazito dinarskog smjera pružanja (sjeverozapad-jugoistok), a ime su dobili po najvećem otoku, Kornatu, koji je ujedno središnja okosnica cijelog arhipelaga.

Kornati su zanimljivi i po tome što predstavljaju najveću površinu na našoj obali bez stalne naseljenosti i ujedno najveću površinu povremene, odnosno sezonske naseljenosti. Na otocima je izgrađeno oko 300 kuća koje koriste vlasnici posjeda. Iako Kornati predstavljaju isključivo turističko-rekreacijsko područje, na kojem se ne očekuje onečišćenje zraka, 1998. godine započeto je s njegovim praćenjem.

U ovom radu prikazane su količine ukupne taložne tvari i metala Pb, Cd i Tl u ukupnoj taložnoj tvari izmjerenih tijekom 1999. i 2000. godine na otoku Žakanj. Dobiveni rezultati uspoređeni su s graničnim vrijednostima kakvoće zraka prema Zakonu o zaštiti zraka (4) i Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (5) te je provedena kategorizacija okolnog zraka.

## UZORAK I METODE

U lipnju 1998. godine započelo se s određivanjem ukupne taložne tvari na otoku Žakanj u nacionalnom parku Kornati. Mjerenja se provode i sada, a u ovom radu obrađeni su dvogodišnji podaci mjerenja za 1999. i 2000. godinu. Atmosferska taložna tvar sakupljena je uređajem po Bergenhoffu (6). Ukupna taložna tvar određena je tako da je kišnica isparena, a ostatak je određen gravimetrijski (7). U uzorcima ukupne taložne tvari određeni su spektrometrijom atomske apsorpcije metali Pb, Cd i Tl.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U tablici 1 prikazani su sumarni podaci količine ukupne taložne tvari tijekom 1999. i 2000. godine na mjernoj postaji na otoku Žakanj.

TABLICA 1. Sumarni podaci i ocjena količine ukupne taložne tvari [mg/(m<sup>2</sup>d)] tijekom 1999. i 2000. godine na mjernoj postaji Žakanj

| Godina | N  | C  | C <sub>M</sub> | C<br>veće od<br>PV<br>(200) | C<br>veće od<br>GV<br>(350) | Broj mjeseci<br>sa C veće<br>od GV za<br>1 mjesec<br>(650) |
|--------|----|----|----------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1999.  | 12 | 98 | 174            |                             |                             |                                                            |
| 2000.  | 12 | 78 | 121            |                             |                             |                                                            |

U tablici 2 prikazani su sumarni podaci količine olova, u tablici 3 kadmija, a u tablici 4 talija u ukupnoj taložnoj tvari za isto vremensko razdoblje na istoj mjernoj postaji.

TABLICA 2. Sumarni podaci i ocjena količine clova u ukupnoj taložnoj tvari [μg/(m<sup>2</sup>d)] tijekom 1999. i 2000. godine na mjernoj postaji Žakanj

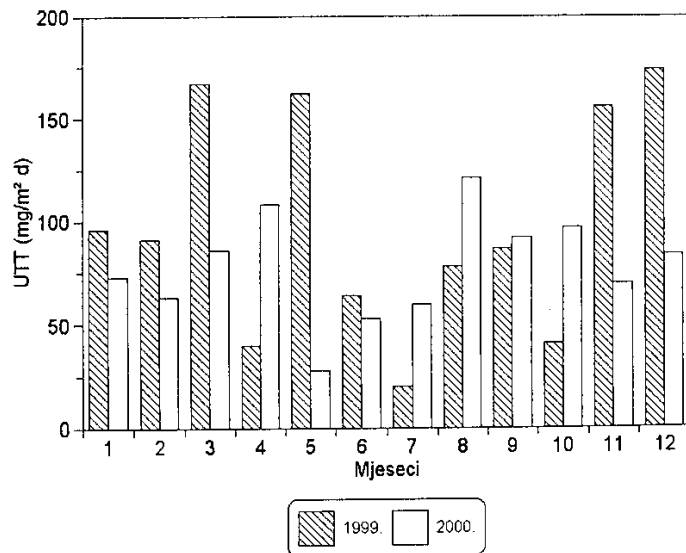
| Godina | N  | C   | C <sub>M</sub> | C<br>veće od<br>PV<br>(100) | C<br>veće od<br>GV<br>(250) |
|--------|----|-----|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1999.  | 12 | 5,2 | 12,5           |                             |                             |
| 2000.  | 12 | 6,2 | 13,5           |                             |                             |

TABLICA 3. Sumarni podaci i ocjena količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari [ $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$ ] tijekom 1999. i 2000. godine na mjernoj postaji Žakanj

| Godina | N  | C    | C <sub>M</sub> | C<br>veće od<br>PV<br>(100) | C<br>veće od<br>GV<br>(250) |
|--------|----|------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1999.  | 12 | 0,58 | 1,45           |                             |                             |
| 2000.  | 12 | 0,39 | 1,01           |                             |                             |

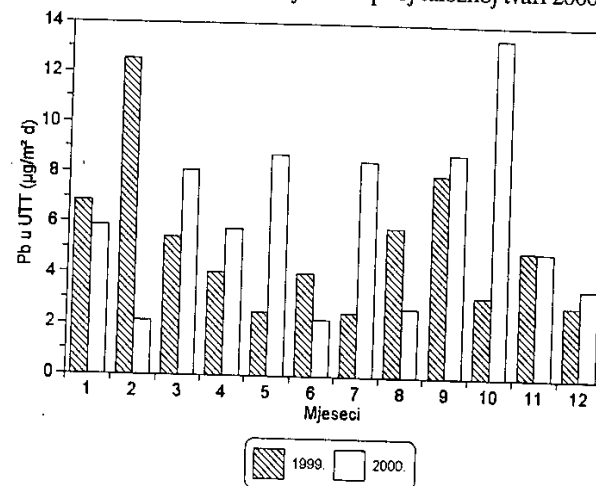
TABLICA 4. Sumarni podaci i ocjena količine talija u ukupnoj taložnoj tvari [ $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$ ] tijekom 1999. i 2000. godine na mjernoj postaji Žakanj

| Godina | N  | C    | C <sub>M</sub> | C<br>veće od<br>PV<br>(100) | C<br>veće od<br>GV<br>(250) |
|--------|----|------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1999.  | 12 | 1,16 | 2,71           |                             |                             |
| 2000.  | 12 | 1,21 | 2,80           |                             |                             |

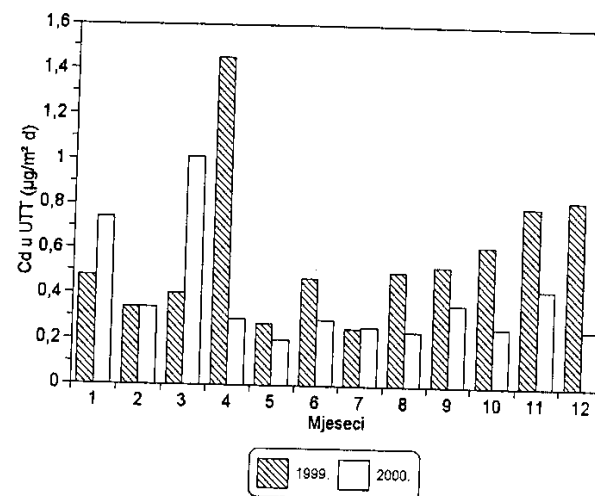


Slika 1 - Kretanje srednjih mjesečnih količina ukupne taložne tvari tijekom 1999. i 2000. godine na mjernoj postaji Žakanj

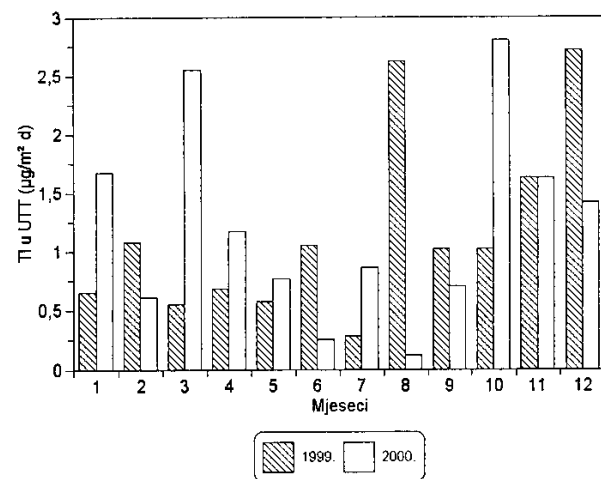
Na slici 1 prikazano je kretanje srednjih mjesečnih količina ukupne taložne tvari tijekom 1999. i 2000. godine, na slici 2 isto za olovo, na slici 3 za kadmij, a na slici 4 za talij. Dobiveni rezultati pokazuju da su količine promatranih onečišćenja na Kornatima relativno niske. Srednje godišnje količine ukupne taložne tvari i kadmija u ukupnoj taložnoj tvari bile su više 1999. godine, a olova i talija u ukupnoj taložnoj tvari 2000. godini.



Slika 2 - Kretanje srednjih mjesečnih količina olova u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 1999. i 2000. godine na mjernoj postaji Žakanj



Slika 3 - Kretanje srednjih mjesečnih količina kadmija u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 1999. i 2000. godine na mjernoj postaji Žakanj



Slika 4 - Kretanje srednjih mjesečnih količina talija u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 1999. i 2000. godine na mjernoj postaji Žakanj

Iz slika 1-4 vidljivo je da godišnji tijekovi ukupne taložne tvari i metala nemaju neke pravilnosti, da godišnji tijekovi pojedinih metala ne slijede tijek ukupne taložne tvari, a također da nema izražene nikakve značajnosti u količinama vezano za godišnje doba.

Ako se dobiveni rezultati usporede s PV i GV prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, vidi se da kod izmjerenih rezultata nije došlo do prelaska PV vrijednosti te da je okolni zrak s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnom taložnom tvari i metalima u njoj bio tijekom 1999. i 2000. godine I. kategorije (tablica 5).

TABLICA 5. Kategorizacija područja u okolici Žaknja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnom taložnom tvari i metalima u njoj tijekom 1999. i 2000. godine

| Godina | Kritični pokazatelj         | I kategorija<br>$C > PV$ | II kategorija<br>$PV < C < GV$ | III kategorija<br>$C > GV$ |
|--------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1999.  | Ukupna taložna tvar         | •                        |                                |                            |
|        | Pb u ukupnoj taložnoj tvari | •                        |                                |                            |
|        | Cd u ukupnoj taložnoj tvari | •                        |                                |                            |
|        | Tl u ukupnoj taložnoj tvari | •                        |                                |                            |
| 2000.  | Ukupna taložna tvar         | •                        |                                |                            |
|        | Pb u ukupnoj taložnoj tvari | •                        |                                |                            |
|        | Cd u ukupnoj taložnoj tvari | •                        |                                |                            |
|        | Tl u ukupnoj taložnoj tvari | •                        |                                |                            |

## ZAKLJUČCI

Dvogodišnji rezultati praćenja ukupne taložne tvari i metala Pb, Cd i Tl u ukupnoj taložnoj tvari pokazuju da su izmjerene količine na mjernoj postaji na otoku Žakanj na Kornatima niske, pa okolni zrak zadovoljava kriterije za rekreacijsko područje nacionalnog parka.

U proljeće 2001. godine započela su određivanja dušikova dioksida i ozona na istoj mjernoj postaji, a dobiveni rezultati dati će još bolju sliku o kakvoći zraka na Kornatima.

## LITERATURA

1. Zakon o Nacionalnom parku Kornati, Nar. novine br. 31/80.
2. Zakon o izmjenama zakona o Nacionalnom parku Kornati, Nar. novine br. 14/88.
3. Zakon o izmjenama zakona o Nacionalnom parku Kornati, Nar. novine br. 13/97.
4. Zakon o zaštiti zraka, Nar. novine br. 48/1995, str. 1452.
5. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Narodne novine br. 101/1996., str. 4198.
6. VDI Richtlinie 2119 Blatt 3, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft 8 (1972) 1-4.
7. Hršak, J.: Određivanje taložne tvari (sediment), Smjernica SDČVJ 201, Savez društava za čistoću vazduha Jugoslavije, 1987.